

## WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWO CZYNNNE HERBICYDOWYCH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM MCPA\*

EWA JAKUBIAK<sup>1</sup>, ADRIAN LUBOŃSKI<sup>1</sup>, MAGDALENA GAWLAK<sup>1</sup>, KATARZYNA MATERNA<sup>2</sup>,  
MICHAŁ NIEMCZAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań*  
<sup>2</sup>*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

**Synopsis.** Przedstawiono aktywność powierzchniową czterech herbicydowych cieczy jonowych zawierających anion MCPA. Omówiono efekty zwilżania opryskiwanych powierzchni papierków wodoczułych oraz porównano formy depozytów substancji czynnej na powierzchni liścia rzepaku ozimego. Herbicydowe ciecze jonowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi w porównaniu do herbicydów referencyjnych. Najniższymi wartościami napięcia powierzchniowego oraz kąta zwilżania cechowały się związki HILs 1 i HILs 2.

**Słowa kluczowe:** ciecze jonowe, MCPA, właściwości powierzchniowo czynne

### WSTĘP

Badania nad cieczami jonowymi rozwijają się bardzo dynamicznie. Są to organiczne związki chemiczne zawierające wiązanie jonowe składające się z kationu (kationów) organicznego i anionu (anionów) nieorganicznego lub organicznego o temperaturze topnienia poniżej 100°C [Pernak 2005]. Te wielofunkcyjne związki znalazły zastosowanie m. in. w ochronie drewna i tworzyw drzewnych [Fojutowski i in. 2005, Pernak i in. 2004, Zabielska-Matejuk i in. 2004], w przetwórstwie celulozy [Kordala-Markiewicz 2013], jako katalizatory [Janus i in. 2006], nośniki leków [Hough i in. 2007], deterenty pokarmowe [Nawrot i Klejdysz 2013, Pernak i in. 2012], a także jako środki ochrony roślin [Markiewicz i in. 2013, Praczyk i in. 2013, Walkiewicz i in. 2010]. Od kilku lat w dwóch ośrodkach badawczych, w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz Instytucie Ochrony Roślin - PIB w Poznaniu prowadzone są intensywne badania dotyczące właściwości herbicydowych cieczy jonowych [Giszter i in. 2013, Niemczak i in. 2015, Pernak i in. 2011, 2014, 2015a, 2015b, Praczyk i in. 2012]. Istotną cechą tych związków jest możliwość modyfikacji ich właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych. Ze względu na praktycznie niewyczerpywalne możliwości kombinacji kation – anion, można zaprojektować herbicydowe ciecze jonowe o pożądanych właściwościach, które mogą być alternatywą dla obecnie stosowanych form herbicydów. Właściwości fizykochemiczne i powierzchniowoczynne cieczy użytkowych to jedne z ważniejszych czynników wywierających wpływ na szereg procesów zachodzących podczas aplikacji herbicydów w efekcie decydujących o skuteczności działania tych środków [Praczyk i Skrzypczak 2004].

Postawiono hipotezę, że MCPA w postaci cieczy jonowych w zależności od rodzaju kationu może cechować się lepszymi właściwościami powierzchniowo-czynnymi niż stosowane obec-

<sup>1</sup> Adres do korespondencji – *Corresponding address*: e-mail: e.jakubiak@iorpib.poznan.pl

\* Badania sfinansowano z tematu statutowego HERB-03

nie formy tego herbicydu, co umożliwi zmniejszenie ilości substancji czynnych wprowadzanych do środowiska.

Celem badania było porównanie właściwości powierzchniowo czynnych różnych form MCPA.

## MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań, realizowanych w latach 2013–2015, były cztery herbicydowe cieczy jonowe (HILs—ang. *herbicidal ionic liquids*) zawierające anion 4-chloro-metylofenoksyoctanowy (MCPA). Charakterystykę tych związków przedstawiono w tabeli 1. Związki te były badane pod kątem działania na nasiona rzepaku ozimego [Polit i in. 2014]. Herbicydami porównawczymi były: sól sodowo-potasowa MCPA – 300 g·l<sup>-1</sup> oraz ester 2-etyloheksylowy MCPA – 600 g·l<sup>-1</sup>. Syntezy HILs wykonano w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [Polit i in. 2014]. Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych Politechniki Poznańskiej, gdzie określono właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych: pomiary napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania kropli. W Instytucie Ochrony Roślin oceniono efekty pokrycia opryskiwanych powierzchni cieczą użytkową oraz wykonano fotografie depozytów herbicydów po wyschnięciu kropli. Pomiar aktywności powierzchniowej roztworów (wielkość kropli 3 μl) wykonano za pomocą analizatora kształtu kropli DSA 100 (Krüss) z dokładnością ± 0,01 mN·m<sup>-1</sup> w temperaturze 25°C kontrolowanej przez termostat Fisherbrand FBH604. Napięcie powierzchniowe (γ, mN·m<sup>-1</sup>) wyznaczono przez analizę tego obrazu. Kąt zwilżania kropli określono za pomocą analizatora kształtu kropli DSA 100 (Krüss) na granicy faz ciecz-parafina. Badanie stopnia pokrycia opryskiwanych powierzchni przez ciecz użytkową zawierającą różne formy MCPA przeprowadzono w warunkach szklarniowych. Zabieg wykonano za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz typu Tee Jet XR 110/015 VP wytwarzający drobne krople. Wydatek cieczy użytkowej ustalono na poziomie 200 l·ha<sup>-1</sup>, przy ciśnieniu roboczym 0,2 MPa. Papierki wodoczułe (firmy Syngenta) o wymiarach 26 x 76 mm umieszczono na skonstruowanym w IOR-PIB modelu roślin. Analizy depozytu różnych form MCPA wykonano na liściach rzepaku ozimego. Herbicydy zastosowano w dawce 400 g s.c.·ha<sup>-1</sup>. Fragmenty świeżych liści (o wymiarach około 1 cm x 1 cm) pobrane ze środkowej części blaszki przymocowano dwustronną taśmą węglową na metalowym

Tabela 1. Charakterystyka testowanych cieczy jonowych

Table 1. Characteristic of tested ionic liquids

HILs	Ciecz jonowa/Ionic liquids	Masa molowa Molar mass	Kation/Anion Cation/Anion (%)	Wydajność Efficiency (%)
1	(4-chloro-2-metylofenoksy) octan didecyldimetyloamoniowy	526,24	62/38	96
2	(4-chloro-2-metylofenoksy) octan dicoco dimetyloamoniowy	643,57	69/31	98
3	(4-chloro-2-metylofenoksy) octan coco trimetyloamoniowy	445,83	52/45	99
4	(4-chloro-2-metylofenoksy) octan coco bis (2-hydroksyetylo) metyloamoniowy	531,61	62/38	93

stoliku, który umieszczono w komorze mikroskopu. Stolik z próbką schładzano (mrożono) do  $-20^{\circ}\text{C}$ . Próbki oglądano w warunkach niskiej próżni (50 Pa) przy użyciu detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Wszystkie zdjęcia wykonano w Instytucie Ochrony Roślin PIB wykorzystując Skaningowy Mikroskop Elektronowy S3000N firmy Hitachi.

## WYNIKI I DISKUSJA

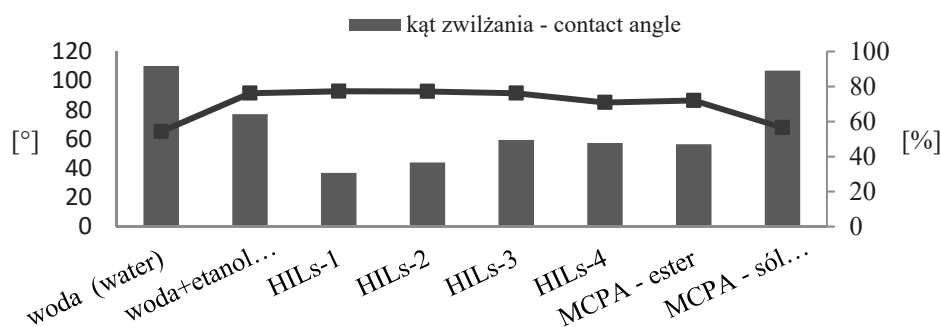
Na skuteczność działania herbicydów wpływa wiele wzajemnie współdziałających czynników decydujących o szeregu procesów zachodzących w czasie i po aplikacji tych środków i oddziałujących na skuteczność chwastobójczą. Zalicza się do nich m.in. właściwości fizykochemiczne i powierzchniowo czynne cieczy użytkowych, techniki wykonania zabiegu, uwarunkowania klimatyczne, a także budowę morfologiczną i fazę rozwojową roślin uprawnych i chwastów [Praczyk i Skrzypczak 2004, Woźnica 2008]. Obecność adiuwantów w cieczy użytkowej polepsza formowanie i charakter fizyczny depozytu powstającego w procesie wysychania kropli na powierzchni liści. Właściwie dobrane adiuwanty powodują równomierne rozprzestrzenienie substancji czynnej w tworzonych osadach, ułatwiają jej rozpuszczenie, zabezpieczają przed krystalizacją, powodują jej dobry kontakt z powierzchnią kutikuli oraz wydłużają czas wysychania kropeł. Wymienione czynniki powodują większą i szybszą absorpcję herbicydów, a zarazem efektywniejsze działanie chwastobójcze [Matysiak 1995, Woźnica 2008].

