

# LEACHABILITY OF GLYPHOSATE HERBICIDE

Miss Parawee Sinorat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the requirements  
for the Degree of Master of Science in Environmental Management

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

ความสามารถในการชะละลายของสารฆ่าวัชพืชชนิดไกลโฟเสต

นางสาว ปารวี สินรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

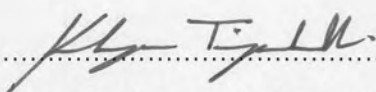
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

492184

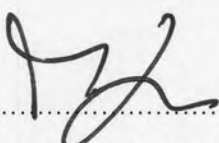
Thesis Title LEACHABILITY OF GLYPHOSATE HERBICIDE  
By Miss Parawee Sinorat  
Field of study Environmental Management  
Thesis Advisor Professor Somenath Mitra, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Assistant Professor Natchanun Leepipatpiboon, Dr.,rer.nat

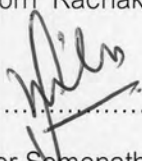
---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

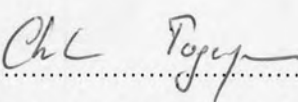
..... Dean of the Graduate School  
(Assistant Professor M.R.Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

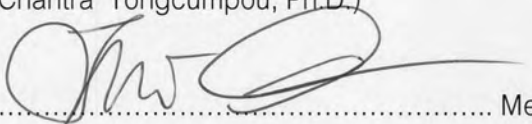
THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Advisor  
(Professor Somenath Mitra, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor  
(Assistant Professor Natchanun Leepipatpiboon, Dr.,rer.nat)

..... Member  
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Member  
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

ปารวี ลีโนรัตน์: ความสามารถในการชะละลายของสารฆ่าวัชพืชชนิดไกลโฟเสต (LEACHABILITY OF GLYPHOSATE HERBICIDE) อ. ที่ปรึกษา: Prof. Somenath Mitra, Ph.D, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. ณัฐชนน ธิพิพัฒนไพบูลย์, 86 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบจากการใช้ปุ๋ยเคมีสูตรทั่วไป หรือ (N-P-K, 16-16-16) ต่อการชะละลายของสารวัชพืชชนิดไกลโฟเสตและอนุพันธ์ในดินในช่วงฤดูแล้งและฤดูฝน โดยใช้คอลัมน์ดินและจำลองสภาวะใกล้เคียงกับธรรมชาติ โดยทำการเก็บตัวอย่างน้ำชะจากคอลัมน์ดินเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารไกลโฟเสตและอนุพันธ์ เป็นเวลา 60 วัน จากนั้นตัวอย่างดินในคอลัมน์จะถูกวิเคราะห์หาปริมาณการตกค้างของสารไกลโฟเสต จากผลการศึกษาปริมาณสารไกลโฟเสตในน้ำชะ โดยคิดเปรียบเทียบกับปริมาณสารตั้งต้น พบว่า กลุ่มที่มีปริมาณสารไกลโฟเสตในน้ำชะสูงสุด คือ กลุ่มที่ใช้ปุ๋ยในฤดูฝน รองลงมาคือ กลุ่มที่ใช้ปุ๋ยในช่วงฤดูแล้ง คิดเป็น 6.53 % และ 1.92% ตามลำดับ ในขณะที่กลุ่มที่ไม่ใช้ปุ๋ยทั้งฤดูแล้งและ ฤดูฝน พบปริมาณสารไกลโฟเสตในน้ำชะเพียง 0.03 %. ส่วนปริมาณสารอนุพันธ์ของไกลโฟเสตที่ตรวจพบในน้ำชะ มีความสัมพันธ์กับสารไกลโฟเสต คือ พบปริมาณสูงสุดในกลุ่มที่ใช้ปุ๋ยในฤดูฝน รองลงมาคือ กลุ่มที่ใช้ปุ๋ยในช่วงฤดูแล้ง คิดเป็น 2.77% และ 1.82 % ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณต่ำสุดพบในกลุ่มที่ไม่ใช้ปุ๋ยทั้งฤดูแล้งและฤดูฝน คือ 0.09%. ปริมาณการตกค้างของสารไกลโฟเสตและอนุพันธ์ในดิน ยังคงพบสูงสุดในกลุ่มที่ใช้ปุ๋ยในฤดูฝนและฤดูแล้ง ตามลำดับ โดยพบปริมาณสารไกลโฟเสตตกค้าง 6.30 % และ 2.39 %, และสารอนุพันธ์ 7.35 % และ 7.30 % ในกลุ่มใช้ปุ๋ยฤดูฝนและฤดูแล้ง ตามลำดับ ปริมาณสารไกลโฟเสตและอนุพันธ์ต่ำสุดพบในกลุ่มที่ไม่ใช้ปุ๋ย คือ 0.43%. และ 1.77 % จากผลการศึกษา สามารถ สรุปได้ว่า การใช้ปุ๋ยเคมีส่งผลกระทบต่อสารไกลโฟเสตทั้งเพิ่มโอกาสในการชะละลายและตกค้างในดินมากขึ้น โดยกระบวนการชะละลายเกิดขึ้นจากการที่สารไกลโฟเสตถูกแทนที่โดยฟอสฟอรัส ซึ่งมีคุณสมบัติในการจับกับดินได้ดีกว่า และการรวมตัวกันเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของสารไกลโฟเสตที่ถูกชะละลายกับแคลเซียมและแมกนีเซียมซึ่งเป็นองค์ประกอบในปุ๋ย ทำให้ยากต่อการย่อยสลายของแบคทีเรีย

