

Adsorción de Herbicidas Ionizables por Suelos Agrícolas sin Enmendar y Enmendados con Compost Vegetal

Adsorption of Ionizable Herbicides by Agricultural Soils without Amendment and Green Compost-Amended Soils

Alejandro García-Miro, José M. Ordax, M. Jesús Sánchez-Martín,
Jesús M. Marín-Benito & M. Sonia Rodríguez-Cruz*

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

<https://doi.org/10.19084/rca.28734>

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la adsorción de aminopirialid e iodosulfuron-metil sodio, aplicados en post-emergencia en cultivo de trigo, y dos productos de degradación, metsulfuron-metil y 2-amino-4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazina (AMMT), por compost vegetal (GC) y por dos suelos agrícolas (suelo A y suelo B) con diferentes características, sin enmendar y enmendados con GC a una dosis de 2.5% p/p. El estudio de adsorción de los herbicidas y metabolitos por los suelos y GC se llevó a cabo mediante la técnica de "batch" en el equilibrio. Las concentraciones de equilibrio de los compuestos se determinaron por HPLC-MS, excepto las de ¹⁴C-iodosulfuron-metil sodio que fueron determinados en un contador de centelleo líquido. Las isotermas de adsorción se ajustaron a la ecuación de Freundlich, presentando una forma lineal para la adsorción de los herbicidas por el suelo B + GC. Los valores de K_f de aminopirialid fueron mayores que los de iodosulfuron-metil sodio, indicando una mayor adsorción de este herbicida por los suelos. La capacidad de adsorción de los herbicidas y sus metabolitos por los suelos enmendados dependió del contenido en carbono orgánico (CO) y del pH del suelo. Para todos los compuestos el porcentaje adsorbido por GC fue mayor que por los suelos.

Palabras clave: herbicida, metabolito, suelo, enmienda orgánica, adsorción.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the adsorption of aminopyralid and iodosulfuron-methyl sodium, applied in post-emergence to wheat crops, and two degradation products, metsulfuron-methyl and 2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine (AMMT), by green compost (GC) and by two agricultural soils (soil A and soil B) with different characteristics, without amendment and amended with GC at 2.5% w/w. The study of herbicide and metabolite adsorption by soils and GC was carried out using the batch equilibrium method. The equilibrium concentrations of the compounds were determined by HPLC-MS, except for ¹⁴C-iodosulfuron-methyl sodium, which was determined in a liquid scintillation counter. The adsorption isotherms were fitted to the Freundlich equation, presenting a linear form for the adsorption of the herbicides by the soil B + GC. The K_f values of aminopyralid were higher than those of iodosulfuron-methyl sodium, indicating a greater adsorption of this herbicide by soils. The adsorption capacity of herbicides and their metabolites by amended soils depended on the soil organic carbon (OC) content and the pH. For all the compounds, the percentage adsorbed by GC was higher than by the soils.

Keywords: herbicide, metabolite, soil, organic amendment, adsorption.

INTRODUCCIÓN

Una estrategia habitual para controlar las malas hierbas sin excesiva aplicación de herbicidas es a través de la rotación de cultivos. Sin embargo, la producción de estos cultivos de rotación podría verse afectada por la presencia de residuos de herbicidas en el suelo procedentes de su aplicación en el ciclo de cultivo anterior. Diferentes características de los herbicidas y las propiedades del suelo condicionan la persistencia de los herbicidas en el suelo a través de su influencia en procesos tales como su adsorción, movilidad y degradación que inciden directamente en su disipación (Álvarez-Martín *et al.*, 2016). Algunas prácticas agrícolas habituales en la agricultura como la aplicación de enmiendas orgánicas al suelo simultáneamente a la aplicación de herbicidas podrían también modificar el comportamiento de estos compuestos en el suelo (Pose-Juan *et al.*, 2018).

El objetivo de este trabajo fue estudiar en condiciones controladas de laboratorio la adsorción de dos herbicidas (aplicados en post-emergencia en cultivo de trigo) y sus productos de degradación por compost vegetal y por dos suelos agrícolas con diferentes características, sin enmendar y enmendados con compost vegetal.

MATERIAL Y MÉTODOS

Herbicidas

El aminopiridid (4-amino-3,6-dicloropiridina-2-ácido carboxílico) es un herbicida del grupo de las piridinas. El iodosulfuron-metil sodio y su metabolito metsulfuron metil son herbicidas del grupo de las sulfonilureas. El 2-amino-4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazina (AMMT) es un metabolito del iodosulfuron-metil sodio y del metsulfuron-metil. Los estándares analíticos PESTANAL™ de los herbicidas y metabolitos (pureza $\geq 98.5\%$) fueron suministrados por Sigma-Aldrich, Merck (Alemania). El iodosulfuron-metil sodio marcado en ^{14}C (fenilo- $U\text{-}^{14}\text{C}$, actividad específica 2.87 MBq mg^{-1} , pureza 99.1%) fue suministrado por IZOTOP (Hungría). Su solubilidad en agua y el coeficiente de reparto octanol/agua (Log Kow) se incluyen en la Tabla 1 (PPDB, 2022).