W badaniach wykazano, iż ciecze jonowe obniżyły wartości napięcia powierzchniowego do poziomu  $26,8\text{--}32,5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (tabela 2). Najlepszy efekt uzyskano po zastosowaniu HILs 1 i HILs 2, posiadających dłuższe łańcuchy alkilowe, co ma potwierdzenie w literaturze [Marcinkowska i in. 2013, Zhu i in. 2015]. Dla wszystkich roztworów zawierających ciecze jonowe uzyskano wartości niższe w porównaniu do soli MCPA. Napięcie powierzchniowe roztworu estru 2-etyloheksyloвого MCPA było zbliżone do wartości uzyskanych dla roztworów cieczy jonowych. Obniżenie wartości napięcia powierzchniowego wpływa na zwiększenie retencji oraz ułatwia absorpcję herbicydu do komórek. Według Taylor'a i in. [2001], zmniejszenie dynamicz-

Tabela 2. Aktywność powierzchniowa różnych form MCPA  
Table 2. The surface activity of different form of MCPA

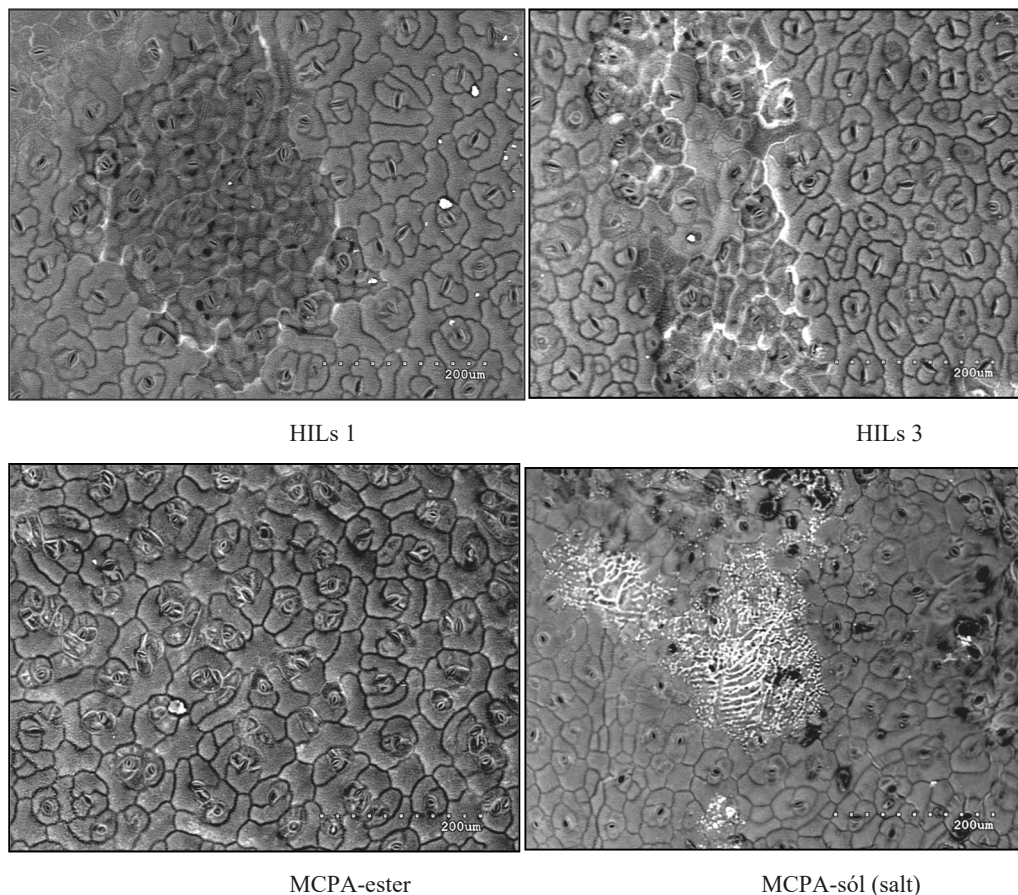
Obiekty Treatments	Napięcie powierzchniowe Surface tension ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Kąt zwilżania Contact angle ( $^{\circ}$ )
Kontrola (woda) Check (water)	72,6	110
Kontrola (woda + etanol) Check (water + ethanol)	40,9	77,1
HILs 1	26,8	36,8
HILs 2	28,0	43,9
HILs 3	33,2	57,3
HILs 4	32,5	66,5
MCPA-ester	29,3	56,4
MCPA-sól/MCPA-salt	71,1	106,9

