

Received: 24.03.2016 / Accepted: 08.07.2016

Differences in uptake of Mn by *Sinapis alba* L. and *Triticum aestivum* L. after using glyphosate and MCPA-based pesticides and the selected herbicidal ionic liquids

Różnice w pobieraniu Mn przez *Sinapis alba* L. oraz *Triticum aestivum* L. po zastosowaniu środków ochrony roślin na bazie glifosatu i MCPA oraz odpowiednich herbicydowych cieczy jonowych

Marcin Grobela*

Summary

The main aim of the study was to examine the impact of the glyphosate and MCPA – type active substances present in commercially available pesticides on the uptake of Mn by plants as compared to selected herbicidal ionic liquids. The research material consisted of soil samples with Mn content at 100 mg/kg level and enriched up to 300 mg/kg, and commercially available pesticides such as Roundup 360 SL and Chwastox Extra 300 SL, and herbicidal ionic liquids [Etq O-12][Glif] and [Etq O-12][MCPA]. A pot experiment was conducted using white mustard (Maryna cultivar) and spring wheat (Żura cultivar). A single and double dose of herbicides were prepared. The water solutions of herbicides and ionic liquids were spread out over the soil surface, to minimize the contact with germinating plants, which are especially vulnerable. Above-ground parts of the plants were collected three weeks after germination. The total Mn quantity was determined using flame atomic absorption procedure (Varian AA240FS). The studies showed much higher manganese content in the analysed plant material after applying [Etq O-12][Glif] and [Etq O-12][MCPA]. The use of traditional glyphosate and MCPA-based plant protection products may reduce the uptake of Mn from 20 up to 50%.

Key words: herbicidal ionic liquid; herbicides; soil; manganese; uptake of Mn; FAAS

Streszczenie

Głównym założeniem prowadzonych badań było zbadanie wpływu substancji czynnych – MCPA i glifosatu zawartych w komercyjnych środkach ochrony roślin na pobieranie przez rośliny manganu w porównaniu do odpowiednich cieczy jonowych. Materiał stanowiły próby gleby o zawartości Mn na poziomie 100 mg/kg oraz wzbogacone do poziomu 300 mg/kg, handlowe środki ochrony roślin Roundup: 360 SL i Chwastox Extra 300 SL oraz herbicydowe cieczy jonowe – [Etq O-12][Glif] i [Etq O-12][MCPA]. Doświadczenie wazonowe prowadzono na hodowli gorczyca białej odmiana Maryna oraz pszenicy jarej odmiana Żura. Do badań przygotowano pojedynczą oraz podwójną dawkę herbicydów. Wodne roztwory herbicydów i cieczy jonowych rozprowadzono na powierzchni gleby tak, aby zminimalizować kontakt herbicydów z nadziemnymi częściami kiełkujących roślin, gdyż są one szczególnie narażone na działanie herbicydów stosowanych nalistnie. Nadziemne części hodowanych roślin pobrano po 3 tygodniach od kiełkowania. Całkowita zawartość Mn została oznaczona metodą płomieniowej absorpcji atomowej FAAS (flame atomic absorption spektrometry) (Varian AA240FS). Badania wykazały znacznie większe zawartości manganu w analizowanym materiale roślinnym po zastosowaniu [Etq-O12][Glif] oraz [Etq-O12][MCPA]. Stosowanie tradycyjnych środków ochrony roślin na bazie glifosatu oraz MCPA może powodować obniżenie pobierania Mn od 20 do aż 50%.

Słowa kluczowe: herbicydowe cieczy jonowe; herbicydy; gleba; mangan; pobieranie Mn; FAAS

