

## DETERMINACION DE LA ADSORCION DE METRIBUZINA EN EL SUELO POR DIFERENTES METODOS

A.I GARCÍA-VALCÁRCEL; M.T. MATIENZO; Y. LECHÓN Y J.L. TADEO  
Area de Protección Vegetal. CIT-INIA. Apdo 8111. 28080 Madrid

Resumen: Se determina y compara la adsorción de metribuzina en cinco tipos diferentes de suelo mediante dos procedimientos de equilibrio suelo-disolución de herbicida: agitación y flujo. Los resultados obtenidos por ambos métodos son similares para todos los suelos estudiados. El método de flujo presenta la ventaja de una realización más rápida y una mejor simulación de las condiciones de campo.

Summary: Determination of Metribuzin Sorption in Soil by Different Methods. Metribuzin sorption is determined in five different soils using two methods, the batch equilibration method and the flow equilibration method. Both methods yielded similar results in all the studied soils. The flow equilibration method has the advantage of requiring a shorter experimental process and simulating better field conditions.

### INTRODUCCION

La adsorción de un herbicida por el suelo es uno de los procesos más importantes que gobierna el grado de eficacia para el control de malas hierbas y el transporte del herbicida en el suelo. La adsorción del herbicida depende tanto de las características químico-físicas del herbicida como del medio en el que se aplica. En España la metribuzina se emplea para el control de las malas hierbas tanto en cultivos hortícolas como en cereales de invierno.

El objetivo de este trabajo es determinar los coeficientes de adsorción de la metribuzina, en la ecuación de Freundlich, para cinco tipos de suelo españoles mediante dos procedimientos distintos, método de agitación y método de flujo, basados en los procedimientos de Singh (SINGH et al., 1990) y Green (GREEN y COREY, 1971) respectivamente.

### MATERIAL Y METODOS

Los 5 suelos empleados fueron muestreados a una profundidad de 0-10 cm, secados al aire y homogeneizados a través de un tamiz de 2 mm de malla. Las características más

relevantes se muestran en la Tabla 1. Se emplearon soluciones de metribuzina en  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0.01 M que contenían 0.25, 0.5, 1 y 2  $\mu\text{g/ml}$  de herbicida.

| Suelo | %m.o. | pH   | %arena | %limo | %arcilla |
|-------|-------|------|--------|-------|----------|
| A     | 0.49  | 5.67 | 85.9   | 9.5   | 4.6      |
| B     | 0.88  | 5.43 | 59.8   | 24.8  | 15.3     |
| C     | 2.33  | 7.53 | 41.1   | 39.5  | 19.4     |
| D     | 1.75  | 6.68 | 64.8   | 23.1  | 11.5     |
| E     | 0.97  | 7.69 | 44.3   | 37.4  | 18.2     |

Tabla 1.- Características de los distintos tipos de suelo empleados.

Método de agitación. En un tubo de centrífuga se añaden 10 g de suelo, de humedad conocida, y 15 ml de solución de herbicida, y se someten a agitación durante 24 h a  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  en un agitador de muñeca. Transcurrido este tiempo, las muestras se centrifugan a 10000 rpm durante 15 mn, se decanta el líquido sobrenadante y se calcula por pesada el líquido retenido en el suelo. El herbicida del líquido sobrenadante y el del suelo se cuantifican mediante cromatografía de gases con detector de nitrógeno-fósforo (GC-NPD).

Método de flujo. 10 g de suelo de humedad conocida se colocan en un tubo de PVC de 16 mm de diámetro interno y 8 cm de longitud. La parte inferior del tubo lleva una pieza de muselina y un papel de filtro Whatman n°1 sujetos mediante una goma. La parte superior del tubo va conectada a un embudo de decantación que contiene la disolución de herbicida regulándose el flujo a una velocidad de 25 ml/h. La disolución se hace pasar a través del suelo hasta que la concentración de efluente es la misma que la que entra en la columna. Cuando esto ocurre, la solución retenida por el suelo se determina gravimétricamente antes de analizar este suelo por GC-NPD.

Para el análisis cuantitativo del líquido en equilibrio con el suelo, una alícuota de éste se transfiere a un embudo de decantación al que se añade 1 ml de  $\text{CO}_3\text{Na} + \text{CO}_3\text{HNa}$  (2.5 g/l) y se extrae con 3x20 ml de cloruro de metileno. El disolvente orgánico se filtra a través de sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad en un rotavapor. El residuo se disuelve en acetato de etilo para su análisis por cromatografía de gases.

El suelo, una vez alcanzado el equilibrio, se extrae con metanol (2x50 ml) durante 40 mn en un agitador orbital. El disolvente orgánico se separa del suelo por filtración y se evapora a sequedad empleando vacío. El residuo se redisuelve en acetato de etilo para la determinación de metribuzina por cromatografía de gases.

La concentración adsorbida se corrige por la cantidad de metribuzina en la disolución que retiene el suelo.

