

Impacto de la Temperatura y de Prácticas Agrícolas Sostenibles en la Degradación de Herbicidas

Impact of Temperature and Sustainable Agricultural Practices on the Degradation of Herbicides

Marwa Douibi, María Jesús Sánchez-Martín,
María Sonia Rodríguez-Cruz & Jesús María Marín-Benito*

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC), Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca, España
(*E-mail: jesusm.marin@irnasa.csic.es)

<https://doi.org/10.19084/rca.28699>

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar mediante un experimento de laboratorio el impacto del uso de paja de trigo como acolchado o como enmienda orgánica del suelo en la cinética de degradación de los herbicidas S-metolachlor (SMOC) y foramsulfuron (FORAM), y en la formación de sus metabolitos mayoritarios a dos temperaturas de incubación. Los tratamientos ensayados correspondieron a paja de trigo molida (P), dos suelos agrícolas sin enmendar (S1 y S2) y enmendados con 10% (p/p) de P (S1+P y S2+P). Las muestras tratadas con ambos herbicidas se incubaron en la oscuridad a 14°C ó 24°C y al 40% de su correspondiente capacidad de campo. La degradación de FORAM fue siempre más rápida que la de SMOC en los suelos sin enmendar, y viceversa en los tratamientos P, S1+P y S2+P. La aplicación de la paja al suelo aumentó la vida media (DT_{50}) de ambos herbicidas a las dos temperaturas de incubación debido a su mayor adsorción y menor biodisponibilidad para ser degradados. La degradación de SMOC sobre la paja fue mucho más rápida que la de FORAM. Los herbicidas mostraron una degradación 1,1-3,1 veces más rápida a 24°C que a 14°C. Se observó la formación de los tres metabolitos en todos los tratamientos.

Palabras clave: degradación, herbicida, suelo, enmienda orgánica, temperatura.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate, through a laboratory experiment, the impact of the use of wheat straw as mulch or as an organic soil amendment on the degradation kinetics of the herbicides S-metolachlor (SMOC) and foramsulfuron (FORAM), and in the formation of their major metabolites at two incubation temperatures. The treatments assayed corresponded to milled wheat straw (P), two agricultural soils non-amended (S1 and S2) and amended with 10% (w/w) of P (S1+P and S2+P). The samples treated with both herbicides were incubated at 14°C or 24°C and 40% of their corresponding maximum field capacity in the dark. FORAM always showed a faster degradation than SMOC in the unamended soils, and viceversa in P, S1+P and S2+P treatments. The application of straw to soil increased the half-lives (DT_{50}) for both herbicides at the two incubation temperatures due to their higher adsorption and lower bioavailability of the herbicides to be degraded. The degradation of SMOC on straw was much faster than that observed for FORAM. The herbicides showed a faster degradation at 24°C (1.1-3.1 times) than that observed at 14°C. The formation of the three metabolites was observed in all the treatments.

Keywords: degradation, herbicide, soil, conservation agriculture, temperature.

INTRODUCCIÓN

La degradación del suelo y el calentamiento global demandan la implantación de prácticas agrícolas sostenibles que permitan minimizar su impacto medioambiental y en el rendimiento de los cultivos. Cubrir la superficie del suelo con restos vegetales (acolchado) y la aplicación de enmiendas orgánicas al suelo son prácticas agrícolas dirigidas a mejorar la fertilidad del suelo y preservarlo de su degradación. Estas prácticas permiten, entre otros aspectos, incrementar el contenido de carbono orgánico (CO) del suelo, incrementar su humedad y actividad microbiana, modificar la temperatura del suelo y reducir la emisión de CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, la degradación de los herbicidas que se aplican a los cultivos bajo este tipo de prácticas agrícolas y dentro del contexto de cambio climático puede verse modificada.