Institut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań

*corresponding author: grobela@iorpib.poznan.pl

Wstęp / Introduction

W literaturze światowej od dawna pojawiają się informacje na temat tworzenia kompleksów substancji czynnych środków ochrony roślin z metalami. Takie kompleksy powstają przy użyciu w ochronie roślin herbicydów na bazie glifosatu (Eker i wsp. 2006; Caetano i wsp. 2012) np. Roundup 360 SL oraz pochodnych fenoksy kwasów (Kobyłecka i wsp. 2003, 2009; Turek i wsp. 2004; Grzesiak i wsp. 2007; Pramanik i wsp. 2007; Kobyłecka i Skiba 2008) np. Chwastox Extra 300 SL, które w swym składzie zawierają grupy hydroksylowe, karboksylowe, a także fosfonowe, mogące w łatwy sposób wiązać metale dwuwartościowe. Wynika z tego, że przy stosowaniu tej klasy herbicydów może dochodzić do zmniejszonego pobierania przez rośliny uprawne makro- i mikroelementów (np. Cu, Zn, Mn, Mg, Ca) potrzebnych do ich prawidłowego rozwoju (Bott i wsp. 2008; Kobyłecka i Skiba 2008) i może to równocześnie prowadzić do powstawania chorób pochodzenia nieorganicznego.

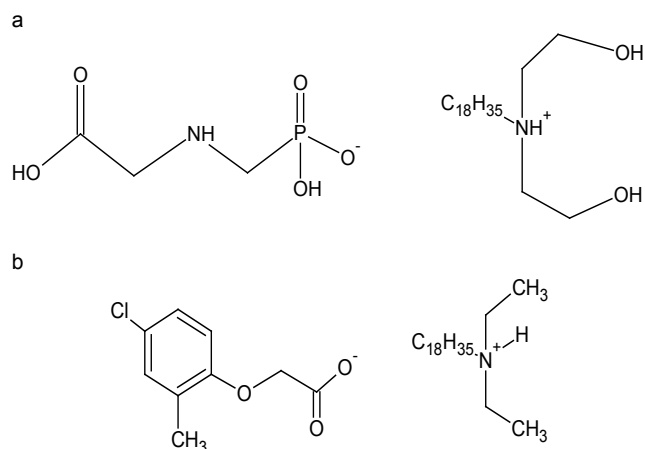
Substancje czynne środków ochrony roślin dostają się do gleby poprzez bezpośrednie opryskiwanie roślin, zmywanie ich z liści oraz jako eksudat (wydzielina z korzeni roślin) zwalczanych chwastów (Feng i Thompson 1990; Cornish i Burgin 2005; Kremer i wsp. 2005). Zaleganie tych substancji w glebie zależy od warunków panujących w warstwie ornej gleby, sprzyjających ich degradacji, a przede wszystkim od okresu połowicznego ich rozkładu.

Glifosat należy do związków, których okres połowicznego rozkładu w glebie jest bardzo długi i może wynosić od kilku tygodni do kilku lat (Roy i wsp. 1989). Bardzo dużo pozostałości glifosatu (do 90%) znajdowanych jest w glebie do głębokości 15 cm (Feng i Thompson 1990), co wpływa na mikrobiologiczną aktywność gleby oraz na pobieranie przez system korzeniowy roślin składników pokarmowych (Lane i wsp. 2012). Obserwacje polowe prowadzone w Brazylii oraz Stanach Zjednoczonych pokazują, że częste stosowanie glifosatu powoduje ubytki takich pierwiastków, jak: Fe, Zn, Mn u różnych gatunków roślin (Eker i wsp. 2006).

Pochodne fenoksy kwasów, takie jak MCPA czy 2,4-D występują w bardzo popularnych środkach ochrony roślin, a ich okres połowicznego rozkładu jest dość krótki (DT₅₀ 5–6 dni) (Praczyk i Skrzypczak 2004). Natomiast dane literaturowe podają, że słabe kwasy w środowisku obojętnym reagując z kationami metali tworzą kompleksy o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie, co może prowadzić do obniżenia ich pobierania przez nadziemne części roślin (Kobyłecka i Skiba 2008).

W literaturze światowej pojawiają się informacje o nowych możliwościach zastosowania cieczy jonowych po wprowadzeniu w ich strukturę anionu o działaniu chwastobójczym. Nową grupę otrzymanych związków określono mianem herbicydowych cieczy jonowych (HILs), posiadających ukierunkowane właściwości biologiczne z wybranymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi (Pernak i wsp. 2011). Opisano połączenia kationów amoniowych oraz fosfoniowych zawierających aniony fenoksyoctanowe (Pernak i wsp. 2012, 2013; Kordala-Markiewicz i wsp. 2014), dikamby (Cojocar i wsp. 2013) oraz fomesafenu (Ding i wsp. 2014) potwierdzając zachowanie ich aktyw-

ności biologicznej, która często jest wyższa w porównaniu ze stosowanymi obecnie popularnymi preparatami komercyjnymi. Scharakteryzowane herbicydowe cieczy jonowe posiadają zupełnie odmienną budowę strukturalną w porównaniu z macierzystymi związkami, co może rokować, że nie będą one tworzyły kompleksów z makro- i mikroelementami (rys. 1).