สาขาวิชา.....การจัดการสิ่งแวดล้อม.....ลายมือชื่อนิติ.....ปารวี ลีโนรัตน์.....  
 ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....ณัฐชนน ธิพิพัฒนไพบูลย์.....

# # 4889462920: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: GLYPHOSATE/ AMPA/ LEACHING/ SOIL COLUMN STUDY

PARAWEE SINORAT: LEACHABILITY OF GLYPHOSATE HERBICIDE.

THESIS ADVISOR: PROF. SOMENATH MITRA, Ph. D., THESIS COADVISOR:

ASSIST. PROF. NATCHANUN LEEPIPATPIBOON, Dr., rer. nat, 86 pp.

The main objective of this study was to investigate the leaching behavior of glyphosate and its metabolite aminomethyphosphonic acid (AMPA) with and without the influence of the chemical fertilizer N-P-K [in the ratio of 16:16:16] under rainy season and summer conditions. The specific effects of the chemical fertilizer on the accumulation of glyphosate and its metabolite aminomethyphosphonic acid in soil were determined. The experiment was performed under outdoor conditions by using soil columns. The leaching of glyphosate was monitored for 60 days, after that the residual glyphosate in the soil was evaluated. The amounts of glyphosate leaching influenced by the chemical fertilizer were clearly higher than the leaching that occurred without the influence of the chemical fertilizer. The total amounts of glyphosate leaching influenced by the chemical fertilizer were 6.53 % and 1.92% for rainy season and summer, respectively, while the total amount of glyphosate leaching in the soil columns that were not influenced by the chemical fertilizer was 0.03 % during both the rainy season and summer. The total AMPA leaching from the experimental groups were 2.77% and 1.82 % in the rainy season and summer, while the total AMPA in the rainy control group was 0.09%, the lowest result. In soil, the total accumulation levels of glyphosate influenced by the chemical fertilizer were 6.30 % and 2.39 % for the rainy season and summer, respectively, while the total accumulation of glyphosate when not influenced by the chemical fertilizer was 0.43%. For AMPA, the total accumulation levels of AMPA influenced by the chemical fertilizer were 7.35 % and 7.30 % for rainy season and summer, respectively, while the total accumulation of AMPA when not influenced by the chemical fertilizer was 1.77 %. From the results, the chemical fertilizer was seen to affect the behavior of both glyphosate leaching and accumulation in soil. The phosphorus contained in the chemical fertilizer replaced glyphosate in specific sorption sites by the competition mechanism. The replaced glyphosate then had the opportunity to form complexes with Ca and Mg. Consequently, its complexation was more difficult for the soil microbial organisms to degrade. The amounts of AMPA both in the leachate and soil were found to be related to the amount of glyphosate that remained after undergoing degradation.

Field of study ..Environmental Management..Student's signature.....*Parawee Sinorat*.....

Academic year.....2006.....Advisor's signature.....*[Signature]*.....