Tabla 1 - Propiedades de los herbicidas y metabolitos

Compuesto	Solubilidad agua (mg/L)	Log Kow
Aminopiridid	2480	-2.87
Iodosulfuron-metil sodio	25000	-0.70
Metsulfuron-metil	2790	-1.87
2-amino-4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazina	-	0.52

Enmienda orgánica

El compost vegetal (GC) utilizado para enmendar el suelo fue suministrado por Viveros El Arca (Salamanca) y es una mezcla de residuos vegetales procedentes de poda compostados y presentaba un contenido en humedad del 37.7% . El residuo previamente secado a temperatura ambiente, homogeneizado y tamizado ($< 2\text{ mm}$) presenta un pH de 7.8, CO de 19.1% y nitrógeno orgánico de 2.1% .

Suelos naturales y enmendados

Se utilizaron dos suelos agrícolas (S-A y S-B) de diferentes características situados en la Finca experimental Muñovela (IRNASA-CSIC, Salamanca). Las muestras de suelo (0-30 cm) fueron secadas al aire y tamizadas ($< 2\text{ mm}$) antes de su análisis. Las características de los suelos determinadas por los métodos habituales de análisis (Sparks, 1996) se incluyen en la Tabla 2. Los S-A y S-B se clasifican como franco y franco arenoso, respectivamente.

Tabla 2 - Características de los suelos sin enmendar y enmendados con compost vegetal (GC)

Suelo	pH	CO (%)	N (%)	C/N
S-A	4.35	0.43	0.059	7.3
S-A+GC	5.03	0.70	0.092	7.6
S-B	6.19	1.12	0.126	8.9
S-B+GC	6.26	1.37	0.162	8.5

Los S-A y S-B se enmendaron con el compost vegetal a una dosis del 2.5% p/p y sus características se presentan en la Tabla 2.

Isotermas de adsorción

El estudio de adsorción de aminopirialid, ¹⁴C-iodosulfuron-metil sodio, metsulfuron-metil y AMMT por los suelos y GC se llevó a cabo mediante la técnica de "batch" en el equilibrio. Las isotermas de adsorción de los herbicidas y metabolitos se obtuvieron tratando 5 g de suelo ó 1 g de GC con 10 ml de soluciones acuosas de los compuestos a concentraciones iniciales de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 50 y 100 µg mL⁻¹ y una actividad de 100 Bq mL⁻¹ en el caso del ¹⁴C-iodosulfuron-metil sodio. Las suspensiones se mantuvieron en contacto durante 24 h a 20 °C en cámara termostatizada, con agitación intermitente. Posteriormente se centrifugaron a 3000 rpm durante 30 minutos. Todas las determinaciones se llevaron a cabo por duplicado. La concentración de ¹⁴C-iodosulfuron-metil sodio en equilibrio se determinó midiendo la actividad en un contador de centelleo líquido Beckman LS6500 (Beckman Instruments, Inc., CA, USA). Las concentraciones de equilibrio del resto de compuestos se determinaron por HPLC-MS (Waters Association, MA, USA). La cantidad de compuesto adsorbido se determinó por diferencia entre la cantidad inicialmente presente en la solución y la obtenida en la solución de equilibrio. Estas isotermas se ajustaron a la ecuación de Freundlich, cuya forma lineal es: $\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e$, donde C_s (µg g⁻¹) es la cantidad de herbicida adsorbido, C_e (µg mL⁻¹) es la concentración de equilibrio del compuesto en solución, y K_f (µ^{1-n_f} g⁻¹ mL^{n_f}) y n_f son dos constantes características de la capacidad de adsorción del compuesto. También se calcularon los coeficientes de distribución ($K_d = C_s / C_e$, mL g⁻¹) para una C_e de 40 µg mL⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de adsorción se ajustaron a la ecuación de Freundlich con valores de r^2 en el rango 0.75-0.99. Las constantes K_f y n_f determinados a partir de la forma lineal de esta ecuación, los porcentajes de adsorción calculados para una concentración inicial de 100 µg mL⁻¹ y las constantes de adsorción K_d (mL g⁻¹), se incluyen en la Tabla 3.

Las isotermas de adsorción de los herbicidas y metabolitos por los suelos sin enmendar y enmendados con GC fueron de tipo L ($n_f < 1$). Sin embargo, algunas isotermas de adsorción fueron de tipo L-C

Tabla 3 - Constantes de adsorción de Freundlich (K_f y n_f), porcentaje adsorbido (%Ads) ($C_i=100$ µg mL⁻¹) y coeficiente de distribución (K_d) ($C_e=40$ µg mL⁻¹) de los herbicidas y metabolitos por compost vegetal y por los suelos sin enmendar y enmendados con compost vegetal