Rys. 1. Wzory strukturalne herbicydowych cieczy jonowych: a) [Etq O-12][Glif], b) [Etq O-12][MCPA]

Fig. 1. Structural formulas of the applied HILs: a) [Etq O-12][Glif], b) [Etq O-12][MCPA]

Celem przeprowadzonych badań było porównanie wpływu substancji czynnych – MCPA i glifosatu stanowiących główny składnik formułacji niektórych komercyjnych środków ochrony roślin na pobieranie manganu przez badane rośliny w porównaniu do wybranych herbicydowych cieczy jonowych.

Materiały i metody / Materials and methods

Do badań użyto dostępnego w sprzedaży środka ochrony roślin Roundup 360 SL o zawartości substancji czynnej N-(fosfometylo)glicyny w postaci soli izopropylamoniowej (C₆H₁₇N₂O₅P) (MONSANTO Europe S.A. Antwerp, Belgium) 360 g/l (zawartość 41,5%) oraz Chwastox Extra 300 SL o zawartości substancji czynnej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w postaci soli sodowo-potasowej (C₉H₉ClO₃Na/K) (Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna S.A. Nowa Sarzyna, Polska) 300 g/l (zawartość 26,5%).

Jako herbicydowych cieczy jonowych (HILs) użyto w porównaniu do glifosatu 2-(fosfometyloamino)octanu ethoquadu O-12 [Etq O-12][Glif] (zawartość 31,74%) oraz w porównaniu do MCPA (4-chloro-2-metylofenoksy)octanu ethoquadu O-12 [Etq O-12][MCPA] (zawartość 35,56%). Związki te zostały zsyntetyzowane w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz opisane przez Pernaka i wsp. (2011, 2014, 2015) oraz Kordalę-Markiewicz i wsp. (2014).

Maksymalna zalecana w rolnictwie dawka glifosatu wynosi 1,8 kg/ha, natomiast herbicydów na bazie kwasu fenoksyoctowego 2 kg/ha. Do badań przygotowano pojedynczą oraz podwójną dawkę omawianych herbicydów, a dawki zostały przeliczone na zawartość substancji czynnej.

Gleba do badań wazonowych została pobrana z poletek ekologicznych w Winnej Górze (E: 17°26', N: 52°12'). Pobraną glebę suszono napowietrznie oraz przesiano przez sita o grubości 2 mm. Oznaczenia granulometryczne pobranej gleby zostały wykonane za pomocą laserowego miernika wielkości cząstek ANALYSETTE 22 MicroTec plus. pH gleby oznaczono zgodnie z PN-ISO 10390:1997P „Jakość gleby – Oznaczenie pH”, w zawiesinie gleby w roztworze 1 mol/l KCl za pomocą pH-metru Teleko N5893. Całkowitą zawartość manganu oznaczono w glebie uprzednio zmielonej w młynku kulowym (Fritsch Pulverisette 7).

Pierwszy eksperyment stanowiła gleba o całkowitej zawartości Mn na poziomie 100 mg/kg.

W drugim eksperymencie do prób dodano odpowiednie ilości $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (MERCK do analizy), tak aby otrzymać próby o zawartości Mn na poziomie 300 mg/kg.

Całkowita zawartość Mn w glebie oznaczona została za pomocą FAAS (flame atomic absorption spektrometry) (Varian AA240FS). Mineralizacja została przeprowadzona przy użyciu 65% HNO_3 .

Do badań użyto ziaren gorczycy białej (*Sinapis alba* L.) odmiana Maryna wpisanej do krajowego rejestru nasion i odmian w 2003 roku oraz ziaren pszenicy jarej (*Triticum aestivum* L.) odmiana Żura – odmiana jakościowa z grupy A zarejestrowana w 2002 roku.