nego napięcia powierzchniowego do około  $55 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  w czasie 1 ms umożliwia dobre zwilżanie opryskiwanych roślin. Obecność kationów o właściwościach powierzchniowo czynnych w herbicydowych cieczach jonowych zapewnia dobrą absorpcję substancji czynnej przez rośliny bez konieczności stosowania innych dodatków. W badaniach Zhu i in. [2015] dla wszystkich badanych herbicydowych cieczy jonowych z chlopyralidem w anionie uzyskano niższe wartości napięcia powierzchniowego w porównaniu do wody i herbicydu referencyjnego (Lontrel). W badaniach Praczyka i in. [2012] dla roztworów herbicydowych cieczy jonowych z 2,4-D uzyskano wartości napięcia powierzchniowego oscylujące w granicy  $27,7\text{--}30,4 \text{ Nm}\cdot\text{m}^{-1}$ , ponad dwukrotnie niższe w porównaniu do roztworu komercyjnego herbicydu (w formie soli). Podobne efekty można uzyskać stosując dodatek odpowiedniego surfaktanta do cieczy użytkowej [Borgeron i in. 1998, Field i in. 1995, Rogiers 1995, Woźnica 2008]. Większość stosowanych w ochronie roślin surfaktantów obniża napięcie do  $30\text{--}40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , a surfaktanty organosilikonowe – nawet do poziomu  $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  [Knoche 1994]. Wraz ze spadkiem napięcia dynamicznego ulega na ogół obniżeniu kąt zwilżania. Powyższą zależność została potwierdzona w badaniach Sharma i Singh'a [2000], którzy uzyskali w niskich wartościach dynamicznego napięcia najmniejsze wartości kąta zwilżania. Im mniejsza jest wartość kąta zwilżania tym lepszy efekt zwilżenia liści. Najniższy kąt zwilżania stwierdzono dla cieczy jonowych o najmniejszym napięciu powierzchniowym: HILs 1 i HILs 2. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że wraz ze wzrastającym kątem zwilżania zmniejszał się stopień pokrycia papierków wodoczułych (rys. 1). Po zastosowaniu wody oraz MCPA w formie soli na powierzchni papierków wodoczułych obserwowano mniejsze pokrycie, co wiązało się z dużym kątem zwilżania kropli. Właściwości fizyczne osadów powstałych na powierzchni liści po odparowaniu wody z kropelek cieczy użytkowej mają kluczowe znaczenie dla absorpcji, a w konsekwencji także translokacji substancji czynnej do miejsca działania [Adamczewski i Matysiak 2005]. Jeśli ciecz użytkowa zawiera surfaktant o niskim napięciu powierzchniowym, to kropla takiego roztworu tworzy często bardziej rozległe depozyty [Faers i Pontzen 2008]. Na podstawie obserwacji depozytów substancji czynnej wykazano równomierne rozprzestrzenianie MCPA w roztworach zawierających cieczy jonowe oraz herbicyd referencyjny w formie estrowej. Tworzenie kryształów stwierdzono jedynie w odniesieniu do herbicydu komercyjnego zawierającego MCPA w formie soli (rys. 2). Podobny efekt działania soli MCPA wykazano w badaniach Hessa i Falk'a [1990].



