

Litteraturstudie vedrørende effekten af pH i sprøjtevæsken og pH-regulerende additiver på effekten af pesticider, fortrinsvis ukrudtsmidler

Version 1.0 – december 2022

Jens Erik Jensen & Carsten Fabricius^a

^a SEGES Innovation P/S, Planter & Miljø

STØTTET AF

Promilleafgiftsfonden for landbrug

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING / BAGGRUND	3
2	INTRODUKTION TIL FORMULERINGER OG ADDITIVER	3
3	EFFEKTER AF PH I SPRØJTEVÆSKE	4
3.1	PH OG KEMISK LADNING	4
3.2	PH OG MOLEKYLERS STABILITET	4
3.3	PH OG VANDKVALITET	4
3.4	PH OG OPTAGELSE I PLANTER	5
4	PH-REGULERENDE ADDITIVER PÅ DET DANSKE MARKED	5
4.1	NOVABALANCE	6
4.2	PH-FIX 5	6
4.3	X-CHANGE	6
4.4	FOSMAGNIT	6
4.5	BIO PH CONTROL	7
4.6	ANDRE ADDITIVER	7
4.7	DEBAT OM ADDITIVERNES EFFEKT	7
5	PESTICIDAKTIVSTOFFERS STABILITET VED FORSKELLIGT PH	7
6	GLYPHOSAT OG PH I SPRØJTEVÆSKEN	10
7	ALS-HÆMMERE OG PH I SPRØJTEVÆSKEN	13
7.1	SULFONYLUREA-HERBICIDER	13
7.2	TRIAZOLPYRIMIDINER	15
8	UNDERSØGELSER VEDR. ANDRE AKTIVSTOFFER	16
8.1	MCPA OG 2,4-D	16
8.2	BENTAZON	17
8.3	PROHEXADION-CALCIUM	17
9	KONKLUSIONER	18
10	LITTERATURHENVISNINGER	19

1 INDLEDNING / BAGGRUND

I de senere år er der fra producentside lavet en kraftig markedsføring af additiver til plantebeskyttelsesmidler (pesticider), og særligt har der været fokus på de pH-regulerende additiver. Landmænd og rådgivere har ofte oplevet, at markedsføringen har været gennemført, uden at der har været præsenteret et solidt forsøgsgrundlag for anbefalingerne.

I projektet "Additivens påvirkning af effekt af planteværnsmidler" finansieret af Promilleafgiftsfonden for landbrug 2022 er en af aktiviteterne at udføre et litteraturstudie. Formålet med studiet er at kortlægge og sammenstille den eksisterende viden om betydningen af additiver – særligt additiver som bevirker en sænkning af sprøjtevæskens pH - på pesticiders effekt med hovedvægt på ukrudtsmidler. Der inddrages desuden tilgængelige data fra forsøg i ind- og udland. Endvidere søges det belyst, hvordan sammenhængen er imellem sprøjtevæskens pH og vandets hårdhedsgrad og indhold af mineraler. Denne rapport er resultatet af det gennemførte litteraturstudium og indsamling af forsøgserfaringer.

Denne første version af rapporten er sammenskrevet i december 2022, og resultaterne vil indgå ved en session på Plantekongres 2023, der afholdes i Herning den 11.-12. januar 2023. Det er hensigten, at der på baggrund af bemærkninger og yderligere dokumentation, som denne første udgave og indlægget i Herning måtte afføde, vil blive skrevet en opdateret version i første kvartal 2023.

En anden aktivitet, som denne rapport skal ses i tilknytning til, er en serie af forsøg udført ved Aarhus Universitet, Institut for Agroøkologi, Flakkebjerg, 2022. Disse forsøg er afrapporteret i en separat rapport med titlen "Additivens påvirkning af effekt af herbicider og fungicider" (Kudsk & Jørgensen 2022).

2 INTRODUKTION TIL FORMULERINGER OG ADDITIVER

Når et plantebeskyttelsesmiddel bliver udviklet af et firma, er fremstilling af en hensigtsmæssig formulering af stoffet en vigtig proces. De fleste pesticider har en lav vandopløselighed, og derfor bliver der tilsat forskellige formuleringsstoffer med det formål at gøre produktet håndterbart og let at opslemme/dispersere eller opløse i vand, der er det altdominerende bærestof til at bringe pesticiderne ud på de planter (bladoverflader, rødder mv.) eller jord, hvorfra pesticidet skal optages.

Et andet formål med tilsætning af formuleringsstoffer er at forøge optagelseshastigheden gennem bladoverfladen. Optagelsen i cellerne i et blad involverer gennemtrængning af bladets vokslag og kutikula, dernæst cellevæggen og til slut cellemembranen. Disse barrierer har forskellige egenskaber, og derfor er en optimal formulering en meget vigtig del af udviklingen af et pesticid.

Normalt vil formuleringskemikerne have gjort et godt stykke arbejde under udviklingen af pesticidet, og for de fleste pesticider er der enighed om, at der ikke er behov for anvendelse af yderligere additiver. Men nogle gange er det umuligt eller upraktisk at tilføje alle nødvendige formuleringsstoffer til selve pesticidet, og der kommer additiver (engelsk: adjuvants) ind i billedet. Additiverne er som oftest tankblandingsadditiver, der tilsættes til sprøjten sammen med pesticidet.

Brugen af visse additiver er meget veldokumenteret i litteraturen. Blandt andet har et stort antal forsøg vist, at de fleste – hvis ikke alle – glyphosatprodukter har effektmæssig gavn af tilsætning af ammoniumsulfat (AMS) og sprede-klæbemiddel, særligt ved lav dosering af aktivstoffet i sprøjtevæsken og ved ugunstige virkningsbetingelser.

Et andet eksempel er de hyppigt anvendte sulfonyleureamidler, hvor der generelt anbefales tilsætning af sprede-klæbemiddel, og for nogles vedkommende penetreringsolie (f.eks. MaisTer og Cossack OD). Andre pesticider anbefales anvendt med specialadditiver såsom PG26N (anbefalet additiv til bl.a. ukrudtsmidlerne Broadway og Rexade 440) eller Dash (anbefalet additiv til græsukrudtsmidlet Focus Ultra).

Tidligere forsøg udført af Aarhus Universitet har generelt vist, at det er fornuftigt at følge producentens anbefaling mht. anvendelse af additiv, og at anvendelse af andre typer af additiver ikke har forøget effekten væsentligt (Mathiassen, 2015).

Formålene med tilsætning af additiver til opblandet sprøjtevæske kan være mangeartede, f.eks. at

- Reducere afdrift under udsprøjtning (drift reduction adjuvants)
- Øge afsætningen og vedhæftningen af pesticidet på bladene (sprede-klæbemidler og olier)
- Forbedre regnfastheden af pesticidet (altså reducere tilbøjeligheden til, at bladvirkende pesticider bliver vasket af bladene ved dug eller regnvand afsat på bladene kort tid efter sprøjtning (bl.a. olier)
- Sikre hurtigere gennemtrængning af aktivstoffet gennem bladoverflader, som jo indebærer optagelse gennem bladenes vokslag, kutikula, cellevæg og cellemembran (bl.a. olier).
- Regulering af pH-værdien i sprøjtevæsken med henblik på at modvirke effekten af salte i sprøjtevæsken eller bringe pesticidaktivstoffet på en form, hvor det lettere optages af planten (pH-regulerende additiver)

Der kan være flere formål end de nævnte, listen skal ikke betragtes som værende udtømmende.

I denne rapport fokuseres primært på de pH-regulerende additiver, men ofte vil der være tale om, at pH-regulerende additiver samtidig ændrer flere forskellige forhold, ligesom der kan være vekselvirkninger mellem forskellige typer af additiver, der anvendes sammen i en sprøjteblanding.