SMOC y FORAM son herbicidas con propiedades muy diferentes que se aplican en pre- o post-emergencia para controlar las gramíneas y malas hierbas de hoja ancha, respectivamente. SMOC tiene una alta hidrofobicidad, y una moderada solubilidad en agua y persistencia en el suelo en condiciones de laboratorio. FORAM se caracteriza por ser un compuesto poco hidrofóbico, altamente soluble en agua y no persistente en el suelo (PPDB, 2022).

El objetivo de este trabajo fue estudiar: i) la cinética de degradación de los herbicidas SMOC y FORAM en paja de trigo molida y en dos suelos agrícolas sin enmendar y enmendados con dicha paja de trigo, y ii) la formación de los metabolitos ácido etanosulfónico (SMOC-ESA) y oxanílico (SMOC-OA) del SMOC, y 4,6-dimetoxipirimidin-2-amina del FORAM (metabolito FORAM), bajo condiciones de laboratorio a dos temperaturas diferentes.

MATERIAL Y MÉTODOS

Enmienda orgánica, suelos y herbicidas

El residuo orgánico utilizado como enmienda del suelo fue paja de trigo molida (<1mm) (P). Los suelos S1 y S2 procedían de la finca experimental Muñovela del IRNASA-CSIC (Salamanca) y ambos tenían una textura franco arenosa. Se tomaron muestras frescas del horizonte superficial (0-10 cm)

de cada uno de los suelos, se homogeneizaron y tamizaron (<2 mm). Los suelos enmendados (S1+P y S2+P) se prepararon en laboratorio añadiendo la paja molida a una dosis del 10% (peso seco) a cada uno de los suelos.

Las características fisicoquímicas de la paja, de los suelos sin enmendar y enmendados se determinaron siguiendo los métodos descritos por Carpio *et al.* (2020) y se incluyen en la Tabla 1.

Tabla 1 - Características de la paja de trigo, suelos sin enmendar y enmendados con paja

Parámetro	P	S1	S1+P	S2	S2+P
pH	5,95	6,81	5,85	7,67	6,15
CO (%) ^a	41,7	0,69	6,26	1,01	11,4
COD (%) ^b	55,8	0,14	5,81	0,14	5,96
N (%) ^c	2,22	0,09	0,13	0,12	0,14
C/N	18,8	7,93	47,2	8,27	79,6

^a Carbono orgánico, ^b Carbono orgánico disuelto, ^c Nitrógeno

Los patrones analíticos de los herbicidas (>98% pureza) y los metabolitos (>95.8% pureza) fueron suministrados por Sigma Aldrich Química S.A. (Madrid).

Estudio de degradación

Muestras duplicadas de paja (50 g), suelos sin enmendar o enmendados (500 g) se contaminaron conjuntamente con 2 mg puros de los herbicidas SMOC y FORAM kg⁻¹ paja o suelo. Las muestras se incubaron en la oscuridad a 14°C ó 24°C y al 40% de la capacidad de campo del respectivo tratamiento.

Los herbicidas / metabolitos se extrajeron (× 2) a distintos tiempos de incubación (0 - 284 días) de las muestras de paja con metanol (3:16) y de las muestras de suelo sin enmendar y enmendados con metanol:agua 50:50 (1:2). Las muestras se sometieron a sonicación (1h, 20°C), agitación intermitente (24h, 20°C), centrifugación a 10000 rpm (30 min) y filtración (< 0.22 µm). En el tratamiento P, los herbicidas / metabolitos contenidos en el extracto se concentraron evaporando 8 mL de sobrenadante hasta sequedad bajo corriente de nitrógeno usando un evaporador EVA-EC2-L (VLM GmbH, Bielefeld,

Alemania) y redisolviendo el residuo en 0.6 mL de metanol. La determinación analítica de los herbicidas y metabolitos de todos los tratamientos se llevó a cabo mediante UPLC-QTOF-MS (Agilent Technologies, Avondale, AZ, USA).