Suelo	K_f	n_f	% Ads	K_d (mL g ⁻¹)
Aminopirialid				
S-A	1.83	0.86	31.6	1.07
S-A+GC	10.8	0.54	74.0	1.98
S-B	0.76	0.98	41.0	0.72
S-B+GC	2.09	1.13	82.4	3.43
GC	31.2	0.72	57.3	11.2
Iodosulfuron-metil sodio				
S-A	0.75	0.60	4.45	0.17
S-A+GC	0.37	0.84	8.08	0.20
S-B	0.40	0.80	6.65	0.19
S-B+GC	0.45	0.87	10.1	0.27
GC	6.23	0.84	22.7	3.39
Metsulfuron-metil (Metabolito)				
S-A	0.13	0.95	7.78	0.11
S-A+GC	2.16	0.62	25.0	0.54
S-B	0.04	1.30	7.36	0.12
S-B+GC	4.89	0.59	33.8	1.09
GC	21.6	1.35	88.0	93.8
2-amino-4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazina (Metabolito)				
S-A	10.6	0.72	55.9	3.74
S-A+GC	1.98	0.73	24.2	0.74
S-B	0.75	0.66	8.67	0.21
S-B+GC	0.46	1.15	28.9	0.80
GC	16.1	0.78	35.2	7.11

($n_f \approx 1$) o de tipo S ($n_f > 1$). La linealidad de las isotermas de adsorción de los herbicidas aumentó en el S-B+GC, indicando que a mayor contenido de CO hay una partición del soluto en el adsorbente (Chen & Yuan, 2011).

Los valores de K_f de aminopirialid fueron más elevados que los de iodosulfuron-metil sodio, indicando una mayor adsorción de este herbicida por los suelos. Los valores de K_f aumentaron en los suelos enmendados con GC para aminopirialid y metsulfuron-metil. Sin embargo, para iodosulfuron-metil y su metabolito AMMT los valores de K_f en los suelos sin enmienda son similares o mayores que en los suelos enmendados, siendo más elevados en el S-A. Esto indica el posible efecto de otros factores como el pH del suelo sobre la adsorción iodosulfuron-metil sodio y AMMT (Ahmad, 2019). Los porcentajes de adsorción de los herbicidas y el metabolito metsulfuron-metil por cada uno de los suelos siguieron el orden S-B+GC > S-A+GC > S-B ≥

S-A, indicando la influencia en la adsorción del CO de los suelos, que fue mayor en los suelos enmendados. Para el metabolito AMMT los porcentajes adsorbidos fueron similares en los suelos enmendados y el valor máximo fue para el S-A, indicando que la adsorción por los suelos sin enmienda es mayor en el suelo con pH más bajo. Por el contrario, en los suelos enmendados el efecto del pH fue menos evidente. Los valores de K_d de los herbicidas y metsulfuron-metil siguieron el orden S-B+GC > S-A+GC > S-B ≥ S-A. Sin embargo, los valores de K_d del metabolito AMMT siguieron el orden S-A > S-B+GC ≥ S-A+GC > S-B, corroborando la influencia del pH en la adsorción de este compuesto.

La adsorción de los herbicidas y metabolitos por GC siguió el orden metsulfuron-metil > aminopiridat > AMMT > iodosulfuron-metil sodio. Para todos los compuestos el porcentaje adsorbido por GC fue mayor que por los suelos, excepto para AMMT donde el porcentaje adsorbido fue menor que por el S-A.

CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio demuestran que la aplicación de GC modifica la capacidad de adsorción de los herbicidas y sus metabolitos por los suelos. Sin embargo, para algunos compuestos, la capacidad de adsorción por los suelos enmendados depende del contenido en CO del suelo y de otras variables como el pH del suelo. La mayor capacidad de adsorción de los suelos enmendados podría reducir la movilidad de los herbicidas y así prevenir su lixiviación a las aguas subterráneas, indicando que la aplicación de compost vegetal a una dosis agronómica a suelos con bajo contenido en materia orgánica podría ser útil para aumentar la fertilidad e incrementar la inmovilización de pesticidas en suelos.

AGRADECIMENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, AEI (proyecto PID2020-113379RB-I00). A. García agradece al Proyecto CLU-2019-05 – Unidad de Excelencia IRNASA-CSIC, financiado por la Junta de Castilla y León y cofinanciado por la UE-FEDER por su contrato.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, K.S. (2019) - Adsorption evaluation of herbicide iodosulfuron followed by Cedrus deodora sawdust-derived activated carbon removal. *Soil and Sediment Contamination*, vol. 28, p. 65-80. <https://doi.org/10.1080/15320383.2018.1536692>
- Álvarez-Martín, A.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Andrades, M.S. & Sánchez-Martín, M.J. (2016) - Application of a biosorbent to soil: a potential method for controlling water pollution by pesticides. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, n. 3, p. 9192–9203. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6132-4>
- Chen, B. & Yuan, M. (2011) - Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, vol. 11, p. 62-71. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0266-7>
- Pose-Juan, E.; Marín-Benito, J.M.; Sánchez-Martín, M.J. & Rodríguez-Cruz, M.S. (2018) - Dissipation of herbicides after repeated application in soils amended with green compost and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, vol. 223, p. 1068–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.026>
- PPDB (2022) - *Pesticide Properties Data Base*. University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- Sparks, D.L. (1996) - *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods*. Madison: Soil Science Society of America, Inc.