Dla każdego eksperymentu przygotowano w trzech powtórzeniach doniczki ($0,18 \times 0,12$ cm = $0,0216$ m²) z glebą o masie 1 kg, do których wysiano ziarna gorczycy białej (eksperyment z glifosatem) oraz ziarna pszenicy jarej (eksperyment z MCPA). Tak przygotowane próby zostały umieszczone w szklarni, gdzie przez czas trwania doświadczenia utrzymywano warunki: 16/8 h w temperaturze 25/22°C, wilgotność względna 60–70%, oświetlenie 320 μ mol/m².

Przygotowane doniczki zostały podzielone na próby kontrolne oraz próby z zawartością Mn na poziomie 100 i 300 mg/kg, do których po kiełkowaniu roślin dodano odpowiednie ilości przygotowanych dawek herbicydów i cieczy jonowych. Po 3 tygodniach od kiełkowania do analiz zostały pobrane nadziemne części hodowanych roślin, które następnie suszono napowietrznie, pocięto na mniejsze kawałki i zmielono.

Zmielone próbki roślin (0,5 g) zostały zmineralizowane w zamkniętym systemie mikrofalowym (CEM MARS 5) w 10 ml 65% HNO_3 (Merck suprapur®). Podgrzewanie próbek w trakcie mineralizacji odbyło się w dwóch cyklach poprzez wydłużanie czasu, zwiększanie temperatury oraz użycie mocy pieca mikrofalowego na stałym poziomie (1600 W, 100%, 5 min. wzrost temperatury do 135°C, 5 min. utrzymanie temperatury 135°C; 1600 W, 100%, 5 min. wzrost temperatury do 165°C, 20 min. utrzymanie temperatury 165°C). Po ostudzeniu próby zostały przesączone do 50 ml kolbek miarowych. Całkowita zawartość Mn została oznaczona metodą FAAS (Varian AA240FS). Jako próby ślepej użyto przygotowanego w identyczny sposób jak materiał roślinny, kwasu azotowego (Merck suprapur®).

Precyzja wykonanej mineralizacji oraz oznaczeń FAAS została potwierdzona w analizach materiałów certyfikowanych (tab. 1).

Poszczególne frakcje granulometryczne oznaczonej gleby wskazują na przynależność jej do klasy gleb piasczysto-gliniastych. Pobrana do doświadczenia gleba sklasyfikowana jest w klasie IIIa o zawartości materii organicznej wynoszącej 1,04%. Oznaczone pH gleby sprzyja absorpcji Mn przez rośliny (tab. 1). Oznaczona całkowita zawartość Mn w glebie znajduje się poniżej średniej zawartości tego pierwiastka w powierzchniowych poziomach gleb piaszczystych Polski, czyli poniżej 240 mg/kg suchej masy (Kabata-Pendias i Pendias 1993).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne gleby użytej do badań szklarniowych oraz wyniki badań materiałów referencyjnych
Table 1. Physical and chemical properties of the soil used for the greenhouse experiments and the results of reference materials

| pH gleby Soil pH | Całkowita zawartość Mn w glebie Total content of Mn in soil [mg/kg] | Materiał referencyjny Reference material | Wartość referencyjna Reference value [mg/kg] | Wartość oznaczona w laboratorium Value identified in laboratory [mg/kg] | Odzysk Recovery [%] |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---------------------------|
| 5,46 | eksperyment I experiment I 113,8 | Aquacheck 373 gleba mineralna mineral soil | 225±10 | 210 | 93 |
| | eksperyment II experiment II 311,0 | INCT-MPH2 mieszanek ziół polskich mixed of polish herbs | 191±12 | 186 | 97 |
| granulometria – grain size [%] | | | | | |
| | | | 2,0–0,05 mm | 0,05–0,002 mm | < 0,002 mm |
| | | | 74,48 | 22,87 | 2,64 |