Rys. 1. Porównanie zależności pomiędzy kątem zwilżania a pokryciem papierków wodoczułych kroplami cieczy użytkowej

Fig. 1. Comparing the relationship between the contact angle and cover of water sensitive papers sprayed by liquid droplets



Rys. 2. Depozyty cieczy zawierających anion MCPA na powierzchni liścia rzepaku ozimego  
Fig. 2. Deposits of liquids with MCPA anion on the surface of the oilseed rape leaf

## WNIOSKI

1. Herbicydowe ciecze jonowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi w porównaniu do herbicydów referencyjnych.
2. Najniższymi wartościami napięcia powierzchniowego oraz kąta zwilżania cechowały się związki HILs 1 i HILs 2.
3. Badania modelowe wykazały lepsze zwilżenie opryskiwanych powierzchni przez roztwory zawierające ciecze jonowe w porównaniu do aktualnie stosowanych form MCPA.
4. Obserwacje depozytów MCPA na powierzchni liści rzepaku ozimego wykazały równomierne rozprzestrzenianie cieczy jonowych w porównaniu do soli MCPA.

## PIŚMIENNICTWO

- Adamczewski K., Matysiak R. 2005. Znaczenie i korzyści wynikające ze stosowania adiuwantów z herbicydami sulfonilomocznikowymi. *Prog. Plant Prot.* 45(1): 17–24.
- Borgeron V., Martin J-Y, Vovelle L. 1998. Interaction of droplets with a surface: impact and adhesion. *Proceed. of Fifth Int. Symp. on Adjuvants for Agrochemicals (Memphis)*: 377–382.
- Faers M.A., Pontzen R., 2008. Factors influencing the association between active ingredient and adjuvant in the leaf deposit of adjuvant-containing suspoemulsion formulations. *Pest Manag. Sci.* 64: 820–833.
- Field R.J., Buick R.D., Dasgheib F. 1995. Analysis of the relationship between surfactant addition and the translocation of herbicide active ingredient. *Proceed. of Fourth Int. Symp. on Adjuvants for Agrochemicals (Melbourne)*: 201–206.
- Fojutowski A., Pernak J., Kropacz A., Goc I. 2005. Aktywność cieczy jonowych salicylanów 1-alkoksymetylo-imidazoliowych wobec grzyba *Sclerophoma pityophila*. *Czwartorzędowe sole amoniowe*. Zieliński R. (red.). Wyd. ITD Poznań, 482–488.
- Giszter R., Niemczak M., Marcinkowska K., Walkiewicz F., Praczyk T., Pernak J. 2013. Nowe herbicydy poli (diallilodimetyloamoniowe). *Synteza i aktywność biologiczna*. *Przem. Chem.* 92: 1602–1605.
- Hess F.D., Falk R.H. 1990. Herbicide deposition on leaf surfaces. *Weed Sci.* 38: 280–288.
- Hough W.L., Smiglak M., Rodriguez H., Swatowski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J. E., Carliss R. D., Soutullo M. D., Davis Jr. J. H., Rogers R. D. 2007. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 31: 1429–1436.
- Janus E., Goc-Maciejewska I., Łożyński M., Pernak J. 2006. Diels–Alder reaction in protic ionic liquids. *Tetrahedron letters* 47(24): 4079–4083.
- Knoche M. 1994. Organosilicone surfactant performance in agricultural spray application: a review. *Weed Res.* 34: 221–239.
- Kordala-Markiewicz R. 2013. Ciecze jonowe w przetwórstwie celulozy. *Przem. Chem.* 92: 1615–1617.
- Marcinkowska K., Czerniak K., Giszter R., Niemczak M. 2013. Bis-amoniowe herbicydowe ciecze jonowe. *Przem. Chem.* 92: 1633–1635.
- Markiewicz B., Łęgosz B., Markiewicz-Kordala R., Walkiewicz F., Gwiazdowski R., Kubiak K., Praczyk T. 2013. Sole tebukonazolu i propikonazolu. *Przem. Chem.* 92: 1636–1639.
- Matysiak R. 1995. Role of adjuvants in product retention and form of deposit on targets. *Proceed. of Fourth Int. Symp. on Adjuvants for Agrochemicals*. Melbourne, 112–119.
- Nawrot J., Klejdysz T. 2013. Ciecze jonowe jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych. *Przem. Chem.* 92: 1643–1645.
- Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. 2015. Bis (ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Advances* 5: 15487–15493.
- Pernak A.M. 2005. Ciecze jonowe w utrwalaniu tkanek. *Czwartorzędowe sole amoniowe*. Zieliński R. (red.). Wyd. ITD Poznań, 246–249.
- Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk K. 2015a. Herbicidal ionic liquids based on eserquats. *New J. Chem.* 39: 5715–5724.
- Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J. L., Gurau G., Cojocar O.A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. 2014. Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2(12): 2845–2851.
- Pernak J., Niemczak M., Shamshina J.L., Gurau G., Głowacki G., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. 2015b. Metsulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids. *J. Agric. Food Chem.* 63: 3357–3366.
- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. 2011. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67: 4838–4844.
- Pernak J., Wasinski K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Walkiewicz F., Materna K. 2012b. Sweet ionic liquids-cyclamates: synthesis, properties, and application as feeding deterrents. *Sci. China Chem.* 55: 1532–1541.
- Pernak J., Zabielska-Matejuk J., Kropacz, A., Foksowicz-Flaczyk J. 2004. Ionic liquids in wood preservation. *Holzforschung* 58: 286–291.

