

SURFAKTANTI KAO ADJUVANSI U AGROKEMIKALIJAMA – DIREKTNO POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE

Studentica: Magdalena Remetović Mentor: izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

Dio ovog rada prezentiran je usmeno i posterom na međunarodnoj konferenciji 13th International Scientific/Professional Conference AGRICULTURE IN NATURE AND ENVIRONMENT PROTECTION te je objavljen stručni rad u Book of Proceedings and Abstracts (2020).

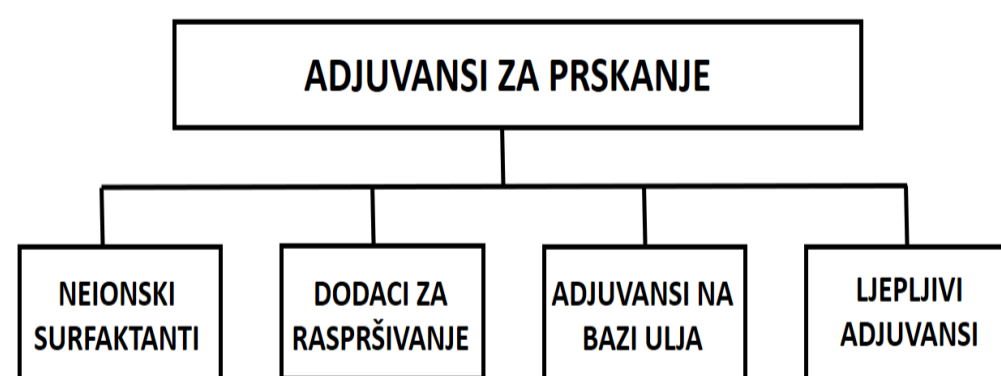
SAŽETAK

Adjuvansi u poljoprivredi su tvari koje modificiraju učinkovitost pesticida te fizikalneoneionski i anionski surfaktanti (AS). Njihova funkcija je omešavanje kutikularne barijere i prijenos aktivnih komponenti u biljku i pravilno raspršenje aktivnih komponenti na površini biljke. Linearni alkil benzen sulfonati, kao najvažniji predstavnici svojstva samog pripravka za prskanje. Kao adjuvansi često se koriste AS, imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš. Cilj ovog rada bio je odrediti koncentraciju AS (adjuvans) u formulaciji agrokemikalija (5 proizvoda). Za mjerenje je korišten prethodno razvijen direktni potencijometrijski senzor za određivanje anionskih surfaktanata u vodenom mediju. Direktnom potencijometrijskom titracijom uzoraka agrokemikalija određena je koncentracija AS u rasponu od 1.34 do 4.22 mmol/L. Utjecaj matriksa na mjerenje ispitan je metodom standardnog dodatka i mjerenjem u pH području od 2-8. Rezultati su pokazali da nije bilo značajnog utjecaja matriksa na određivanje.

Ključne riječi: Adjuvansi, surfaktanti, agrokemikalije, direktna potencijometrija

UVOD

Za proizvodnju agrokemijskih proizvoda na godišnjoj razini koristi se oko 230 000 tona surfaktanata, sa formulacijama koja uobičajeno sadrže 1-10 % jedne ili više vrsta surfaktanata. (Edser, 2007.) Surfaktanti, kao i plastifikatori, omešavaju kristalni vosak u kutikuli i time omogućavaju povećanu mobilnosti agrokemikalija uzduž kutikularne membrane. (Schonherr i sur., 2000.) Imaju karakterističnu molekulsku strukturu koja sa sastoji od hidrofobnih grupa koje imaju izrazito slab afinitet prema vodi te hidrofилne grupe koja ima jaki afinitet prema vodi. Surfaktanti koje se koriste u agrokemikalijama mogu imati negativan utjecaj na okoliš i zdravlje čovjeka. Neki surfaktanti, kao što su alkil fenoli, mogu imati vrlo negativan estrogenu utjecaj na čovjeka; ponašaju se kao endokrini disruptori. (White i sur., 1994.) S druge strane anionski surfaktanti, kao što su npr. linearni alkilbenzen sulfonati imaju tendenciju razaranja stanica te imaju negativan utjecaj na okoliš.