3 EFFEKTER AF PH I SPRØJTEVÆSKE

pH i sprøjtevæsken kan have mange forskellige effekter relevante for sluteffekten af et sprøjtemiddel. Nogle af disse effekter er kort beskrevet nedenfor.

3.1 pH og kemisk ladning

En del pesticider er svage syrer og vil ved neutralt pH oftest optræde som negative ioner (anioner). Dette gælder eksempelvis glyphosat, sulfonyleureamidlerne, triazolpyrimidiner, phenoxysyrer m.fl. Ved at forsure sprøjtevæsken, kan man i nogle tilfælde bringe en større del af molekylerne på uladet form, hvilket i nogle tilfælde kan forøge optagelsen i bladene. Ved blanding med mikronæringsstoffer som f.eks. bor ser man ofte, at bor-produktet hæver pH i sprøjtevæsken, hvorfor det kan komme på tale med en justering af pH.

3.2 pH og molekylers stabilitet

Det er velkendt, at for lavt eller højt pH kan gøre molekyler ustabile i vandig opløsning. F.eks. er mange sulfonyleurea-herbicider ustabile ved lavt pH, idet det er den uladete form af molekylet, som er i risiko for kemisk hydrolyse, mens roeherbicidet phenmedipham er et eksempel på et stof, der er ustabil ved neutralt til højt pH.

3.3 pH og vandkvalitet

Der er en righoldig litteratur, som der ikke redegøres for i denne rapport, for hvordan vandkvaliteten kan påvirke effekten af især ukrudtsmidler. Det er navnlig forekomsten af kationer (positive ioner) og forskellige organiske stoffer i vandet, der har betydning. Kationer som calcium og magnesium er til stede i hårdt vand, som især forekommer i Østdanmark. Hårdest er vandet i hovedstadsområdet, Stevns, Sydsjælland, Møn og Lolland med hårdhedsgrader i intervallet 18-30 °dH. Østjylland, Fyn, det øvrige Sjælland og Bornholm har middelhårdt vand (12-18 °dH), mens det nordlige og vestlige Jylland har blødt til middelhårdt vand med hårdhedsgrader i intervallet 4-12 °dH. GEUS vedligeholder et kort, som viser vandets hårdhed i forskellige kommuner, og den lokale vandforsynings analysetabeller vil også angive det lokale vandværkssvands hårdhed.

For glyphosat er det vist, at ved neutralt pH i sprøjtevæsken kan en calcium- eller magnesium-ion binde et molekyle glyphosat, der dermed vanskeligt kan optages i bladet. Det kan beregnes, at calcium i sprøjtevand med hårdhedsgrad 20 °dH, kan binde 60 g glyphosat pr. 100 liter sprøjtevæske.

Tilsvarende kation-antagonisme ses med phenoxysyre-herbicer som MCPA og 2,4-D med flere.

Det er netop dette fænomen, der er hovedårsagen til den gavnlige effekt af tilsætning af ammoniumsulfat (AMS) til sprøjtevæske med hårdt vand i kombination med visse aktivstoffer. Ammonium fortrænger calcium som kompleksbinder til aktivstoffet, og sulfat fælder calcium, som det tungtopløselige calciumsulfat (gips). Tilsætning af syre til hårdt vand kan også modvirke kompleksbinding med kationerne og dermed have tilsvarende effekt som AMS.

3.4 pH og optagelse i planter

For sprøjtevæske afsat på blade kan pH påvirke optagelsen af ukrudtsmidlet gennem bladenes vokslag. Når først aktivstoffet er inde i plantecellen, må det antages at effekten af pH ophører.

En del af litteraturstudiet har været at finde dokumentation for, at optimalt pH i sprøjteopløsninger skulle være i intervallet 4,5 – 6, som det hævdes på etiketter og i visse markedsføringsmaterialer. Men bortset fra nogle generelle betragtninger om, at fysiologisk pH inden i plantecellerne ligger i dette interval, så har det været meget vanskeligt at finde videnskabeligt belæg for den generelle påstand.

En undtagelse skulle være organofosfor-insekticider og dimethoat, men disse er forbudte og bruges således ikke længere bruges i dansk landbrug. Disse aktivstoffer er mest stabile i vandig opløsning ved lavt pH.

4 PH-REGULERENDE ADDITIVER PÅ DET DANSKE MARKED

I Danmark markedsføres for tiden følgende pH-regulerende additiver (oversigten er ikke nødvendigvis fyldestgørende):

- Ammoniumsulfat (også kendt som svovlsur ammoniak) og markedsført af mange forskellige firmaer enten som teknisk rent produkt i fast form eller som færdige opløsninger i vand og kendt som Teamup, Speedup, Cabam, osv. Ammoniumsulfat ændrer ikke pH ret meget i de fleste vandkvaliteter.
- NovaBalance som markedsføres af FMC.
- pH-Fix 5, som markedsføres af DLA-gruppen.
- X-Change, som distribueres i Danmark af Nordisk Alkali
- Fosmagnit, som produceres og distribueres af firmaet Interfiller i Køge

- Bio pH Control, som markedsføres af firmaet BioNutria.

I de følgende afsnit er der nævnt lidt om de enkelte produkter, baseret på oplysninger tilgængelige på produkternes etiketter og/eller på firmaernes hjemmesider. Det skal dog pointeres, at additiver, modsat plantebeskyttelsesmidler, godt kan ændre sammensætning over tid og beholde deres navne.

4.1 NovaBalance

NovaBalance er baseret på fosforsyre, som er en stærk syre. Det beskrives på etiketten som: *Additiv der neutraliserer den uønskede effekt af hårdt vand. NovaBalance er et chelaterende, kompleksbindende og pH-regulerende middel, der blødgør og forbedrer vandkvaliteten til sprøjtebrug i forbindelse med sprøjtning med glyphosat-produkter. Anvendes som additiv sammen med phenmedipham-holdige herbicider, for at optimere pH i sprøjtevæsken. Neutraliserer uønsket pH-forøgelse som følge af brug af bor-holdige produkter. Visse insekticider tilhørende gruppen af pyrethroider er følsomme overfor højt pH i sprøjtevæsken. Forsøg fra Aarhus Universitet har vist, at ED₉₀-værdien falder med 57 %, når der tilsættes NovaBalance til MCPA ved bekæmpelse af kornblomst. Tilsætning af NovaBalance til MCPA forstærker effekten af MCPA.*

4.2 pH-Fix 5

pH-Fix 5 (i det følgende blot benævnt pH-Fix) produceres af Sudau Agro og forhandles i Danmark af DLA-gruppen. Det indeholder ifølge sikkerhedsdatabladet fosforsyre ligesom NovaBalance. På etiketten nævnes bl.a.: *pH-Fix 5 farver sprøjteopløsningen pink, så snart der opnås en optimal pH-værdi på 4,5–5,5. Ved tilsætning af pH-Fix 5 til sprøjteopløsningen er et pH-måleapparat, lakmuspapir eller grove estimater ikke længere nødvendige. Gennem anvendelsen af pH-Fix 5 neutraliseres saltene, der er opløst i hårdt vand, og opløsningen forsures. Den uønskede kompleksdannelse af plantebeskyttelsesstoffsaltene med alkalioner af sprøjtevandet undgås. Resultatet er den bedst mulige udnyttelse af den anvendte plantebeskyttelsesstoffsalt.*

4.3 X-Change

Dette produkt fremstilles af De Sangosse Ltd. i Storbritannien og distribueres i Danmark af Nordisk Alkali. Det eksakte indhold i produktet er uspecificeret, men det anføres på etiketten, at *X-Change anvendes til at "konditionere" en sprøjteopløsning, så den optimale effekt opnås. Indholdsstofferne blødgør vandet og regulerer pH samt virker skumdæpende. Anvendelse: X-Change kan anvendes i alle situationer og på alle tidspunkter, hvor der er behov for vandkonditionering eller pH-justering. X-Change neutraliserer calcium- og magnesiumioner i hårdt vand. Desuden sænkes pH til omkring 5. X-Change bruges eksempelvis sammen med glyphosat og ukrudtsmidler i roer, men anvendes også i frugtplantager og i grøntsager.*

4.4 Fosmagnit

Ifølge producenten Interfiller er Fosmagnit et flydende, koncentreret fosfor-magnesium-nitrat kompleks til gødsning af planter. Det reagerer surt og virker som en stødpude, der bevirker, at pH ikke stiger nævneværdigt i opløsninger. Fosmagnit erstatter også ifølge producenten behovet for andre additiver, da produktet både virker pH-regulerende og som buffer. Dette angives at være specielt relevant i forbindelse med glyphosat, idet det sikrer, at aktivstoffet forbliver aktivt. Ved en dosering på ca. 0,3 liter pr. 100 liter sprøjtevand sænkes pH til ca. 4-5, hvilket angives at være optimal pH for optagelse i planten. Endvidere anføres, at der opnås et lille tilskud af P og Mg ved brugen.