Tabela 2. Średnia zawartość Mn w analizowanym materiale roślinnym [mg/kg] suchej masy
Table 2. The average content of Mn in analyzed plant material [mg/kg] dry mas

| <i>Sinapis alba</i> L. | | <i>Triticum aestivum</i> L. | |
|--------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|
| Eksperyment I – Experiment I | | | |
| Kontrola Control | 89,4 | | 80,9 |
| | Roundup 360 SL | [Etq O-12][Glif] | Chwastox Extra 300 SL |
| Dawka x1 Dose x1 | 72,5 | 88,4 | 55,5 |
| Dawka x2 Dose x2 | 71,1 | 95,1 | 65,0 |
| Eksperyment II – Experiment II | | | |
| Kontrola Control | 1582,8 | | 687,9 |
| | Roundup 360 SL | [Etq O-12][Glif] | Chwastox Extra 300 SL |
| Dawka x1 Dose x1 | 1461,7 | 1490,2 | 678,4 |
| Dawka x2 Dose x2 | 1439,2 | 1601,2 | 695,1 |

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Zawartość Mn w częściach nadziemnych gorczycy białej i pszenicy jarej w zależności od zastosowanych dawek substancji czynnych poszczególnych środków ochrony roślin oraz HILs w zależności od zawartości Mn w glebach została przedstawiona w tabeli 2.

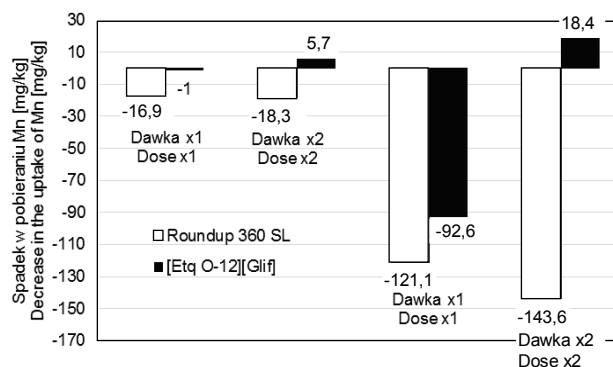
Przeprowadzone badania wskazują, że zastosowanie herbicydowych cieczy jonowych w znacznym stopniu może przyczynić się do lepszego pobierania przez gorczycę białą i pszenicę jarą makro- i mikroelementów – w tym przypadku Mn.

Glifosat

W eksperymencie I, gdzie całkowita zawartość Mn w glebie wynosiła około 114 mg/kg, całkowita zawartość tego pierwiastka w częściach nadziemnych gorczycy białej po zastosowaniu Roundup 360 SL w pojedynczej dawce w porównaniu z próbą kontrolną była niższa o 18,9%, natomiast zastosowanie [Etq O-12][Glif] spowodowało zmianę w pobieraniu tylko o około 1%. Przy zastosowaniu podwójnej dawki substancji czynnej herbicydu i herbicydowej cieczy jonowej, zawartość analizowanego pierwiastka była niższa o 20,5% w przypadku środka ochrony roślin, a dla HIL znajdowała się na poziomie próby kontrolnej.

Eksperyment II pokazuje podobne zależności w pobieraniu Mn przez gorczycę białą. Dla omawianego herbicydu pobrana ilość Mn w porównaniu z próbą kontrolną była mniejsza o około 7,6%, a spadek w pobieraniu dla HIL wyniósł niecałe 5,9%. Dla dawki pojedynczej uzyskane wartości całkowitej zawartości Mn w suchej masie analizowanego materiału roślinnego nie wykazały zasadniczej różnicy. Podobną zawartość Mn możemy zauważyć przy zastosowaniu podwójnej dawki substancji czynnej środka ochrony roślin Roundup 360 SL, gdzie spadek w pobieraniu wyniósł 9%, a zastosowanie herbicydowej cieczy

jonowej [Etq O-12][Glif] nie powodowało zmian w pobieraniu Mn.



Rys. 2. Spadek zawartości Mn w porównaniu do próby kontrolnej po zastosowaniu Roundup 360 SL i HIL w eksperymencie I i II dla *Sinapis alba* L.

Fig. 2. Decrease in the Mn content compared to the control samples after applying Roundup 360 SL and HIL in the experiment I and II for *Sinapis alba* L.