- Polit J.T., Praczyk T., Pernak J., Sobiech Ł., Jakubiak E., Skrzypczak G. 2014. Inhibition of germination and early growth of rape seed (*Brassica napus* L.) by MCPA in anionic and ester form. *Acta Physiol. Plant.* 36: 699–711.
- Praczyk T. 1998. Biologiczna aktywność nikosulfuronu stosowanego łącznie z adiuwantami. *Wyd. IOR Poznań, Rozpr. Nauk.* 3, ss. 62.
- Praczyk T., Kardasz P., Jakubiak E., Syguda A., Materna K., Pernak J. 2012. Herbicidal ionic liquids with 2,4-D. *Weed Sci.* 60: 189–192.
- Praczyk T., Skrzypczak G. 2004. *Herbicydy*. Wyd. PWRiL, ss. 274.
- Praczyk T., Zakrocka K., Wyrzykowska D., Niemczak M., Pernak J. 2013. Ionic liquids based on 2-chloro-ethyltrimethylammonium chloride (CCC) as plant growth regulators. *Cent. Eur. J. Chem.* 11: 1816–1821.
- Sharm S.D., Singh M. 2000. Optimizing foliar activity of glyphosate on *Bidens frondosa* and *Panicum maximum* with different adjuvant types. *Weed Res.* 40: 523–533.
- Taylor P., Ramsay J., Bean M., Benton N. 2001. Retention of foliar applied sprays on difficult to wet species. *Proceed. of the 6th Int. Symp. on Adjuvants for Agrochemicals*. Amsterdam, Netherlands, 29–34.
- Walkiewicz F., Materna K., Kropacz A., Michalczyk A., Gwiazdowski R., Praczyk T., Pernak J. 2010. Multifunctional long-alkyl-chain quaternary ammonium azolate based ionic liquids. *New Chem.* 34: 2281–2289.
- Woźnica Z. 2008. *Herbologia. Podstawy biologii, ekologii i zwalczania chwastów*. Wyd. PWRiL, Poznań, ss. 430.
- Zabielska-Matejuk J., Urbanik E., Pernak J. 2004. New bis-quaternary ammonium and bis-imidazolium chloride wood preservatives. *Holzforschung* 58: 292–299.
- Zhu J., Ding G., Liu Y., Wang B., Zhang W., Guo M., Geng Q.I., Cao Y. 2015. Ionic liquid forms of clopyralid with increased efficacy against weeds and reduced leaching from soils. *Chem. Eng. J.* 279: 472–477.

E. JAKUBIAK, A. LUBOIŃSKI, M. GAWLAK, K. MATERNA, M. NIEMCZAK

## SURFACE ACTIVITY OF HERBICIDE IONIC LIQUIDS WITH MCPA ANION

### Summary

The aim of experiment was to assess the surface activity of four herbicide ionic liquids containing anion MCPA. The research was conducted at the Institute of Plant Protection and at the Poznan University of Technology. The wetting effect of water sensitive papers and comparison of the form of active substance deposits on the surface of the oilseed rape leaves was discussed. Herbicidal ionic liquids showed better properties of surface activity than reference products. The lowest values of surface tension and contact angle was observed in HILs 1 and HILs 2. HILs deposition on the winter oilseed rape leaf surface was more uniform then after applied MCPA salt. Research modeling studies demonstrated better wetting of sprayed surface after applied herbicidal ionic.

**Key words:** ionic liquids, MCPA, properties of surface activity

Zaakceptowano do druku – *Accepted for print*: 20.02.2018

Do cytowania – *For citation*

Jakubiak E., Luboiński A., Gawlak M., Materna K., Niemczak M. 2018. Właściwości powierzchniowo czynne herbicydowych cieczy jonowych z anionem MCPA. *Fragm. Agron.* 35(2): 54–60.