4.5 Bio pH Control

Producenten BioNutria skriver følgende om produktet på hjemmesiden: *Bio pH Control er et unikt, meget kraftigt pH sænkende produkt sammensat af 4 aktivstoffer, der altid bør tilsættes sprøjtevæsken, når der anvendes hårdt vand. Når pH i sprøjtevæsken er justeret til det optimale niveau, kan pesticidmængden ofte reduceres med 30-40 %. Der opnås ligeledes en bedre optagelse af mikronæringsstoffer. Endvidere undgås problemer med stoppede dyser, og sprøjten er altid ren. Når man sprøjter med glyphosat anbefaler vi, at du også tilsætter Bio Ammoniumsulfat til sprøjtevæsken. Kombinationen af Bio pH Control og Bio Ammoniumsulfat har hævet effekten af Glyphosat med op til 75 %. Dosering: Der skal normalt kun tilsættes 0,1 l/100 l vand - og ved meget hårdt vand, 0,3 l/100 l vand.*

Et andet sted skriver BioNutria følgende: *Ideel pH i sprøjtevand: Bladets pH ligger på ca 5,5, så der skulle pH i vores sprøjtevand helst ligge, til de gængse sprøjtninger. Der er dog undtagelser, hvor et lavere pH er en klar fordel. Det er til glyphosat-, clopyralid-, insekt-, phenmedipham-, hormon- og vækstreguleringssprøjtninger, her skal vi helst ned på pH 3. Undtagelserne er minimidler eller sulfonyl-urea produkter, de virker bedst ved pH 6-7, og nedbrydes relativt hurtigt ved lavere pH. (Brendstrup, 2021, pers.medd.)*

4.6 Andre additiver

Det er vanskeligt at få et fuldt overblik over markedet for additiver, og i de tilfælde, hvor det alene er en pH-sænkning, der giver effekten, vil man forvente, at man kan opnå samme effekt ved tilsætning af f.eks. citronsyre, eddikesyre eller fosforsyre, som ved at anvende et kommercielt produkt.

4.7 Debat om additivernes effekt

Årsagen til, at de pH-regulerende additiver er kommet i fokus, er at de er blevet intensivt markedsført af producenterne, ofte uden at der har været præsenteret et solidt forsøgsgrundlag for anbefalingerne. Markedsføringen er også nogle gange blevet kritiseret for at være "generaliserende" og unuancert, med anbefalinger såsom "brug additiv xxxx til alle ukrudtssprøjtninger". Ofte har der blandt landmænd og rådgivere været udtrykt frustration over manglen på dokumentation for effekten af de pH-sænkende produkter.

Det er manglen på solid forsøgsmæssig dokumentation, der har været anledning til dette litteraturstudium, der udføres som en aktivitet i projektet "Additivs påvirkning af effekt af planteværnsmidler" finansieret af Promilleafgiftsfonden for landbrug 2022. En anden aktivitet, som denne rapport skal ses i tilknytning til, er forsøgene udført ved Aarhus Universitet, Institut for Agroøkologi, Flakkebjerg, 2022. Disse forsøg er afrapporteret i en separat rapport.

Der har været en del debat i landbrugspressen, på sociale medier mv. om effekten af ovennævnte additiver. Oftest angives "positive erfaringer" med produkterne, og landmænd citeres for disse erfaringer. Andre drister sig til at hævde, at man generelt kan spare 30-40 pct. af doseringen, hvis pH i sprøjtetanken justeres til 5-5,5. Se f.eks. artikel fra [Effektivt Landbrug, 28. juni 2022](#).

Selv om disse praktiske erfaringer meget vel kan være korrekte, skal der advares mod generalisering ud fra sådanne resultater. Pesticidernes aktivstoffer er meget forskellige mht. fysisk-kemiske egenskaber og mht. deres opførsel i tankblandinger, så der savnes i høj grad systematiske forsøgsmæssige afprøvninger af produkterne med henblik på at finde det optimale pH ved udsprøjtning i forskellige vandkvaliteter.

5 PESTICIDAKTIVSTOFFERS STABILITET VED FORSKELLIGT PH

En del aktivstoffer er ustabile ved lavt pH i vandig opløsning, f.eks. fordi de kan blive hydrolyseret. Dette gælder bl.a. visse sulfonylurea-ukrudtsmidler. Det er også almindeligt kendt, at visse pyrethroid-insekticider

kan blive nedbrudt ved højt pH, hvorfor det bl.a. i Tyskland anbefales at tilsætte f.eks. citronsyre til tankblandinger, hvor der er højt pH.

Der findes internationale databaser, som indeholder et væld af egenskaber for pesticid-aktivstofferne. I forbindelse med pH-regulering er særligt stabiliteten af aktivstofferne i vandig opløsning interessant. Data for stabilitet af aktivstoffer i vandig opløsning kan findes i eksempelvis PPDB-databasen (University of Hertfordshire, Storbritannien, PPDB (2022)), som for næsten alle aktivstoffer, der er godkendt og anvendt i dag, viser halveringstid for stofferne i vandig opløsning ved pH 5, 7 og 9 og ved en temperatur på 20 °C. I tabel 1 er angivet halveringstid for forskellige aktivstoffer, som er godkendte og landbrugs-relevante i Danmark.

Tabel 1 omfatter ikke fungicid-aktivstoffer, da der ikke er fundet svampemidler, som er pH-følsomme. Tværtimod angives de i Danmark anvendte triazoler, strobiluriner og SDHI-midler at være stabile i vandig opløsning over et bredt interval af pH.

Der er grund til at advare mod overfortolkning af tallene i tabel 1. Tabellen angiver egenskaber for aktivstofferne og ikke for de færdigformulerede produkter. Et af formålene med formulering af produkterne – eller en sideeffekt heraf - kan være at "beskytte" aktivstoffet mod nedbrydning i vandig opløsning. Og f.eks. kapsel-suspensioner (CS-formuleringer) indkapsler jo aktivstofferne, så de kun langsomt frigøres og kommer i kontakt med vand.

Tabel 1 viser f.eks. klart, at aktivstoffet phenmedipham (Betanal m.fl. produkter) er ret ustabil i vandig opløsning ved pH 7 og meget ustabil ved pH på 9. Dette kunne være en indikation på, at forsuring af sprøjteopløsninger med phenmedipham kan være en fordel, og særligt i tankblandinger hvor der tilsættes mikronæringsstoffer med bor, som øger pH-værdien i opløsningen. Det er også blevet benyttet som argument i markedsføringen af pH-sænkende additiver.

