INFLUENCIA DE LA LUZ SOLAR EN LA DISIPACION DEL HERBICIDA ISOXABEN EN EL SUELO

S. NAVARRO-GARCIA, P. ESCOLAR, A. BARBA y M.A. CAMARA.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia. Campus Universitario de Espinardo. 30100 MURCIA.

Resumen: Se estudia la influencia que la luz solar tiene en la desaparición del herbicida isoxaben, en un suelo franco, típico de la Región de Murcia. La velocidad de disipación del herbicida es ≈ 2,6 veces mayor en el caso de la experiencia realizada con luz solar que su análoga en oscuridad. En consecuencia, el tiempo de vida medio disminuye de 155 a 57 días.

INTRODUCCION

Numerosos experimentos han puesto de manifiesto que la luz solar posee suficiente energía para degradar determinadas moléculas orgánicas. Esta circunstancia ha hecho que sean bastantes los estudios para conocer los distintos mecanismos mediante los cuales pueden fotodegradarse los plaguicidas en el suelo (ALMAIER y SCHMID, 1985; GHORE y MILLER, 1986; HEBERT y MILLER, 1990). Concretamente, un gran número de moléculas con actividad herbicida se descomponen por acción de la luz ultravioleta (CROSBY, 1976; KEARNEY y KAUFMAN, 1976), influyendo en la magnitud del proceso diversos factores como la presencia de catalizadores fotoquímicos, intensidad y tiempo de exposición a la radiación solar, pH y grado de aireación del suelo, estructura química y estado físico del herbicida y grado de adsorción a los coloides (NAVARRO-GARCÍA et al. 1992).

MATERIAL Y METODOS.

Suelo. Se trata de un suelo agrícola típico de la Región de Murcia, constituído por tres horizontes bien delimitados (Ap1, Ap2 y Ck) y situado en el término municipal de Mazarrón (Murcia), clasificado como calcisol háplico (FAO-UNESCO, 1988), franco y muy calizo. En la tabla 1 se exponen las principales características físico-químicas.

Tabla 1: Principales características físico-químicas del suelo utilizado.

Tipo de suelo	Composición						
	% Arcilla	% Limo	% Arena	% Mat. orgánica	% CaCO ₃	7.8	
Franco	24	36	39	1,48	35,2	7,8	

Herbicida. Se ha utilizado el herbicida de preemergencia Isoxaben (N-[3-(1-etil-1-metilpropil)-5-isoxazolin]-2,6-dimetoxibenzamida), de calidad standard analítico y sumunistrado por la

firma comercial DowElanco.

Aplicación del herbicida. Se plantearon dos experiencias paralelas. En el primer caso, se incubaron muestras de suelo en oscuridad a una temperatura de 20±2°C.

Para ello se prepararon ocho muestras de suelo (15 g) y se introdujeron en recipientes de cristal de 100 ml de volumen, tapándose posteriormente con parafilm. En el segundo, otras tantas, conteniendo la misma cantidad de suelo, fueron sometidas a exposición solar. Cada cinco días se controló la intensidad lumínica mediante un luxómetro digital modelo LX-101, obteniéndose los valores que se exponen en la tabla 2.

Tabla 2: Datos climatológicos obtenidos durante el desarrollo experimental.

Mes	T ^a media (°C)	Intensidad lumínica (lx)	Radiación global (cal/cm². min)	Insolación total mensual (horas)	% insolación respecto a la teórica		
Mayo	17,3	80.000	1,20	319,7	73		
Junio	23,5	95.000	1,42	311,1	70		
Julio	27,2	105.000	1,57	339,0	75		
Agosto	28,3	100.000	1,50	329,4	77		
Septiembre	25,6	90.000	1,35	243,9	68		
Octubre	17,8	70.000	1,05	202,2	58		

A cada una de las muestras de suelo anteriormente citadas, se le añadió 3 ml de una disolución de isoxaben de 11,47 μ g/ml (2,29 μ g/g suelo) y se adicionó el agua suficiente hasta alcanzar un nivel de humedad del 11 %.

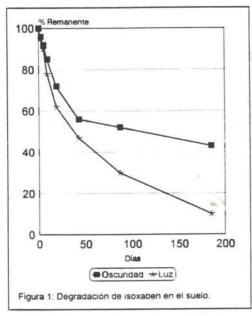
Con el fin de establecer la degradación del herbicida, así como su cinética de disipación, en las condiciones experimentales anteriormente citadas, las muestras se analizaron a los 0, 2, 5, 9, 19, 43, 87 y 185 días. En todos los casos se realizaron tres duplicados por cada determinación analítica.

Extración y análisis. Cada muestra de suelo, conteniendo 15 g, se homogeneizó con 60 ml de acetato de etilo mediante agitación magnética durante 1 h y 30 mn. Posteriormente, el extracto se centrifuga durante 10 mn a 3.400 g. Una vez filtrado sobre papel Whatman nº 1, se elimina el disolvente mediante evaporación rotatoria a vacío y se redisuelve en 8-10 ml de diclorometano. A continuación, este extracto se purifica en microcolumnas de florisil (Sep-Pak, Waters), eluyendo con diclorometano/metanol (99:1, v/v). Una vez evaporado el disolvente del eluato obtenido, el extracto se redisuelve en la correspondiente fase móvil (CH₃OH/H₂O, 70/30), quedando de esta manera preparado para su determinación por cromatografía líquida de alta resolución (RUTHERFORD, 1990).