Las cinéticas de degradación de los herbicidas se ajustaron a un modelo cinético de primer orden (SFO) o primer orden multicompartimental (FOMC) y se calcularon los valores de DT_{50} de los herbicidas para cada uno de los tratamientos ensayados a partir del modelo cinético que mejor se ajustó a los datos de degradación utilizando la función Solver de Excel (FOCUS, 2006). El efecto de la temperatura de incubación en la degradación de los herbicidas se determinó mediante el factor $Q_{10} = DT_{50}(14^{\circ}C) / DT_{50}(24^{\circ}C)$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las cinéticas de degradación de SMOC y FORAM se ajustaron mejor al modelo cinético SFO en los dos suelos enmendados (S1+P y S2+P) a las dos temperaturas de incubación, mientras que en el S2 lo hicieron al modelo cinético FOMC. En los tratamientos S1 y P, se observó un comportamiento opuesto entre los dos herbicidas en cuanto al tipo de modelo que mejor describió sus cinéticas de degradación a cada una de las temperaturas de incubación. El modelo cinético FOMC describió mejor la cinética de degradación de SMOC en el tratamiento P independientemente de la temperatura de incubación, mientras que en S1 el mejor ajuste se obtuvo con el modelo FOMC a 14°C y con el modelo SFO a 24°C; y viceversa para el herbicida FORAM.

En la Tabla 2 se incluyen los valores de DT_{50} para SMOC y FORAM en la paja, los suelos sin enmendar y enmendados con la paja a 14°C y 24°C. Estos valores incluyen una fase de latencia inicial (período de adaptación de los microorganismos durante la cual la degradación de los herbicidas fue muy lenta) de entre 11 y 60 días en las cinéticas de degradación de FORAM en los tratamientos P, S1+P y S2+P, y de SMOC en los suelos enmendados. La fase de latencia fue siempre más extendida en el tiempo a la temperatura de incubación más baja (14°C). Los valores de DT_{50} siguieron el mismo orden a las dos temperaturas de incubación, pero el orden fue

diferente para cada uno de los herbicidas. Los valores de DT_{50} de SMOC aumentaron en el orden $P < S1 < S2 < S2+P < S1+P$, mientras que para el herbicida FORAM siguieron el orden $S2 < S1 < P < S1+P < S2+P$. La degradación de SMOC fue más lenta (DT_{50} más altos) que la de FORAM en los suelos sin enmendar a ambas temperaturas de incubación. Sin embargo, en los tratamientos con presencia de paja (P, S1+P y S2+P) fue FORAM el herbicida que mostró valores de DT_{50} más elevados.

Los valores de DT_{50} mostraron una degradación más lenta de los dos herbicidas en los suelos enmendados e incubados a ambas temperaturas en comparación con los suelos sin enmendar. La aplicación de la enmienda orgánica incrementó los valores de DT_{50} de SMOC entre 1.3-2.4 veces, y los de FORAM entre 6.7-12.4 veces. Este comportamiento podría explicarse mediante una mayor adsorción de los herbicidas en los suelos enmendados y consecuentemente su menor biodisponibilidad para ser degradados (Marín-Benito *et al.*, 2019). Sin embargo, la paja utilizada como enmienda orgánica habría jugado un papel diferente en la adsorción/biodisponibilidad de los dos herbicidas con contrastadas propiedades. El CO aportado por la paja podría haber sido el principal responsable de una mayor adsorción del herbicida más hidrofóbico SMOC, en los suelos enmendados, mientras que el COD lo habría sido en el caso del FORAM (altamente soluble en agua). El alto contenido en COD en el tratamiento P podría haber solubilizado al herbicida SMOC e incrementado su biodisponibilidad para ser fácilmente degradado explicando los bajos valores de DT_{50} (Krishtammagari, 2022).