Dette passer dog ikke nødvendigvis særligt godt med praktiske erfaringer, hvor f.eks. Bayer CropScience (Kloster, 2022, pers. komm.) nævner, at man aldrig har været ude for svigtende effekt af phenmedipham-produkter på grund af henstand af produkt opblandet i sprøjten, f.eks. pga. uventet regnvejr. Her skal man huske på, at phenmedipham har en meget lav opløselighed i vand (1,8 mg pr. liter ved 20 °C), og derfor kun i meget ringe grad vil være i vandig opløsning, hvorfor sprøjtevæsken mere består af en opslemning/vandig suspension af partikler med det lavt opløselige aktivstof.

Tabel 1 Stabilitet af aktivstoffer godkendt i Danmark ved tre pH-værdier dækkende let surt, neutralt og let basisk pH. Kolonnen Grp angiver middelgruppen: V=vækstreguleringsmiddel, H=herbicid, I=insekticid. Kilde: PPDB (2022).

GRP	AKTIVSTOF	EKSEMPEL PÅ MIDDEL	PH 5	PH 7	PH 9
H	2,4-D	-	Stabil	Stabil	Stabil
H	bentazon	Fighter 480	Stabil	Stabil	Stabil
V	ethephon	Cerone	9,9 d	2,5 d	1,4 d
H	fenoxaprop-P-ethyl	Primera Super og Foxtrot	19,2 d	23,2 d	0,7 d
H	florasulam	Primus, del af Broadway og Rexade 440	Stabil	Stabil	99 d
H	fluroxypyr	Starane-produkter m.fl.	Stabil	223 d	3,2 d
(fortsættes næste side)					

GRP	AKTIVSTOF	EKSEMPEL PÅ MIDDEL	PH 5	PH 7	PH 9
H	foramsulfuron	MaisTer	10 d	128 d	132 d
H	glyphosat	Roundup XL m.fl.	Stabil	Stabil	Stabil
H	iodosulfuron-methyl	Hussar Plus, Cossack	31 d	365 d	365 d
I	lambda-cyhalothrin	Lamdex og Kaiso-Sorbie	Stabil	Stabil	7 d
H	MCPA	M-750, Metaxon, U46M	Stabil	Stabil	Stabil
H	mesosulfuron-methyl	del af Atlantis, Hussar Plus og Cossack	7,2 d	253 d	318 d
H	metamitron	Goltix-midler	353 d	480 d	8,5 d
H	metsulfuron-methyl	Ally, Accurate, m.fl.	22 d	Stabil	Stabil
H	phenmedipham	Betanal-midler	47 d	0,5 d	7 min
V	prohexadion-calcium	Medax Max og Medax Top	3,2 d	66 d	Stabil
H	pyroxsulam	Broadway, Rexade, Serrate	Stabil	Stabil	Stabil
I	tau-fluvalinat	Mavrik	48 d	22,5 d	1,25 d
H	thifensulfuron-methyl	Harmony	5 d	180 d	90 d
H	tribenuron-methyl	Express, Nuance m.fl.	1 d	16 d	Stabil
H	triflursulfuron-methyl	Safari	3,7 d	32 d	36 d
V	trinexapac-ethyl	Moddus M, Cuadro NT, m.fl.	Stabil	Stabil	10,9 d

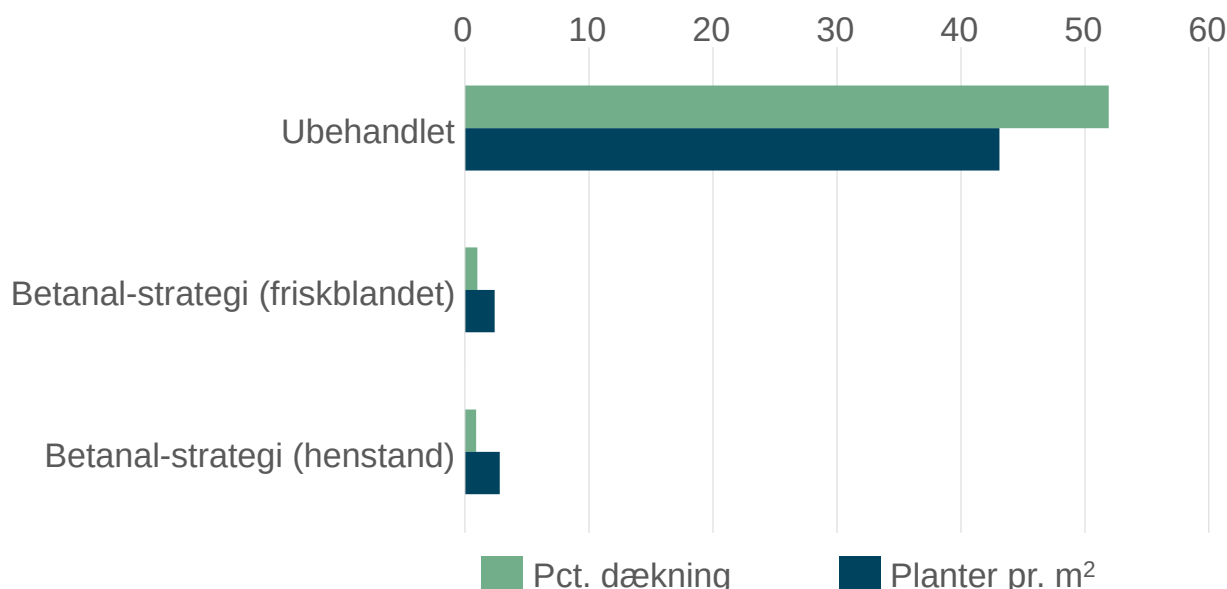
Mikkel Nilars fra Nordic Beet Research (Nilars, 2022, pers.komm.) oplyser, at han har gennemført forsøg i 2021 og 2022 for at afklare evt. svigtende effekt ved henstand af phenmedipham i opblandet sprøjtevæske. Han skriver: *Jeg lavede tre forsøg sidste år (2021) (hvoraf kun de to blev høstet). I sidste års forsøg var Betanal (phenmedipham) med som en del af en strategi. Her havde jeg et "normalt" led og et led, hvor Betanal blev blandet i 24 timer før (resten af produkterne blev blandet i umiddelbart før sprøjtning) – jeg kunne ikke se nogen forskel i effekt på de to led i de tre forsøg i 2021.*

Jeg har gentaget forsøgene i år (2022). I år har jeg dog sammenlignet to led, hvor der udelukkende er anvendt Betanal. Effekten forventes derfor ikke at være på højde med de led, hvor der er anvendt en strategi med flere midler. Også i år har jeg sammenlignet et led, hvor Betanal blev blandet i vandet 24 timer før sprøjtning med et led, hvor Betanal blev blandet i umiddelbart før. Jeg har heller ikke i år set signifikant forskel på de to led.

Min konklusion for de to års forsøg med Betanal i sukkerroer er derfor, at holdbarhed som følge af pH ikke er noget problem i almindelig sprøjtning. Der sker ikke nedbrydning af betydning de første timer efter opblanding. Skulle sprøjtearbejdet af den ene eller anden grund blive afbrudt, er det heller ikke et meget stort problem, så længe sprøjtearbejdet kan genoptages så hurtigt som muligt – og helst senest inden for samme dag.

Vores pH i vandet på Sofiehøj er forholdsvis højt, da det ligger omkring 8,0 – og vandet opbevares i laboratoriet ved ca. 18-20°C.

Resultater af forsøgene fra 2021 er vist i figur 1.



Figur 1. Effekt af ren Betanal-strategi i sukkerroer ved anvendelse af frisk-opblandet sprøjtevæske hhv. sprøjtevæske, som har henstået i 24 timer i vand med en pH-værdi på ca. 7,4. I strategierne er anvendt i alt 6 liter Betanal fordelt over 4 sprøjtninger. Kilde: Nilars, 2021.

