

Retención de Simazina en Suelos de Olivar

María José Martínez Cordón¹; Rafael De Prado Amian²; María Dolores Osuna Ruiz³

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Edif. 401, 4^a planta. Colombia²; Departamento de Química Agrícola y Edafología. Edif. Marie Curie, 3^a Planta. Universidad de Córdoba. España. ³ Centro de Investigación Finca la Orden. Departamento de Hortofruicultura. Badajoz España

RESUMEN

Simazina es un herbicida de preemergencia que ha sido ampliamente usado en olivar desde los años 70 debido a su asequible precio y alta eficacia. El uso de cubiertas vegetales vivas es una práctica habitual en los cultivos para reducir el fenómeno de escorrentía superficial, protegiendo así el suelo contra la erosión hídrica, a la vez que estas pueden actuar como filtros de herbicidas, disminuyendo los riesgos de contaminación de las aguas superficiales. Además estas cubiertas pueden producir una estratificación de las propiedades fisicoquímicas del suelo.

El objetivo de este estudio fue comparar y evaluar el fenómeno de adsorción-desorción de simazina para tres sistemas de manejo del suelo en condiciones de no laboreo: (1): Suelo desnudo en condiciones de no laboreo, NL; (2) Suelo desnudo y cubiertas vegetales vivas segadas químicamente en primavera, NLCQ; (3) Suelo desnudo y cubiertas vegetales vivas segadas mecánicamente en primavera NLCM. Normalmente para predecir la movilidad de un compuesto en suelo se emplean los coeficientes de distribución entre la fase sólida y la solución del suelo (K_d). Estos valores se suelen determinar en la superficie del suelo y son específicos para un determinado compuesto químico y un determinado tipo de suelo, ya que están íntimamente relacionadas con las características físico-químicas del mismo. Los resultados muestran que simazina es débilmente retenida en estos suelos y que a pesar de se encontraron diferencias, principalmente con respecto al contenido de materia orgánica, en los diferentes sistemas de manejo, estas no han sido suficientes para producir una diferenciación en el fenómeno de retención del herbicida.

PALABRAS CLAVE: Simazina, suelo, adsorción, desorción, sistemas de manejo de suelo.

ABSTRACT- Simazine Retention in olives orchard soils

Simazine is the preemergence herbicide most used in olive orchard since 70's because of its low cost and high efficiency. The use of live covers is a common practice to reduce runoff, as they protect the soil from the erosive phenomena, but they can also act as filters of herbicides, reducing the risks of surface water contamination. Furthermore, a stratification of soil physical-chemical properties can take place whit the use of plants covers in a soil. The aims of this study were to compare and evaluate the adsorption-desorption behavior of simazina in three different non-tillage systems (1): Bare soil, NL; (2) Bare soil and grassed covers chemically controlled, NLCQ and, (3) Bare soil and grassed covers mechanically controlled, NLCM. Pesticide soil/solution distribution coefficients (K_d values) are utilized to predict soil mobility of the compounds. The values are specific for a given chemical in a given soil sample, normally taken from surface soil, and are normally related to selected soil properties. Simazine is low retained in these soils. The result obtained shown differences in soil organic matter contents in the tree soil systems established but they are not enough to produce differences in simazine adsorption-desorption phenomena.

KEY WORDS: Simazine, soil, adsorption, desorption, soil management systems

INTRODUCCIÓN

La simazina (6-cloro-N N'-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es uno de los herbicidas triazínicos más representativos y el primero ampliamente utilizado. Controla la mayoría de las especies de malas hierbas anuales del olivar. Su amplio espectro de acción lo ha hecho el herbicida más empleado para sistemas de suelo desnudo (Saavedra y Pastor, 1996). Es un herbicida de preemergencia que se absorbe por las raíces de las plantas recién emergidas y no se absorbe por las hojas. Su

solubilidad en agua es pequeña de tan solo 6 mg L^{-1} y un coeficiente de partición octanol-agua de 122 (Vencill, 2002)