Slika 1. Klasifikacija adjuvanasa za prskanje

S obzorim da se ovakvi surfaktanti generalno koriste kao adjuvansi u formulacijama agrokemikalija, kroz njihovu direktnu primjenu velika je vjerojatnost da mogu lako dospjeti u ekosustav površinskih voda, oborinskih voda itd. Upravo to je jedan od razloga zašto je potrebno mjeriti surfaktante u početnom proizvodu - da bi se kontrola njihovog ispuštanja u okoliš mogla pratiti kvantitativno.

Cilj ovog rada je odrediti koncentraciju anionskih surfaktanata u formulacijama različitih agrokemijskih proizvoda dostupnih na tržištu Hrvatske.

LITERATURA

1. Foy, C.L. (1989) Adjuvants for agrochemicals: introduction, historical overview and future outlook. In: Chow PNP, Grant CA, Hinshelwood AM, Simundsson E (eds) Adjuvants and agrochemicals, CRC Press, Boca Raton, 2-9
2. Hochberg, E.G. (1996) The market for agricultural pesticide inert ingredients and adjuvants. In: Foy CL, Pritchard DW (eds) Pesticide formulation and adjuvant technology. CRC Press, Boca Raton, 203-208
3. Edser, C. (2007) Multifaceted role for surfactants in agrochemicals. Focus Surfact 3, 1-2

MATERIJAL I METODE

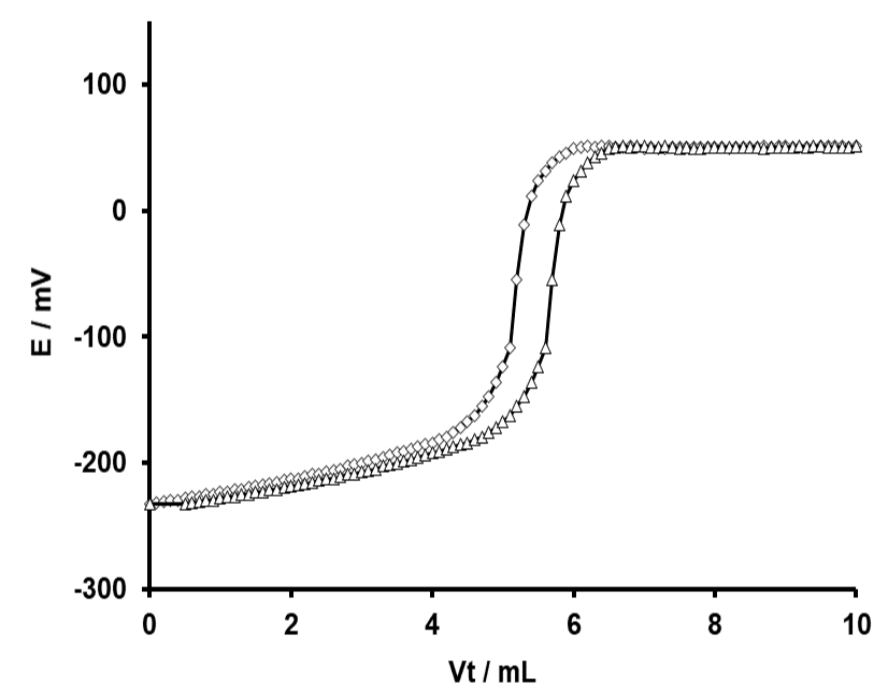
Sakupljeno je 5 uzoraka različitih agrokemikalija u kojima su kao adjuvansi deklarirani anionski tenzidi. Uzorci su razrijeđeni deioniziranom vodom do koncentracija koje su bile mjerljive instrumentom za titriranje. Metoda za određivanje anionskih tenzida je direktna potencijometrijska titracija sa ionsko selektivnom membranom osjetljivom na surfaktante (senzor). Kao titracijski sustav za određivanje uzoraka korišten je titrator 808 Titrand sa 806 promjenjivom jedinicom (sve od Metrohm). Sensor za surfaktante sastojao se od tijela elektrode (Phillips elektroda) i tekuće PVC membrane sa 1,3-didecil-2-metil-imidazol-tetrafenilborat senzorskim ionoforom osjetljivim na anionske surfaktante (Madunić-Čačić i sur., 2008.). Za akviziciju podataka korišten je program Tiano 1.2. (Metrohm) u DET modusu mjerenja. Za obradu podataka korišten je Excel, MS Office.