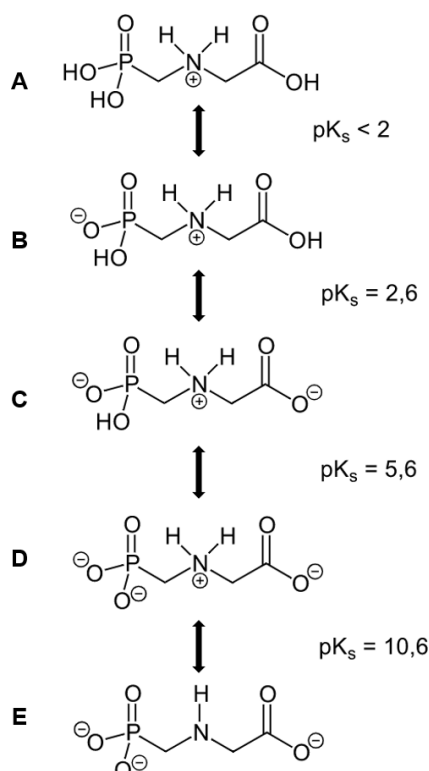
Hvis teorien fra tabel 1 holder i forhold til en tankblanding af et formuleret produkt – så burde man have mindre end 25 pct. af den oprindelige dosis Betanal tilbage i den blanding der har henstået 24 timer – hvilket helt sikkert ville have kunnet ses i effekten. Men der blev ikke observeret nogen forskel i effekt. Disse iagttagelser understreger tydeligt manglen på systematiske afprøvninger af pH-regulerende additiver til forskellige grupper af pesticider.

Omvendt skal det nævnes, at andre aktivstoffer, f.eks. MCPA, glyphosat og nogle sulfonyleurea-midler har en noget højere vandopløselighed og derfor vil være at finde i opløst form i sprøjtevæsken og dermed tilgængelig for eventuel nedbrydning i sprøjtetanken ved henstand. Det er i litteraturen vist, at dette kan være en relevant årsag til nedbrydning og svigtende effekt af sulfonyleurea-midlerne.

6 GLYPHOSAT OG PH I SPRØJTEVÆSKEN

Glyphosat formuleres i kommercielle produkter som salte, der er let opløselige i vand. Bedst kendt er isopropylamin-saltet, der har været anvendt og stadig anvendes i mange glyphosat-produkter, herunder Roundup XL (tidligere Roundup Bio). Der anvendes dog også andre salte i de kommercielle produkter. Roundup PowerMax indeholder dog et ammonium-salt og Roundup Flex XL et kaliumsalt af glyphosat. Glyphomax 48 HL indeholder et dimethylamin-salt (DMA-salt).

Glyphosatomolekylet har syre-base-egenskaber og skifter ladning alt efter, hvad pH er i sprøjtevæsken. Det fremgår af figur 2, at glyphosat ved neutralt pH vil være på formen D, altså en zwitterion med en positiv og tre negative ladninger, altså en nettoladning på minus 2.



Figur 2. Glyphosatmolekylet skifter ladning afhængigt af pH-værdien i væsken. pK_s-værdierne er vist i figuren. Ved pH 7 (neutral) vil langt størsteparten af glyphosaten være på formen D, altså som en ion med både positive og negative ladninger og en nettoladning på -2. Ved pH=5,6 vil halvdelen være på form C og halvdelen på form D. Det ses også, at pH skal ned i nærheden af 2 for at nettoladningen bliver 0.

Det er, som ovenfor nævnt, velkendt fra litteraturen, at effekten af glyphosat kan modvirkes af visse positive ioner (kationer) i sprøjtevæsken. I dansk vand er særligt calcium og magnesium relevant (hårdt vand, som særligt findes i Østdanmark), men også jern, mangan og aluminium kan være problematiske som antagonister til glyphosat. Dette er afklaret i adskillige videnskabelige artikler, og der kan bl.a. henvises til Nalewaja & Matysiak (1991, 1992, 1993), Hall *et al.* (2000); Bailey *et al.* (2002), Pratt *et al.* (2003); Bernards *et al.* (2005); Nurse *et al.* (2008).

Firmaet BioNutria, som sælger Bio pH Control, har fået udført forsøg med logaritmesprøjte hos Agrolab. Forsøgene er udført med henholdsvis nedvisning af en etableret rødsvingelmark og bekæmpelse af spildraps. Forsøgene er udført med et glyphosat-produkt med 360 gram glyphosat pr. liter. Resultaterne er vist i tabel 2 og 3.

Tabel 2. Resultater af forsøg med glyphosat (360 g/l) til nedvisning af rødsvingel udført af Agrolab for Bio-Nutria i august 2021. BpHC angiver tilsætning af Bio pH Control i liter pr. 100 liter vand, AMS angiver tilsætning af Bio AmmoniumSulfat i liter pr. ha. Effekter er fra bedømmelse 20 dage efter sprøjtning.

VANDBEHANDLING	EFFEKTER VED FALDENDE GLYPHOSAT-DOSERING						
Glyphosat-dosis l/ha	3	2,5	2	1,5	0,725	0,36	0,18
0,15 BpHC + 2 AMS	95	90	90	90	85	50	30
2 AMS	90	85	80	80	80	30	15
0,15 BpHC	85	85	75	75	75	30	20
Ingen additiv	70	70	60	60	60	0	0

Tabel 3. Resultater af forsøg med glyphosat (360 g/l) til bekæmpelse af spildraps udført af Agrolab for Bio-Nutria i august 2021. BpHC angiver tilsætning af Bio pH Control i liter pr. 100 liter vand, AMS angiver tilsætning af Bio AmmoniumSulfat i liter pr. ha. Effekter er fra bedømmelse 6 dage efter sprøjtning.

VANDBEHANDLING	EFFEKTER VED FALDENDE GLYPHOSAT-DOSERING				
Glyphosat-dosis l/ha	3	1,5	0,75	0,375	0,1875
0,15 BpHC + 2 AMS	99	99	95	75	30
2 AMS	95	95	90	60	15
0,15 BpHC	95	95	90	45	0
Ingen additiv	85	80	70	20	0

Rådgivningsvirksomheden VKST udførte i 2021 et demonstrationsforsøg med nedvisning af vårhvede. Der blev undersøgt to glyphosatprodukter, Glyphomax HL (480 g glyphosat pr. liter) og Roundup PowerMax (720 g glyphosat pr. kg). Vårhveden blev behandlet den 1. juni i vækststadiet 32, og de to glyphosatprodukter blev tilsat enten 2 liter ammoniumsulfat-opløsning pr. ha, 0,2 liter NovaBalance pr. 100 liter vand eller 0,2 liter Bio pH Control pr. 100 liter vand. Endvidere blev der afprøvet to vandmængder på hhv. 120 og 240 liter pr. ha. Resultaterne var ifølge rapporten (VKST, 2021):

- Effekten på vårhveden indtraf tydeligt allerede efter en uge
- Uanset glyphosat-produkt og væskemængde gav tilsætning af ammoniumsulfat den bedste effekt
- Forsuring af vandet med NovaBalance eller Bio pH Control gav kun en lille forbedring af effekten – og langt fra effekten som af ammoniumsulfat, se foto 1.
- Ved 240 l vand pr. ha var effekten af 175 g glyphosat pr. ha ret beskeden. Når der blev tilsat ammoniumsulfat til de 240 l vand, var effekten fuldstændig på linje med 120 l vand pr. ha.



Foto 1. Nedvisning af vårhvede med 175 g glyphosat/ha i Roundup PowerMax med 120 l vand/ha. Parcellen til venstre fik tilsat ammoniumsulfat, og parcellen til højre fik tilsat et forsurningsmiddel. Parcellerne blev sprøjtet den 1. juni og fotograferet den 17. juni. Kilde: VKST (2021).