En los últimos años, los distintos medios de comunicación han recogido los problemas de contaminación por herbicidas triazínicos, como la simazina y terbutilazina, en las aguas de consumo público. La adsorción es un proceso clave para comprender la eficacia y el impacto ambiental de los herbicidas, sobre todo los aplicados en preemergencia. En la solución del suelo es donde tienen lugar las reacciones químicas y biológicas que sufren los herbicidas y donde están disponibles para ser absorbidos por las plantas. Los fenómenos de retención tienen pues, una importante influencia sobre otros procesos como la volatilización, degradación, absorción por las plantas y movilidad (Jamet y Hoyoux-Roche, 1990; Scheunert, 1993). Existe un gran número de estudios sobre la retención de los pesticidas que muestran la dificultad de determinar cuales son los mecanismos de interacción entre los fitosanitarios y el sistema suelo (formado por fase líquida, sólida y gaseosa) y que dependen de las propiedades físico-químicas de ambos (Hamaker y Thompsom, 1972; Calvet, 1989). La materia orgánica del suelo posee una fuerte capacidad de retención de los pesticidas (Hance, 1965; Sherbourne y Freed, 1954), para aquellos pesticidas que tienen poca polaridad y solubilidades del orden de mg L^{-1} , la materia orgánica es el principal adsorbente (Wauchope et al., 2002). Sin embargo en suelos que poseen poca cantidad en carbono orgánico (como los suelos cultivados) los constituyentes minerales juegan un papel fundamental en los fenómenos de adsorción-desorción (Barriuso y Calvet, 1992; Mitra et al., 2003). La desorción es el paso de las moléculas adsorbidas en suelo a la solución acuosa, es un fenómeno menos estudiado. Con frecuencia se observa que la adsorción no es completamente reversible y el proceso de desorción presenta histéresis. La fracción de herbicida resistente a la desorción puede ser el resultado de una lenta difusión de la molécula a través de la materia orgánica o bien la retención física del pesticida en el interior de los microporos del suelo u otros fenómenos de retención (Lehmann et al., 1990; Hatzinger y Alexander, 1995; Pignatello y Xing, 1996; Cox et al., 1998 b).

El objetivo de este ensayo fue estudiar y caracterizar la adsorción y desorción de simazina a partir de incubaciones de laboratorio en condiciones controladas y comparar el empleo de diferentes sistemas de manejo del suelo (cubiertas vegetales y el tipo de siega), bajo el supuesto de que puede afectar a la estratificación de las propiedades físico-químicas del suelo y por tanto a la adsorción del herbicida.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó en suelos procedentes de cultivo de olivar, CIFA de Cabra (Córdoba) con tres sistemas de manejo del suelo: (1) No laboreo con suelo desnudo mediante la aplicación de herbicidas, NL; (2) No laboreo con suelo desnudo mas cubiertas vegetales segadas químicamente en primavera, NLCQ y (3) No laboreo con suelo desnudo mas cubiertas vegetales segadas mecánicamente en primavera, NLCM. Estos sistemas fueron establecidos dos años antes de la toma de muestra. Se tomaron 10 muestras de suelo aleatoriamente a 20 cm de profundidad en cada una de las parcelas (tres repeticiones), y se introdujeron en bolsas plásticas para su transporte. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante un periodo de 24 h. Después fueron disgregadas manualmente y cribadas a través de un tamiz de 2 mm de luz. Los resultados del análisis fisicoquímico de las mismas se muestran en la Tabla 1.

La simazina comercial empleada en este ensayo fue Agrisimazina (Simazina 50 % P/V). La simazina marcada radiactivamente en el anillo (actividad específica 5 m i mmol⁻¹; radiopureza >95 %) fue obtenida de los laboratorios Sigma (Alemania). De cada sistema de manejo del suelo se pesaron tres muestras de 5 gramos en tubos de centrífuga de 30 ml de capacidad.

Para las isotermas de adsorción se prepararon soluciones de simazina (mezcla formulado y comercial) a cuatro concentraciones diferentes (0.81, 0.42, 0.23 y 0.10 mg L⁻¹, actividad específica 305, 160, 93 y 38 Bq mL⁻¹ respectivamente) en solución acuosa de Ca Cl₂ 0.01 M, que se pusieron en contacto con 5 g de cada

sistema de manejo del suelo en tubos de ensayo de 30 mL y se manuvieron en agitación por 24 h. Por último, se centrifugaron 15 min a 5000 g a 25 °C. Se tomaron alícuotas de 0.5 ml del sobrenadante y se midieron en contador de centelleo (Beckman, LS multi purpose scintillation counter) después de la adición de 10 ml de cóctel de centelleo (Beckman Ready Safe).

Una vez terminadas las adsorciones se retiró el sobrenadante y se realizaron las desorciones empleando solventes libres de herbicida (las dos primeras con solución acuosa CaCl_2 0.01 M y 3 con MeOH).