Co-advisor's signature.....*Natchanun Leepipatpiboon*.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Professor Dr. Somenath Mitra, for his valuable suggestions and guidance as thesis advisor. Special respect and thanks are also extended to my thesis co-advisor, Assistant Professor Dr. Natchanun Leepipatpiboon, for her kindness, valuable suggestions, guidance and strong encouragement through out the thesis work. Special thanks are extended to the thesis committee for their valuable comments.

Special thanks also go to all of the students and staff at the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) program. My appreciation also goes to all members of the Chromatography and Separation Research Group for their helpfulness and useful suggestions. Moreover, I would like to express gratitude to Miss Urairat Koesukwiwat for her valuable suggestion on analytical chemistry, warm support and helps over the entire period of this research.

Furthermore, I am greatly indebted to Miss Akiko M. Uyeda for her kindness helps to edit my thesis report.

Finally, gratitude thanks to my parents, my sister for their love and inspiration throughout my thesis.

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	v
ACKNOWLEDEMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES .....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS .....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Problem Definition .....	1
1.2 Objectives .....	2
1.3 Hypotheses.....	3
1.4 Scope of the Study .....	3
1.5 Expected Outcomes .....	4
CHAPTER II BACKGROUND AND THOERY .....	5
2.1 General Information of Glyphosate Herbicide .....	5
2.1.1 Physical and chemical properties of glyphosate .....	5
2.1.2 Fate of glyphosate in environment .....	6
2.1.3 Toxicological data of glyphosate.....	7
2.1.4 Application and the mechanism of glyphosate herbicide .....	8
2.2 Regulatory Standard Issue of Glyphosate .....	8
2.2.1 Regulatory standard of glyphosate in drinking water .....	8
2.2.2 Regulatory standard of glyphosate in food .....	8
2.3 Status of the Application of Glyphosate in Thailand.....	9
2.4 Adsorption of Glyphosate Herbicide .....	10
2.5 Leaching of Glyphosate Herbicide.....	11
2.6 Degradation of Glyphosate Herbicide.....	12

2.7	Soil Science .....	14
	2.7.1 Physical properties of soil .....	14
	2.7.2 Chemical properties of soil .....	17
2.8	Background of the Behavior of Phosphorus in Soil .....	18
	2.8.1 Formation of phosphorus in soil .....	18
	2.8.2 Adsorption of phosphate in soil .....	18
2.9	Fertilizers Application .....	19
CHAPTER III METHODOLOGY .....		20
3.1	Site Selection Methodology .....	20
	3.1.1 Site selection criteria.....	20
	3.1.2 Properties of soil in Nakorn Pha Tom province .....	22
3.2	Soil Sampling Methodology .....	22
	3.2.1 Materials .....	22
	3.2.2 Sampling Methodology .....	23
	3.2.3 Characteristics of sampled soil .....	24
3.3	Experimental Design .....	25
	3.3.1 Groups definition .....	25
	3.3.2 Chemicals and application rate .....	26
	3.3.3 Water application .....	27
3.4	Experimental Setup .....	32
	3.4.1 Experimental simulation .....	32
	3.4.2 Leaching schematic diagram.....	33
3.5	Experimental Procedure .....	34
	3.5.1 Leachate sampling and preservation .....	35
	3.5.2 Extraction residual glyphosate and AMPA in soil.....	35
3.6	Instruments and Analytical Method .....	36
	3.6.1 Instruments .....	36
	3.6.2 Analytical method .....	36
	3.6.3 Determinations of glyphosate and AMPA .....	40



	Page
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS .....	41
4.1 Glyphosate and AMPA in the Leachate .....	41
4.1.1 Comparison of the amounts of glyphosate and AMPA leaching in the control groups and under rainy and summer seasons .....	41
4.1.2 Comparison of the amount of glyphosate and AMPA leaching influenced by the chemical fertilizer during the rainy and summer seasons .....	43
4.1.3 Comparison the amount of glyphosate leaching in all groups .....	47
4.1.4 Comparison the amount of AMPA leaching in all groups.....	48
4.2 Residual Glyphosate and AMPA in the soil .....	49
4.2.1 Total residual glyphosate and AMPA in the soil after 60 days .....	49
4.2.2 Comparison of the distribution of glyphosate and AMPA within the soil column after 60 days .....	51
4.3 Degradation of Glyphosate .....	53
4.4 Mass Balance of Glyphosate .....	54
CHAPTER V CONCLUSIONS .....	56
CHAPTER VI RECOMMENDATIONS .....	57
REFERENCES .....	58
APPENDICES .....	60
APPENDIX A .....	61
APPENDIX B.....	77
APPENDIX C.....	81
APPENDIX D .....	85
BIOGRAPHY .....	86