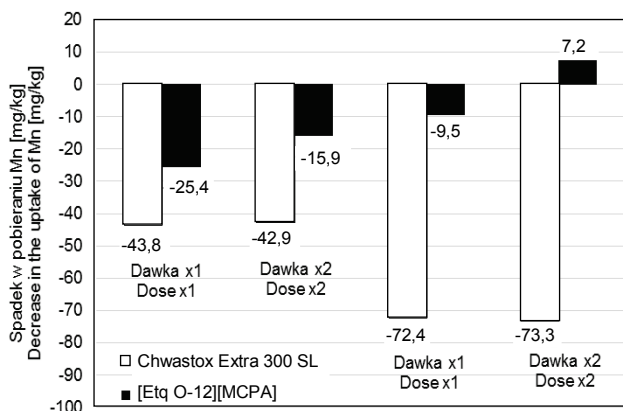
Rysunek 2. pokazuje w jakim stopniu wiązany jest Mn przez Roundup 360 SL i herbicydową ciecz jonową [Etq O-12][Glif].

MCPA

Przy zastosowaniu środka Chwastox Extra 300 SL w pojedynczej dawce substancji czynnej w pierwszym eksperymencie zaobserwowano znaczący spadek zawartości Mn w suchej masie analizowanego materiału roślinnego w porównaniu do próby kontrolnej, który wyniósł około 54%, natomiast zastosowanie odpowiedniej herbicydowej cieczy jonowej [Etq O-12][MCPA] także wykazało spadek w pobieraniu Mn, ale na poziomie 30%. Zastosowanie podwójnej dawki MCPA dało podobny skutek w zmniejszeniu pobierania Mn i wyniosło niecałe 47%,

natomiast przy zastosowaniu podwójnej dawki HIL spadek ten był najniższy i wyniósł niecałe 20%.

Eksperyment II pokazuje podobne zależności dla dawki pojedynczej i podwójnej środka ochrony roślin, gdzie spadek w pobieraniu Mn znajdował się na poziomie 10%, natomiast dla HIL po zastosowaniu pojedynczej dawki wyniósł niecałe 1,5%, a dla podwójnej dawki pobieranie Mn było na poziomie próby kontrolnej.



Rys. 3. Spadek zawartości Mn w porównaniu do próby kontrolnej po zastosowaniu Chwastox Extra 300 SL i HIL w eksperymencie I i II dla *Triticum aestivum* L.

Fig. 3. Decrease in the Mn content compared to the control samples after applying Chwastox Extra 300 SL and HIL in the experiment I and II for *Triticum aestivum* L.

Różnice w pobieraniu Mn przy zastosowaniu środka Chwastox Extra 300 SL i [Etq O-12][MCPA] widoczne są na rysunku 3.

Wnioski / Conclusions

1. Największe różnice w pobieraniu Mn wystąpiły w porównaniu środka Chwastox Extra 300 SL i [Etq O-12][MCPA]. Dla pojedynczej dawki i zawartości manganu w glebie na poziomie 100 mg/kg różnica ta wyniosła 33%, natomiast dla dawki podwójnej 41,5%. Dla badań prowadzonych na glebie z zawartością manganu na poziomie 300 mg/kg przy pojedynczej dawce różnica ta była mniejsza i wyniosła około 10%, a dla dawki podwójnej około 12%.
2. Mniejsze różnice w pobieraniu manganu wykazała para związków Roundup 360 SL i [Etq O-12][Glif], gdzie dla pojedynczych dawek w eksperymencie I (100 mg/kg Mn w glebie) różnice te wyniosły odpowiednio 18 i 25%, a dla eksperymentu II – 2 i 10%.
3. Badania pokazują, że zastąpienie tradycyjnych środków ochrony roślin herbicydowymi cieczami jonowymi może zmniejszyć niekorzystny wpływ herbicydów na zmiany zachodzące w środowisku naturalnym (np. pobieranie makro- i mikroelementów przez rośliny), a tym samym zwiększyć zdrowotność uprawianej roślinności.