Las isotermas de adsorción y desorción se ajustaron al modelo de Freundlich que viene dado por la expresión:

$$x/m = K_f C_e^n$$

Donde x/m es la cantidad adsorbida en la fase sólida (mg kg^{-1}), C_{eq} es la concentración en equilibrio en la solución (mg L^{-1}) y K_f y n son coeficientes empíricos de la adsorción y o desorción.

En aquellos casos en que esta relación es próxima a la linealidad, se define el coeficiente de partición, K_d como la relación entre la cantidad adsorbida en la fase sólida y la concentración de la solución en el equilibrio.

$$K_d = x/m / C_{eq}$$

El coeficiente K_{oc} se calcula como la relación entre K_d y el porcentaje de carbono orgánico del suelo (C.O.)

$$K_{oc} = K_d / \%C.O.$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isotermas de adsorción se ajustan bien a al modelo de Freundlich ($r_2 > 0.99$), (Tabla 2). Los valores de K_{fa} encontrados para la simazina indican que no existen diferencias importantes en la adsorción de los suelos pertenecientes a los diferentes sistemas de manejo. La presencia de las cubiertas vegetales y la no realización de laboreo produce una estratificación en las propiedades físico-químicas de los suelos, sobretudo las químicas (Rodríguez et al., 2005), sin embargo y aunque observamos una pequeña variación en

cuanto al contenido en materia orgánica de los tres suelos (Tabla 1) , debemos tener en cuenta que estas cubiertas se implantaron tan solo dos antes de comenzar con los ensayos y no ha sido suficiente para una variación significativa en los procesos de adsorción y desorción. En los tres suelos, el valor de los exponentes n_a , próximos a la unidad indican un reparto constante entre la fase sólida y acuosa a los niveles de concentración utilizados en este estudio, esto nos permite calcular los coeficientes de distribución, K_d y K_{oc} (Tabla 2). El herbicida es débilmente adsorbido por el suelo. Los resultados coinciden con los encontrados por otros autores en suelos con bajo contenido en materia orgánica (Reddy, 1992; García-Valcárcel et al., 1998; Calderón et al., 2004). Las cantidades desorbidas expresadas como porcentaje de la radiactividad inicial de simazina adsorbida están comprendidas entre el 58 y 81 % en la primera desorción y el 91 y 96 % después de 5 desorciones. El comportamiento del herbicida en los tres tipos de manejo fue el mismo, debido a la similitud de sus propiedades fisicoquímicas igual que para las cinéticas e isothermas de adsorción. El índice de Histéresis, H se define como:

$$H = n_a/n_d$$

Las isothermas de desorción muestran una ligera o moderada histéresis (Tabla 3), lo que sugiere que una pequeña cantidad del herbicida forma enlaces débiles con la superficie de los minerales de la arcilla o bien con la materia orgánica de los suelos. Estos suelos están caracterizados por un pequeño contenido en materia orgánica, alto porcentaje de arcillas y pH básicos. En suelos cultivados, donde el porcentaje en carbono orgánico es bajo, la adsorción sobre los minerales de la arcilla cobra importancia (Barriuso y Calvet, 1992; Mitra et al., 2003), pero la simazina es una base débil, que a este valor de pH se encuentra en su forma neutra por lo que cabe esperar una débil interacción con los minerales de la arcilla (Weber, 1970; Hermosín et al., 1982; García-Valcárcel et al., 1998)

CONCLUSIONES

El escaso tiempo transcurrido entre el establecimiento de los tres sistemas de manejo de suelo y la realización de los ensayos no fue suficiente para apreciar cambios en la magnitud de las propiedades químicas de estos suelos, tales que afecten al proceso de adsorción-desorción de simazina. La simazina es débilmente adsorbida en los tres suelos

en concordancia con su pequeña solubilidad, el elevado pH y el pequeño contenido en materia orgánica de los mismos. Esta pequeña adsorción puede traducirse en un alto potencial de lixiviación de la molécula. La desorción de la molécula muestra un pequeño grado de histéresis lo que indica que las interacciones entre simazina y estos suelos son débiles y el proceso de adsorción es reversible en gran parte, existiendo alto riesgo de contaminación tanto de aguas subterráneas como superficiales.