Tabla 2 - Vida media (DT_{50} , días) y factor Q_{10} para los herbicidas en la paja, los suelos sin enmendar y enmendados a 14°C y 24°C

Tratamiento	SMOC			FORAM		
	DT_{50} 14°C	DT_{50} 24°C	Q_{10}	DT_{50} 14°C	DT_{50} 24°C	Q_{10}
P	5,90	3,10	1,90	46,3	43,3	1,07
S1	75,3	24,8	3,04	20,9	8,00	2,61
S1+P	122	60,4	2,02	139	65,4	2,13
S2	80,7	29,4	2,74	16,6	7,10	2,34
S2+P	103	48,4	2,13	206	67,1	3,06

Se observó una degradación más rápida de ambos herbicidas a 24°C que a 14°C debido probablemente al incremento de la biomasa y/o actividad microbiana con la temperatura como se ha observado para otros herbicidas (Marín-Benito *et al.*, 2019). Los valores del factor Q_{10} (parámetro de gran relevancia en estudios de modelización de lixiviación de pesticidas) variaron entre 1.07 y 3.06. Los valores de Q_{10} inferiores, y por tanto con un menor impacto de la temperatura de incubación en la degradación de los herbicidas, correspondieron al tratamiento P para ambos herbicidas.

Los tres metabolitos analizados fueron detectados en los extractos de paja y suelos de todos los tratamientos durante el experimento de degradación. Se determinó una mayor cantidad de los dos metabolitos del SMOC a 24°C que a 14°C, al contrario que lo observado para el metabolito FORAM. Este comportamiento se explicaría mediante una mayor formación de los tres metabolitos a la mayor temperatura de incubación, pero seguida de una rápida y mayor degradación del metabolito FORAM a 24°C que a 14°C ($DT_{50} = 3.74$ días) mientras que los elevados valores de DT_{50} de SMOC-ESA y SMOC-OA (235 y 325 días, respectivamente; permitirían su lenta degradación a cualquiera de las dos temperaturas (PPDB, 2022).

REFERENCIAS

- Carpio, M.J.; Rodríguez-Cruz, M.S.; García-Delgado, C.; Sánchez-Martín, M.J. & Marín-Benito, J.M. (2020) - Mobility monitoring of two herbicides in amended soils: A field study for modeling applications. *Journal of Environmental Management*, vol. 260, art. 110161. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110161>
- FOCUS (2006) - *Guidance Document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration*. Report of the FOCUS work group on degradation kinetics. EC Documents Reference Sanco/10058/2005 version 2.0.
- Krishtammagari, A. (2022) - *Mulching and soil organic amendments: Effect on the adsorption-desorption of herbicides*. Trabajo Fin de Máster. Università Degli Studi di Padova, Italia.
- Marín-Benito, J.M.; Carpio, M.J.; Sánchez-Martín, M.J. & Rodríguez-Cruz, M.S. (2019) - Previous degradation study of two herbicides to simulate their fate in a sandy loam soil: effect of the temperature and the organic amendments. *Science of the Total Environment*, vol. 653, p. 1301–1310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.015>
- PPDB (2022) - *Pesticide Properties Data Base*. University of Hertfordshire. [cit. 2022.03.15] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

CONCLUSIONES

La utilización de paja de trigo molida como enmienda orgánica del suelo disminuyó la velocidad de degradación de herbicidas tanto hidrofóbicos (SMOC) como altamente solubles en agua (FORAM) debido principalmente al alto contenido en CO o COD aportado por este residuo, respectivamente, y que incrementaría su adsorción disminuyendo su biodisponibilidad para ser degradados. La utilización de la paja como acolchado de suelo incrementó o disminuyó la velocidad de degradación de SMOC y FORAM en comparación con la que tuvo lugar en el suelo sin enmendar, con el COD jugando un papel solubilizador o adsorbente de estos herbicidas, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por MCIU/AEI/FEDER, UE (Proyecto RTI2018-101587-J-I00). Se agradece al proyecto “CLU-2019-05 – Unidad de Excelencia IRNASA-CSIC”, financiado por la JCyL y cofinanciado por la UE (FEDER “Europa impulsa nuestro crecimiento”). Marwa Douibi agradece al Ministerio de Educación Superior del Gobierno de Argelia por su beca predoctoral.