El valor medio de recuperación obtenido, para cinco muestras iguales de suelo, en el rango de $0,02-2,5~\mu g/g$, fue de 92,2~% (C.V.: 3,2~%). Previamente, se comprobó la linealidad de respuesta del detector (UV-VIS) entre 0,056~y~2,81~mg/l, obteniendo un coeficiente de correlación de 0,9998. El límite de detección obtenido fue de 3~ng~(0,01~ppm).

RESULTADOS Y DISCUSION.

Con el fin de ilustrar gráficamente las pérdidas de isoxaben con el tiempo, en la figura 1 se representa la degradación obtenida en las dos experiencias. Como se puede observar, al final de las mismas (185 días), se degrada el 90 % de la cantidad de isoxaben inicialmente presente en el suelo sometido a la acción de la luz solar, mientras que en el incubado en la oscuridad, la degradación no superó el 60 %. En ningún caso se detectó la presencia de 3-hidroxi isoxaben, principal metabolito en suelos (RUTHERFORD, 1990).



La disipación del herbicida en el suelo se ha estudiado mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo exponencial decreciente: Co-a=Co exp(-Kt), donde Co es la concentración inicialmente añadida al suelo, a es la concentración degradada en el tiempo t y k es una constante asociada a la velocidad aparente de disipación. Los coeficientes de correlación obtenidos entre el logaritmo de la concentración de herbicida y el tiempo, muestran que la cinética de degradación del herbicida puede asociarse a la de una reacción de primer orden, ya que es adecuada para describir las pérdidas del herbicida en el suelo, tal y como ocurre con la mayor parte de estos compuestos (BURSCHEL y FREED, 1959; TENA et al., 1982); aunque

para algunos pueden resultar más adecuadas cinéticas de distinto orden (KEMPSON-JONES y HANCE, 1979).

La velocidad de disipación del herbicida, dada por la constante K, es unas 2,6 veces mayor en el caso de la experiencia realizada con luz solar (1,21.10⁻² dias⁻¹) que su análoga en oscuridad (4,46.10⁻³ dias⁻¹). Ello se traduce en una considerable disminución en el tiempo de vida medio del isoxaben en el suelo, pasando de 155 a 57 días, valores similares a los obtenidos por otros autores, en condiciones parecidas de humedad y temperatura (WALKER, 1987) y presentando mayor persistencia que otros herbicidas como linurón o propizamida.

Los datos obtenidos en este estudio demuestran la alta fotosensibilidad del isoxaben en el suelo y en consecuencia su tendencia a la degradación bajo influencia de la luz solar. Por lo tanto, teniendo en cuenta la baja dosis normalmente utilizada (75-125 g AI/ha), en climas cálidos como el del sureste español, con altas temperaturas (17-21 °C) y elevados índices de insolación (> 3.000 h/año), habría que tener en cuenta, tanto la época de aplicación como la profundidad de incorporación al suelo con el fin de obtener un adecuado control sobre las malas hierbas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALLMAIER G.M., SCHMID E.R. (1985). Effects of Light on the Organophosphorus Pesticides Bromophos and Iodofenphos and their Main Degradation Products Examined in Rainwater and on Soil Surface in a Long-Term Study. J. Agric. Food Chem. 33, 90-92.

BURSCHEL P., FREED V.H. (1959). The decomposition of herbicides in soil. Weeds, 7, 157-

- CROSBY D.G. (1976). Nonbiological degradation of herbicides in the soil. Photodegradation in water and soil. In: *Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology*. Vol II. Ed. Audus L.J. pp. 65-98. Academic Press. New York.
- FAO-UNESCO. (1988). Soil Map of the World. Revised Legend. Amended final draft. Rome.
- GHORE K., MILLER G.C. (1986). Photooxidation of thioether pesticides on soil surfaces. *J*, *Agric. Food Chem.* **34**, 709-713.
- HEBERT V.R., MILLER G.C. (1990). Depth Dependence of Direct and Indirect Photolysis on Soil Surfaces. J. Agric. Food Chem. 38, 913-918.
- KEARNEY P.C., KAUFMAN D.D. (Eds).(1976). Herbicides. Chemistry, Degradation and Mode od Action. Vol I and II. Marcel Dekker. Inc. New York.
- KEMPSON-JONES G.F., HANCE R,J. (1979). Kinetics of linuron and metribuzin degradation in soil. *Pestic. Sci.*, **10**, 449-454.
- NAVARRO GARCÍA S., BARBA A., CÁMARA M.A., NAVARRO S. Persistencia de los plaguicidas en los suelos agrícolas. Procesos y factores condicionantes. Ed.: Secretariado de Publicaciones e Intercambio Científico. Universidad de Murcia. 105 p.
- RUTHERFORD B.S. (1990). Liquid Chromatographic Determination of the Herbicide Isoxaben and Its Soil Metabolite in Soil and Soil-Turf Samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **73**, 287-289.
- TENA M., MAGALLANES M., GARRIDO R. (1982). Soil persistence of selected sugar-beet herbicides and their combinations with lenacil. *Weed Res.*, 23, 245-249.
- WALKER A. (1987). Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Res.* 27, 143-152.

Soil dissipation of the herbicide isoxaben influenced by sun-light.

<u>Summary</u>. The influence of sun-light in the dissipation of the herbicide isoxaben on a loam soil was studied. The dissipation rate of the herbicide in solar light conditions is approximately 2,6 greater that its equivalent in darkness. Therefore, the half-life time (t½) decreases from 155 to 57 days.