Se utiliza un cromatógrafo de gases con detector NPD y una columna HP-1 (12 m x 0.22 mm i.d) empleándose He, a razón de 1 ml/mn, como gas portador. Las temperaturas del detector e inyector fueron de 270 y 250°C respectivamente. La columna se mantiene a 80°C durante 1 mn y luego se eleva hasta 230°C a razón de 15°C/mn, manteniendo la temperatura final durante 1 mn.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La adsorción fue determinada por la forma linealizada de la ecuación de Freundlich:

$$\log(x/m) = \log(K_f) + 1/n \log C$$

donde:  $x/m$  es la cantidad de herbicida adsorbida por el suelo, en  $\mu\text{g/g}$  de suelo seco,  $C$  es la concentración de herbicida en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio, en  $\mu\text{g/ml}$ ,  $K_f$  es el coeficiente de adsorción de Freundlich y  $1/n$  es una constante. Asimismo, se han calculado los coeficientes de adsorción referidos a carbono orgánico aplicando la ecuación  $K_{\text{foc}} = (K_f \times 172.4) / \% \text{m.o.}$  Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 2.

| Suelo | Método agitación         |                     |                  |       |
|-------|--------------------------|---------------------|------------------|-------|
|       | $\log K_f \pm \text{SE}$ | $1/n \pm \text{SE}$ | $K_{\text{foc}}$ | $r^2$ |
| A     | $-1.066 \pm 0.11$        | $0.89 \pm 0.23$     | 30               | 0.707 |
| B     | $-0.825 \pm 0.08$        | $0.66 \pm 0.01$     | 29               | 0.697 |
| C     | $-0.709 \pm 0.07$        | $0.91 \pm 0.15$     | 14               | 0.855 |
| D     | $-0.452 \pm 0.04$        | $0.69 \pm 0.09$     | 35               | 0.862 |
| E     | $-0.807 \pm 0.03$        | $0.92 \pm 0.09$     | 27               | 0.911 |

  

| Suelo | Método flujo             |                     |                  |       |
|-------|--------------------------|---------------------|------------------|-------|
|       | $\log K_f \pm \text{SE}$ | $1/n \pm \text{SE}$ | $K_{\text{foc}}$ | $r^2$ |
| A     | $-1.103 \pm 0.14$        | $0.58 \pm 0.35$     | 27               | 0.401 |
| B     | $-0.858 \pm 0.04$        | $0.98 \pm 0.01$     | 27               | 0.889 |
| C     | $-0.833 \pm 0.04$        | $0.85 \pm 0.16$     | 11               | 0.876 |
| D     | $-0.550 \pm 0.01$        | $0.96 \pm 0.04$     | 28               | 0.988 |
| E     | $-0.823 \pm 0.04$        | $0.73 \pm 0.09$     | 27               | 0.862 |

Tabla 2.- Parámetros de la ecuación de Freundlich, desviaciones típicas (SE) y coeficiente de determinación ( $r^2$ ) según el método de adsorción empleado.

Los coeficientes de la ecuación de Freundlich así como los valores de  $K_{\text{foc}}$  obtenidos para la metribuzina en los suelos estudiados se sitúan en el rango inferior descrito en la bibliografía (ALLEN et al., 1987, HARPER 1988, BOUCHARD et al., 1982, GRAHAM et al., 1992), debido a que son suelos pobres en materia orgánica y arcilla. No obstante, la mayoría de los autores emplean el método de agitación, calculando la concentración de herbicida en el suelo por diferencia entre la concentración inicial de la disolución añadida y la de la disolución en equilibrio, pudiendo de esta forma sobreestimar las constantes de adsorción (SING et al., 1990).

Los valores de  $K_{\text{foc}}$  obtenidos mediante el método de agitación son, en general, del 10 al 20% superiores a los obtenidos por el método de flujo. Esto puede explicarse por una

destrucción de agregados del suelo durante el proceso de agitación que permite que el herbicida alcance partículas de suelo inaccesibles por el método de flujo (GREEN y COREY, 1971). El suelo C, a pesar de que su contenido de materia orgánica es superior al de los otros suelos, presenta los valores más bajos de  $K_{foc}$ , lo que indica que la adsorción no sólo depende del contenido en materia orgánica sino de la naturaleza y propiedades de dicha materia orgánica (SENESI et al., 1994).

## CONCLUSIONES

Los valores obtenidos mediante los dos procedimientos de adsorción son similares, si bien el método de flujo tiene la ventaja de utilizar una metodología más fácil y rápida para la determinación de la adsorción de metribuzina en suelo. Además, los valores de  $K_{foc}$  obtenidos por el método de flujo presentan una menor dispersión entre los distintos suelos estudiados, excepto para el suelo C por lo indicado anteriormente.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALLEN, R; WALKER, A.(1987). The influence of Soil Properties on the Rates of Degradation of Metamitron, Metazachlor and Metribuzin. *Pesticide Science*. 18:95-111.
- BOUCHARD, D.C; LAVY, T.C; MARX D.B. (1988). Fate of Metribuzin, Metolachlor and Fluometuron in Soil. *Weed Science*. 30:629-632.
- GRAHAM, J.F; CONN, J.S (1992). Sorption of Metribuzin and Metolachlor in Alaskan Subarctic Agricultural Soils. *Weed Science*. 40:155-160.
- GREEN, R.E; COREY, J.C(1971). Pesticide Adsorption Measurement by Flow Equilibration and Subsequent Displacement. *Soil Science Society of America Proceedings*. 35:561-565.
- HARPER, S.S(1988). Sorption of Metribuzin in Surface and Subsurface Soils of Mississippi Delta Region. *Weed Science*. 36:84-89.
- SENESI, N; BRUNETTI, G; LA CAVA, P; MIANO, T.M (1994). Adsorption of Alachlor by Humic Acids from Sewage Sludge and Amended and non-Amended Soils. *Soil Science* 157(3):176-184.
- SINGH, G; SPENCER, W.F; CLATH M.M; VAN GENUCHTEN M.T(1990). Sorption Behavior of s-Triazine and Thiocarbamate Herbicides on Soils. *Journal of Environmental Quality*. 19:520-525.