Literatura / References

- Bott S., Tesfamariam T., Candan H., Cakmak I., Romheld V., Neumann G. 2008. Glyphosate-induced impairment of plant growth and micronutrient status in glyphosate-resistant soybean (*Glycine max* L.). *Plant Soil* 312: 185–194.
- Caetano M.S., Ramalho T.C., Bortel D.F., Cunha E., Mello W.C. 2012. Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A DFT study of glyphosate metallic complexes with Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} and Al^{3+} . *International Journal of Quantum Chemistry* 112: 2752–2762.
- Cojocar O.A., Shamshina J.L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R.D. 2013. Ionic liquid forms of the herbicide dicamba with increased efficacy and reduced volatility. *Green Chemistry* 15 (8): 2110–2120.
- Cornish P.S., Burgin S. 2005. Residual effects of glyphosate herbicide in ecological restoration. *Restoration Ecology* 13 (4): 695–702.
- Ding G., Liu Y., Wang B., Punyapitak D., Guo M., Duan Y., Li J., Cao Y. 2014. Preparation and characterization of fomesafen ionic liquids for reducing the risk to the aquatic environment. *New Journal of Chemistry* 38 (11): 5590–5596.
- Eker S., Ozturk L., Yazici A., Erenoglu B., Romheld V., Cakmak I. 2006. Foliar-applied glyphosate substantially reduced uptake and transport of iron and manganese in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (26): 10019–10025.
- Feng J., Thompson D. 1990. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed. 2. Persistence in foliage and soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38 (4): 1118–1125.
- Grzesiak P., Motała R., Grobela M., Schroeder G. 2007. Synergizm metali ciężkich ze środkami ochrony roślin. [The synergism of plant protection products and heavy metals]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 47 (4): 54–57.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, 364 ss.
- Kobyłecka J., Ptaszynski B., Rogaczewski R., Turek A. 2003. Phenoxyalkanoic acid complexes. Part I. Complexes of lead(II), cadmium(II) and copper(II) with 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA). *Thermochemica Acta* 407 (1–2): 25–31.
- Kobyłecka J., Skiba E. 2008. The effect of phenoxyacetic herbicides on the uptake of copper, zinc and manganese by *Triticum aestivum* L. *Polish Journal of Environmental Studies* 17 (6): 895–901.
- Kobyłecka J., Turek A., Sieroń L. 2009. Phenoxyalkanoic acid complexes. Part II. Complexes of selected bivalent metals with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) and 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid (2,4DP). *Thermochemica Acta* 482 (1–2): 49–56.
- Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J. 2014. Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids. *Tetrahedron* 70 (32): 4784–4789.
- Kremer R.J., Means N.E., Kim K.S. 2005. Glyphosate affects soybean root exudation and rhizosphere microorganisms. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 85 (15): 1165–1174.
- Lane M., Lorenz N., Saxena J., Ramsier C., Dick R.P. 2012. The effect of glyphosate on soil microbial activity, microbial community structure, and soil potassium. *Pedobiologia* 55 (6): 335–342.

- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. 2011. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67 (26): 4838–4844.
- Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T. 2012. 2,4-D based herbicidal ionic liquids. *Tetrahedron* 68 (22): 4267–4273.
- Pernak J., Niemczyk M., Zakrocka K., Praczyk T. 2013. Herbicidal ionic liquid with dual-function. *Tetrahedron* 69 (38): 8132–8136.
- Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J.L., Gurau G., Cojocaru A.O., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. 2014. Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2 (12): 2845–2851.
- Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T. 2015. Herbicidal ionic liquids based on esterquats. *New Journal of Chemistry* 39: 5715–5724.
- Praczyk T., Skrzypczak G. 2004. *Herbicydy*. PWRiL, Poznań, 274 ss.
- Pramanik A., Abbina S., Das G. 2007. Molecular, supramolecular structure and catalytic activity of transition metal complexes of phenoxy acetic acid derivatives. *Polyhedron* 26 (18): 5225–5234.
- Roy D.N., Konar S.K., Banerjee S., Charles D.A., Thompson D.G., Prasad R. 1989. Persistence, movement and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37: 437–440.
- Turek A., Kobyłecka J., Ptaszyński B. 2004. Complexes of dicamba with cadmium(II), copper(II), mercury(II), lead(II) and zinc(II). Synthesis and properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78 (2): 513–524.