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Structure of glyphosate.....	5
2.2 Amount of glyphosate imported in Thailand.....	9
2.3 Degradation pathway of glyphosate in soil .....	13
2.4 Texture triangle of Soil .....	16
2.5 Adsorption mechanism of phosphate in soil .....	19
3.1 Soil sampling site at Nakorn Pa Tom province .....	21
3.2 The Soil in Nakorn Pha Tom series .....	21
3.3 Soil sampling methodology .....	23
3.4 Experiment setup .....	32
3.5 Leaching schematic diagram .....	33
3.6 Experimental procedure flow chart .....	34
3.7 Chromatogram of glyphosate and AMPA .....	40
4.1 Amount of glyphosate in control groups along monitoring period .....	41
4.2 Amount of AMPA in control groups along monitoring period .....	42
4.3 Amount of glyphosate in experiment groups along monitoring period .....	43
4.4 Amount of AMPA in experiment groups along monitoring period .....	46
4.5 Amount of glyphosate in all groups along monitoring period .....	47
4.6 Amount of AMPA in all groups along monitoring period .....	48
4.7 Total glyphosate and AMPA residue in the soil after 60 days .....	49
4.8 Residue glyphosate and AMPA in Upper Soil .....	51
4.9 Residue glyphosate and AMPA in Lower Soil .....	51

## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Physical properties of glyphosate .....	6
3.1 Chemical properties of soil in Nakorn Pha Tom .....	22
3.2 Physical properties of soil samples.....	24
3.3 Chemical properties of soil samples.....	24
3.4 Experimental details for monitoring glyphosate in leachate .....	31
3.5 Experimental details for determination residual glyphosate in soil.....	31
3.7 The chromatographic conditions.....	39
4.1 Degradation of glyphosate in soil after 60 days.....	53
4.2 Mass Balance of glyphosate ... ..	54
A-1 The amount of leachate collected in summer control group .....	61
A-2 The amount of leachate collected in summer experiment group .....	65
A-3 The amount of leachate collected in rainy control group .....	69
A-4 The amount of leachate collected in rainy experiment group .....	73
B-1 The amount of glyphosate in summer control group along monitoring period .....	77
B-2 The amount of glyphosate in summer experiment group along monitoring period .....	78
B-3 The amount of glyphosate in rainy control group along monitoring period .....	79
B-4 The amount of glyphosate in rainy experiment group along monitoring period .....	80
C-1 The amount of glyphosate in leachate in control group along the monitoring period .....	81
C-2 The amount of glyphosate in leachate in experiment group along the monitoring period .....	82
C-3 The amount of AMPA in leachate in control group along the monitoring period .....	83
C-4 The amount of AMPA in leachate in experiment group along the monitoring period .....	84
D Summarization of rainfall data in the Central Part of Thailand During 1996-2005 .....	85

**LIST OF ABBREVIATIONS**

$\mu\text{l}$	microlitre
AEC	anion Exchange Capacity
AMPA	amino methyl phosphonic acid
Ca	calcium
CaO	calcium oxide
CEC	cation Exchange Capacity
cm	centimeter
$\text{cm}^2$	square centimeter
cmol	centimoles
GPS	glyphosate
HDPE	high density polyethylene
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	potassium dihydrogen phosphate
KOH	potassium hydroxide
L	liter
Mg	magnesium
mg/kg	milligram per kilogram
MgO	magnesium oxide
ml	milliliter
ml/min	milliliter per minute
mm	millimeter
MRL	maximum residue limit
NaOCl	sodium hypochlorite
$^{\circ}\text{C}$	degree celsius
P	phosphorus
ppb	part per billion
ppm	part per million
RC	rainy control group
RE	rainy experiment group
SC	summer control group
SE	summer experiment group