Kao titrans korištena je otopina kationskog surfaktanta heksadecil-trimetil amonijevog bromida (CTAB) koncentracije 4×10^{-3} M. Zbog mogućnosti da se u uzorku nalaze amforerni surfaktanti ispitan je utjecaj pH na sva određivanja dodatkom klorovodične kiseline ili natrijevog hidroksida u rasponu pH 2-8. Metodom standardnog dodatka u analizirani uzorak dodan je definirani volumen otopine natrijevog dodecilsulfata (SDS) koncentracije 4×10^{-3} M te je nakon određivanja izračunato iskorištenje (recovery). Sve kemikalije su bile analitičke čistoće (p.a.) od proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka.

REZULTATI I RASRAVA

Uzorci komercijalnih formulacija agrokemikalija sa anionskim tenzidima kao adjuvansima razrijeđeni su do koncentracije koja je bila u mjernom području senzorske elektrode za anionske surfaktante. Nakon što je svaki uzorak titriran dodatkom otopine suprotno nabijenog kationskog surfaktanta CTAB (4×10^{-3} M) dobivene su titracijske krivulje za svaki uzorak. Na Slici 2 prikazana je reprezentativna titracijska krivulje za uzorak broj 2. Svaki uzorak izmjeren je u pet nezavisnih ponavljanja.

S obzirom na kompleksnost matriksa koji se određuje, za provjeru utjecaja matriksa na određivanje uzoraka korištena je metoda standardnog dodatka (Standard Addition Method). Dodatkom točno određene količine anionskog surfaktanta (SDS 3-8 μ mol) svakom uzorku (Slika 2 (Δ)) i titracijom takve smjese otopinom kationskog surfaktanta CTAB (4×10^{-3} M) dobivena su iskorištenja od 97.3 do 102.3 %. Na osnovu ovih vrijednosti može se zaključiti da je utjecaj matriksa na određivanje AS zanemariv (Tablica 1). Koncentracija određivanih AS (adjuvansa) su u rasponu od 1.34 do 4.22 mmol/L (Tablica 1), što je u korelaciji sa referentnim podacima iz literature. (Edser, 2007.) Mjerenje utjecaja pH nije pokazalo značajna odstupanja, što je dokaz da u matriksu nema amfoternih surfaktanata koji bi ometali određivanje.



Slika 2. Izgled titracijske krivulje titracije uzorka broj 2 (o) sa CTAB (4×10^{-3} M) i titracija sa metodom standardnog dodatka SDS uzorku br2 (Δ) sa CTAB (4×10^{-3} M).

Tablica 1. Određivanje koncentracije anionskih surfaktanata (AS) u uzorcima agrokemikalija titriranjem sa CTAB te metode standardnog dodatka uz dodatak određene količine SDS i izračunato iskorištenje.

	Određeno AS (mmol/L)	Dodano SDS (μ mol)	Nadeno SDS (μ mol)	Iskorištenje (%)
uzorak 1	2.45 ± 0.32	4	4.03 ± 1.2	100.8
uzorak 2	4.22 ± 0.36	8	8.11 ± 1.4	101.4
uzorak 3	1.34 ± 0.08	3	2.92 ± 0.8	97.3
uzorak 4	2.11 ± 0.21	4	4.09 ± 0.6	102.3
uzorak 5	1.79 ± 0.42	4	4.03 ± 1.1	100.8

ZAKLJUČAK

Analiziranje koncentracije anionskih surfaktanata koji se koriste kao adjuvansi u formulaciji agrokemikalija izuzetno je važno jer velik dio surfaktanata završi u okolišu i ima negativni utjecaj na zdravlje čovjeka i okoliš. Koncentracije anionskih surfaktanata u proizvodima bile u rasponu od 1.34 do 4.22 mmol/L, što je unutar granica koje su dostupne u literaturi. Metodom standardnog dodatka utvrđeno je da matriks nema utjecaj na rezultate određivanja. Ispitivanje utjecaja pH na rezultate određivanja pokazalo je da u matriksu nije bilo amfoternih surfaktanata koji bi utjecali na krajnji rezultat.