7 ALS-HÆMMERE OG PH I SPRØJTEVÆSKEN

7.1 Sulfonylurea-herbicider

Mange sulfonylurea-aktivstoffer er svage syrer, f.eks. tribenuron-methyl (Express 50 SX, Nuance Max 75 WG m.fl.), som opgives at have en pK_s -værdi på 4,65 (PPDB, 2022), dvs. ved neutralt pH vil molekylet hovedsageligt være på den dissocierede form (anion). Vandopløseligheden stiger meget med stigende pH, og omvendt øges adsorptionen til lerpartikler (som ofte indgår i formuleringen) med faldende pH-værdi. Tribenuron-methyl er med en halveringstid på 1 dag i vandig opløsning ved pH 5 et af de aktivstoffer, hvor man ikke vil anbefale tilsætning af forsurnende additiver.

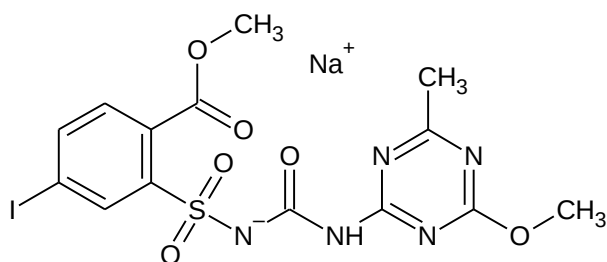
Mathiassen (2015) undersøgte i potteforsøg effekten af metsulfuron-methyl (Ally 20 SX, Nicanor m.fl.) mod agerstedmoder ved anvendelse af forskellige additiver. Resultaterne er sammendraget i tabel 4. NovaBalance gav kun en beskeden reduktion i ED_{90} -værdien, mens pH-Fix 5 halverede ED_{90} .

Tabel 4. ED₉₀-værdier (dosis der giver 90 pct. effekt) af metsulfuron-methyl mod kornblomst i pottforsøg ved anvendelse af forskellige additiver. pH-reducerende additiver er vist med fed skrift (Mathiassen (2015)).

ADDITIV	ED ₉₀
Intet additiv	2,424
NovaBalance	2,213
pH-Fix 5	1,173
Squall	1,617
Silwet Gold	0,228
Dash	0,513
Fieldor Max	1,56
Renol	0,564

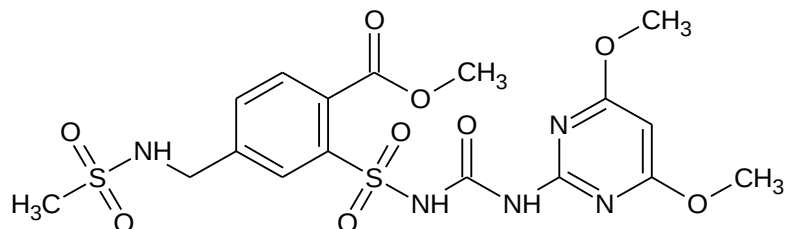
Figur 3. viser molekylet iodosulfuron-methyl-natrium, som indgår i Cossack OD, og figur 4 viser molekylet mesosulfuron-methyl, som er det andet aktivstof i Cossack OD.

Iodosulfuron-methyl-natrium angives i litteraturen (Anonym, 2001) at have en vandopløselighed, der ved pH 7,6 er 60 g pr. liter. Vandopløseligheden er kraftigt pH-afhængig og er ved pH 4 0,02 g pr. liter, ved pH 5 0,17 g pr. liter, pH 7 25 g pr. liter, pH 9 65 g pr. liter. Iodosulfuron-methyl er en svag syre, med en pKs-værdi på 3,2, hvilket betyder at det ved neutralt pH vil være på anion-formen, mens det ved pH under de 3,2 vil være fortrinsvis på uladet form. Som det fremgår af tabel 1, er aktivstoffet forholdsvis stabilt i vandig opløsning, dog er molekylet udsat for hydrolyse i ved lavt pH, idet halveringstid angives til at være 3-4 dage ved pH 4.



Figur 3. Iodosulfuron-methyl-natrium, som bl.a. indgår i ukrudtsmidlerne Hussar Plus OD, Cossack OD og Atlantis OD. Aktivstoffet er et natriumsalt, der er ved neutralt pH er forholdsvis letopløseligt i vand.

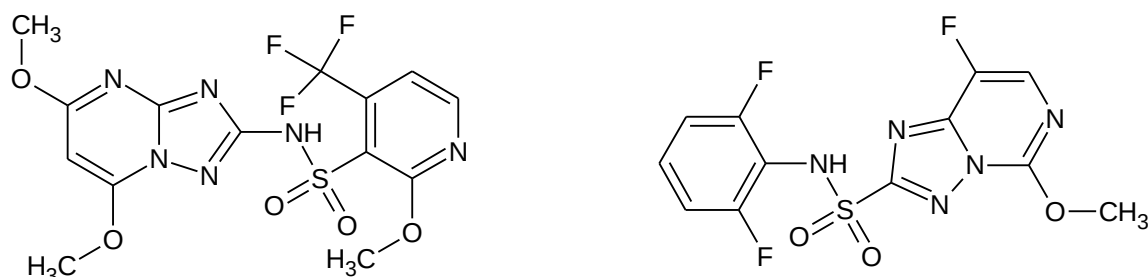
Mesosulfuron-methyl (figur 4) er angivet til at have en vandopløselighed på 0,48 g pr. liter ved pH 7. Ved hhv. pH 5 og 9 er de tilsvarende værdier pH 4: 2.15 mg pr. liter og 15,4 g pr. liter (BVL, 2022).



Figur 4. Mesosulfuron-methyl, som bl.a. indgår i ukrudtsmidlerne Hussar Plus OD, Cossack OD og Atlantis OD. Aktivstoffet er et natriumsalt, der er letopløseligt i vand.

7.2 Triazolpyrimidiner

Herbicide Broadway indeholder aktivstofferne pyroxsulam og florasulam (figur 5), der begge tilhører gruppen af triazolpyrimidiner. De angives at være stabile over et bredt interval af pH-værdier (PPDB, 2022). Vandopløseligheden af såvel pyroxsulam som florasulam øges kraftigt ved øget pH, idet opløseligheden er angivet til at være 0,012 g pr. liter ved pH 4, 3,2 g pr. liter ved pH 7 og 13,7 g pr. liter ved pH 9. Begge disse aktivstoffer angives også at være svage syrer med pKs=4,67 (pyroxsulam) og pKs=4,54 (florasulam) (BVL 2022; PPDB 2022).



Figur 5. Pyroxsulam (venstre) og florasulam (højre) er aktivstoffer, som indgår i ukrudtsmidlerne Broadway og Rexade 440. Begge aktivstoffer tilhører gruppen af triazolpyrimidiner. De har også egenskaber som svage syrer, og vil være negativt ladede i vandig opløsning ved neutralt pH.

Der er ved litteraturgennemgangen ikke fundet ret mange resultater, som kan belyse effekten af pH-reducerende additiver på pyroxsulam + florasulam. Mathiassen (2015) undersøgte dog tilsætning af forskellige additiver til ukrudtsmidlet Broadway ved bekæmpelse af agerrævehale. Som standard var der anvendt additivet PG 26N, som anbefales på Broadway-etiketten. Ved anvendelse af de øvrige additiver, er PG 26N erstattet af disse. Resultaterne er vist i tabel 5. Det fremgår, at både NovaBalance og pH-Fix 5 har øget den dosering, som kræves for 90 pct. effekt mod agerrævehale. Hvis disse resultater kan overføres til markforhold, kan forsurende additiver være ødelæggende for effekten i dette tilfælde.

Tabel 5. ED₉₀-værdier (dosis der giver 90 pct. effekt) af Broadway mod agerrævehale i potteforsøg ved anvendelse af forskellige additiver. pH-reducerende additiver er vist med fed skrift (Mathiassen (2015)).