LITERATURA CITADA

- BARRIUSO, E. y CALVET, R. (1992). Soil type and herbicide adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46: 117-128
- CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in the soil. *Environ. Health Persp.* 83: 145-177
- COX, L. KOSKINEN, W. C. y YEN, P. Y. (1998). Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Sci. Am. J.* 62: 342-347
- HAMAKER, J. W. y THOMPSON. (1972). Adsorption-organic chemicals in the Soil Environment. Vol. I. Eds. Goring y Hamaker Marcel Dekker .New York.
- HANCE, R. J. (1965). Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the absorbent. *Weed Res.* 5: 108-114
- HATZINGER, P. B. y ALEXANDER, M. (1995). Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29: 537-545
- JAMET, P. y HOYOUX-ROCHE, D. (1990). Influence of soil water ration adsorption desorption kinetics of ixosaben in soil. En: *Fate and Prediction of Environmental Chemicals in Soils, Plants and Aquatic Systems*. Ed. Mansour, M. Raton. USA.
- LEHMANN, R. G., MILLER, J. R. y LASKOWSKI, D. A. (1990). Fate of fluoroxypir in soil. II Desorption as a function of incubation time. *Weed Res.* 30: 383-388
- MITRA, S., BHOWMIK, P. C. y XING, B. (2003). Effect of soil physical and chemical properties on the sorption-desorption hysteresis of the diketone nitrile metabolite of isoxaflutole. *Weed Biol. Manag.* 3: 128-136.
- PIGNATELLO, J. J. y HUANG, L. Q. (1991). Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.* 20: 222-228
- SCHEUNERT, I. (1993). Transport and transformation of pesticides in soil. *Fate and Prediction of Environmental Chemicals*. En: *Soils, Plants and Aquatic Systems*. Ed. Mansour, M. Boca Raton. USA.
- SHERBOURNE, H. R. y FREED, V. H. (1954). Adsorption of 3-(p-chlorophenol)-1, 1-dimethylurea as a function of soil constituents. *J. Agric. Food. Chem.* 2: 937-939
- WAUCHOPE, R. D., YEH, S., LINDERS, J. B. H. J., KLOSOWSKI, R., TANAKA, K., RUBIN, B., KATAYAMA, A., KORDEL, W., GERSTL, Z., LANE, M. y UNSWORTH, J.B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.* 58: 419-445

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer al CIFA de Cabra por su colaboración y al proyecto CAO00-013 de la Consejería de Agricultura y Pesca por la financiación necesaria para la ejecución del mismo.

Tabla 1: Propiedades físico-químicas de los suelos de cada una de las parcelas en las que se implantaron los diferentes sistemas de manejo del suelo

| Sistema de manejo del suelo | Textura | | | pH | Conductividad $\mu\text{S cm}^{-1}$ | C.O. % |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|------|-------------------------------------|--------|
| | % arcilla | %arena | % Limo | | | |
| NLCQ | 33.9 | 47.2 | 18.9 | 8.18 | 85.6 | 1.28 |
| NLCM | 29.4 | 50.3 | 20.3 | 8.30 | 105.1 | 1.10 |
| NL | 28.5 | 53.0 | 18.5 | 8.29 | 108.1 | 1.02 |

Tabla 2.: Parámetros de las isothermas de Freundlich y valores de K_d y K_{oc} calculados como medias de los obtenidos para cada concentración.

| Sistema de manejo del suelo | Adsorción | | | K_d (Lkg^{-1}) | K_{oc} (Lkg^{-1}) |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------------------|--------------------------------|
| | K_{fa} | N_a | R^2 | | |
| NLCQ | 1.11 ± 0.03 | 0.95 ± 0.05 | 0.998 | 1.15 ± 0.11 | 90 ± 8 |
| NLCM | 1.13 ± 0.04 | 0.95 ± 0.05 | 0.996 | 1.18 ± 0.11 | 93 ± 11 |
| NL | 1.08 ± 0.04 | 1.00 ± 0.08 | 0.996 | 1.07 ± 0.12 | 116 ± 11 |

Tabla 3: Coeficientes de las isothermas de desorción para la concentración de 8.1 mg L^{-1} , índice de histéresis.

| Sistema de manejo del suelo | Desorción | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|
| | K_{fd} | nd | R^2 | H |
| NLCQ | 0.65 ± 0.03 | 0.22 ± 0.02 | 0.997 | 0.68 ± 0.06 |
| NLCM | 0.66 ± 0.02 | 0.25 ± 0.01 | 0.986 | 0.70 ± 0.04 |
| NL | 0.60 ± 0.04 | 0.25 ± 0.09 | 0.972 | 0.60 ± 0.05 |