ADDITIV	ED ₉₀
PG 26N	1,01
NovaBalance	14,39
pH-Fix 5	1,45
Squall	10,12
Silwet Gold	3,78
Dash	0,58
Fieldor Max	5,16
Renol	4,23

8 UNDERSØGELSER VEDR. ANDRE AKTIVSTOFFER

8.1 MCPA og 2,4-D

MCPA og 2,4-D er eksempler på ukrudtsmidler, som påvirkes af kation-antagonisme ligesom glyphosat. Da MCPA er en svag syre med $pK_s=3,73$, og 2,4-D en lidt stærkere syre med $pK_s=3,40$ (PPDB, 2022), vil aktivstofferne være altovervejende på anionform ved neutralt pH, når disse aktivstoffer er formuleret som syrer, men som det fremgår af tabel 1, er aktivstofferne stabilt over et meget bredt pH-interval.

Mathiassen (2015) undersøgte i potteforsøg effekten af tilsætning af NovaBalance, pH-Fix 5 og andre additiver til MCPA ved bekæmpelse af kornblomst. pH i sprøjtevæsken med MCPA blev nedsat fra 6,8 til 4,4 i blanding med NovaBalance og 5 i blanding med pH-Fix 5. Resultaterne er vist i tabel 6

Tabel 6. ED₉₀-værdier (dosis der giver 90 pct. effekt) af MCPA mod kornblomst i potteforsøg ved anvendelse af forskellige additiver. pH-reducerende additiver er vist med fed skrift (Mathiassen (2015)).

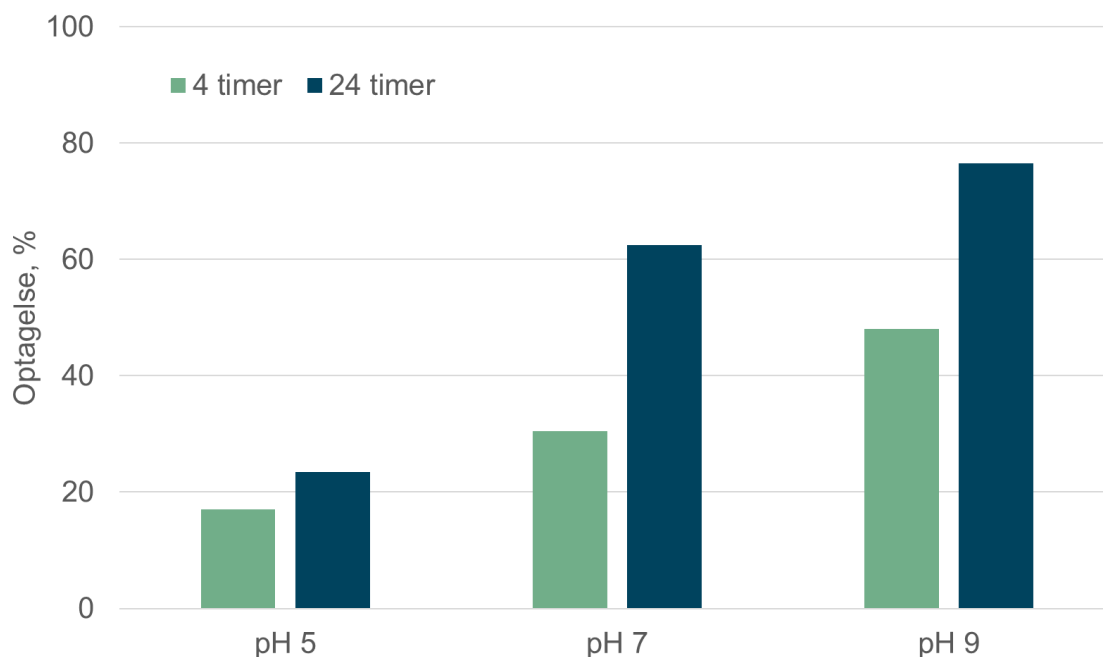
ADDITIV	ED ₉₀
Intet additiv	0,100
AMS + Contact	0,048
NovaBalance	0,043
pH-Fix 5	0,061
Squall	0,101
Silwet Gold	0,393
Dash	0,411
Fieldor Max	0,093
Renol	0,053

Mathiassen (2014) undersøgte effekten af additiver til MCPA anvendt mod agertidse i pottforsøg ved optimal vanding og tørkestress. Additiverne ammoniumsulfat+Contact (spredede-kæbemiddel), Dash, pH-Fix 5, Penol og Renol blev anvendt. Der blev i forsøget ikke opnået nogen forbedring i effekten af MCPA ved tilsætning af ammoniumsulfat + Contact, Dash, PH-fix 5, Penol eller Renol. Derimod sås en stor effekt af tørkestress på effekten af MCPA, hvor effekten af 750 g MCPA pr. ha blev halveret ved tørkestressede planter.

Så selv om tilsætning af additiv giver forbedret effekt mod én ukrudtsart, er det langtfra sikkert, at det forbedrer effekten mod andre, hvilket resultaterne fra Solvejg Mathiassens forsøg fint illustrerer.

8.2 Bentazon

Bentazon sælges i Danmark udelukkende som natrium-salt. Liu (2004a,b) undersøgte optagelsen af bentazon-Na i planter af hestebønne (*Vicia faba*) og gul sennep (*Sinapis alba*) som funktion af pH-værdien i sprøjtevæsken. Resultatet var, at optagelsen af bentazon indenfor det første døgn efter udsprøjtning var mere end 3 gange større ved pH 9 end ved pH 5 (se figur 6). Selv om bentazon er en syre og primært forekommer som anion ved både neutralt og fysiologisk pH, synes der altså for dette aktivstof at være en omvendt sammenhæng mellem pH og optagelse / effekt.



Figur 6. Optagelse af bentazon-natriumsalt i sennepsblade 4 og 24 timer efter udsprøjtning. Kilde: Liu (2004a,b)

8.3 Prohexadion-Calcium

Prohexadion-Ca er et aktivstof, som findes i vækstreguleringsmidlerne Medax Max (sammen med trinexapac-ethyl) og Medax Top (sammen med mepiquat-chlorid).

BASF har i Tyskland i mindst 15 år anbefalet tilsætning af ammoniumsulfat til Medax Top, og siger (BASF, 2022), at man kan sænke dosis af Medax Top med 20 % ved anvendelse af ammoniumsulfat som additiv. Effekten skulle til dels være en pH-sænkende effekt, og dels en effekt af, at Ca-ionerne i sprøjtevæsken

forbinder sig til sulfat-ionerne og fælder som calciumsulfat, hvorved der dannes et prohexadion-ammonium-salt og en større del af aktivstoffet bringes på syreform, som forventeligt lettere optages i planterne.

Det er dog, udover et enkelt BASF-forsøg, som SEGES har kendskab til, meget vanskeligt i litteraturen eller i forsøgsrapporter at finde yderligere belæg for anbefalingerne.

9 KONKLUSIONER

Som resultatet af studiet kan følgende konklusioner fremdrages:

- Det er vanskeligt i litteraturen at finde belæg for en generel anbefaling om at forsure sprøjtevæske med aktuelle vandkvaliteter i Danmark og de pesticider, der er godkendt i Danmark. Flere kilder nævner, at neutralt til let surt pH (pH i intervallet 5,5-7) er optimalt til sprøjtning med mange pesticider, men de få undersøgelser, der nævnes, er ofte udført på cellekulturer og er derfor langt fra praksisnære forhold. Vær derfor varsom med at følge generelle anbefalinger om forsuring af sprøjtevæske.
- Der er god dokumentation for forsuring af sprøjtevæske med glyphosat, men mange forsøgsresultater tyder på, at tilsætning af ammoniumsulfat, der er en generel anbefaling netop til glyphosat-midler ved lave doseringer og/eller ugunstige virkningsbetingelser, er fuldt så effektivt eller mere effektivt end forsuring. Det tyder på, at hovedeffekten af såvel ammoniumsulfat som forsuringen er modvirkning af den antagonistiske effekt af kationer som calcium og magnesium. Der er dog i visse tilfælde ved hårdt vand set øget effekt ved forsuring udover effekten af ammoniumsulfat.
- Phenoxysyrer som MCPA, 2,4-D og dicamba (sidstnævnte er ikke længere godkendt i DK) er, som navnet antyder, syrer ligesom glyphosat. De vil være at finde primært som anioner i sprøjtevæsken ved neutralt pH, når de anvendes som saltformuleringer. Der er i litteraturen belæg for, at disse aktivstoffer påvirkes af kation-antagonisme ligesom glyphosat, og der er i forsøg fundet stor effekt af tilsætning af ammoniumsulfat til sprøjtevæsken, i hvert fald mod visse ukrudtsarter. Der er også i litteraturen studier, hvor reduktion af pH fremmer optagelsen og dermed effekten af disse herbicid-aktivstoffer.
- Sulfonylurea-midlerne er ustabile ved vandig opløsning i lavt pH. Et eksempel herpå er tribenuron-methyl, som har en halveringstid på 1 dag ved pH 5. Dette kan have betydning ved henstand af opblandet sprøjtevæske. Der er også i udenlandske forsøg fundet eksempler på, at ændring af pH i sprøjtevæsken med sulfonylurea-midler har ændret spektret af ukrudtsarter, som bekæmpes.
- Selv om visse aktivstoffer som f.eks. phenmedipham angives som ustabile ved højt pH, så er dette ikke ensbetydende med, at en forsuring af sprøjtevæsken er gavnlig, jfr. resultater fra forsøg hos Nordic Beet Research.
- Der er ikke fundet nogen dokumentation for forsuring af sprøjtevæske til svampemidler og vækstreguleringsmidler, med undtagelse af prohexadion-Ca, der angives at kvittere positivt for tilsætning af ammoniumsulfat, der neutraliserer calcium-ioner i sprøjtevæsken, og dermed er det også muligt, at der kan være en tilsvarende effekt af en let forsuring af sprøjtevæsken.
- Visse pyrethroider er ustabile ved højt pH, og ved tilsætning af f.eks. mikronæringsstoffer som bor til sprøjtevæsken, kan pH i nogle tilfælde komme på et kritisk niveau. Derfor anbefales i sådanne situationer i praksis forsuring af sprøjtevæsken med et passende additiv.
- Der savnes stadig et større forsøgsgrundlag, især under praksisnære forhold, for pesticidernes respons på tilsætning af forsurende additiver. I det omfang læserne er bekendte med forsøg, som kan supplere resultaterne nævnt i denne rapport, opfordres man til at give besked herom til forfatterne, så disse resultater kan blive skrevet ind i denne syntese.

10 LITTERATURHENVISNINGER

Bailey WA, Poston DH, Wilson HP & Hines TE (2002) Glyphosate interactions with manganese. *Weed Technology* **16**, 792-799.

BASF (2022). Personlig kommunikation.

Bernards ML, Thelen KD & Penner D (2005) Glyphosate efficacy is antagonized by manganese. *Weed Technology* **19**, 27-34.

Brendstrup, I (2021). Personlig kommunikation.

Devkota P & Johnson WG (2019) Efficacy of dicamba and glyphosate as influenced by carrier water pH and hardness. *Weed Technology* **34**, 101-106.

Gauvrit C (2003) Glyphosate response to calcium, ethoxylated amine surfactant, and ammonium sulfate. *Weed Technology* **17**, 799-804.

Green JM & Beestman GB (2007) Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. *Crop Protection* **26**, 320-327.

Green JM & Cahill WR (2003) Enhancing the biological activity of nicosulfuron with pH adjusters. *Weed Technology* **17**, 338-345.

Green JM & Hale T (2005) Increasing and decreasing pH to enhance the biological activity of nicosulfuron. *Weed Technology* **19**, 468-475.

Green JM & Hale T (2007) Increasing the biological activity of weak acid herbicides by increasing and decreasing the pH of the spray mixture. In: *Pesticide formulations and delivery systems, 25th volume: Advances in crop protection technologies* Vol. STP 1470 (eds. M Salyani & G Lindner), 62-71. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

Hall GJ, Hart CA & Jones CA (2000) Plants as sources of cations antagonistic to glyphosate activity. *Pest Management Science* **56**, 351-358.

Kloster, I (2022) Personlig kommunikation.

Kudsk P & Jørgensen LN (2022) Additivers påvirkning af effekt af herbicider og fungicider. Rapport fra DCA – Nationalt Center for Fødevarer og Jordbrug. Institut for Agroøkologi, Aarhus Universitet.

Liu ZQ (2004) Bentazone uptake into plant foliage as influenced by surfactants and carrier pH. *Australian Journal of Agricultural Research* **55**, 967-971.

Liu Z (2004) Bentazone uptake into plant foliage as influenced by surfactants and carrier pH. *Crop & Pasture Science* **55**, 967-971.

Mathiassen SK (2015) Screening of new adjuvants for herbicides. In: *Applied crop protection 2014* DCA Report 58 (eds LN Jørgensen, BJ Nielsen, PK Jensen, P Kudsk, SK Mathiassen, P Hartvig & M Kristensen), 135-137. Aarhus University, DCA - Danish Centre for Food and Agriculture, Foulum, Denmark.

Mathiassen SK (2014) Betydning af tørkestress og additiver for effekt af MCPA og glyphosat på agertidse. In: *Anvendelsesorienteret planteværn 2013* DCA Rapport 41 (eds LN Jørgensen, BJ Nielsen, PK Jensen, P Kudsk, SK Mathiassen, P Hartvig & M Kristensen), 117-119. Aarhus University, DCA - Danish Centre for Food and Agriculture, Foulum, Denmark.

Nalewaja JD & Matysiak R (1991) Salt antagonism of glyphosate. *Weed Science* **39**, 622-628.

Nalewaja JD & Matysiak R (1992) Species differ in response to adjuvants with glyphosate. *Weed Technology* **6**, 561-566.

Nalewaja JD & Matysiak R (1993) Influence of diammonium sulfate and other salts on glyphosate phytotoxicity. *Pesticide Science* **38**, 77-84.

Nilars, M (2021) Strategier til ukrudtsbekæmpelse i sukkerroer. Rapport med forsøgsresultater og resultat-tabeller. 505-2021 Annual Report. Online: <https://www.nordicbeet.nu/wp-content/uploads/2022/03/505-2021-strategier-til-ukrudtsbekaempelse-i-sukkerroer.pdf>

Nilars, M (2022) Personlig kommunikation.

Nurse RE, Hamill AS, Kells JJ & Sikkema PH (2008) Annual weed control may be improved when AMS is added to below-label glyphosate doses in glyphosate-tolerant maize (*Zea mays* L.). *Crop Protection* **27**, 452-458.

PPDB (2022) Pesticide Properties Database. Online: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

Pratt D, Kells JJ & Penner D (2003) Substitutes for ammonium sulfate as additives with glyphosate and glufosinate. *Weed Technology* **17**, 576-581.

Thelen KD, Jackson EP & Penner D (1995) The basis for the hard-water antagonism of glyphosate activity. *Weed Science* **43**, 541-548.

VKST (2021). Planteavlberetning 2021. VKST, Fulbyvej 15, 4180 Sorø.

Wosnica Z, Nalewaja JD, Messersmith CG et al. (2001) Sulfosulfuron efficacy is affected by surfactants, pH of spray mixture, and salts. In: *Pesticide formulations and application systems: A new century for agricultural formulations, twenty first volume* (11-22. American Society for Testing and Materials (ASTM).