

UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA DE AGRONOMIA

**Persistencia de metsulfuron-metil y triasulfuron en tres Suelos
de la Décima Región de Chile.**

Tesis presentada como parte de
los requisitos para optar al grado
de Licenciado en Agronomía.

Felipe Thurn-Valsassina Alarcón

VALDIVIA – CHILE
2001

PROFESOR PATROCINANTE: Ricardo Fuentes P.
Ing. Agr. M.Sc.

PROFESORES INFORMANTES: Roberto Carrillo LI.
Ing. Agr. Phd.

Roberto McDonald
Ing. Agr. Phd.

A mis Padres

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de esta investigación.

Especialmente quiero agradecer al profesor patrocinante Sr. Ricardo Fuentes P., Ing. Agr., M. Sc., y a los profesores informantes Roberto Carrillo Ll., Ing. Agr., M. Sc., Ph. D. y Roberto Mac Donald H., Ing. Agr., M. Sc.

Además agradezco al apoyo de toda mi familia y amigos.

INDICE DE MATERIAS

Capítulo		Página
1	INTRODUCCION	1
2	REVISION BIBLIOGRAFICA	2
2.1	Metsulfuron-metil y triasulfuron	2
2.1.1	Características físicas y químicas de ambos productos	3
2.1.1.1	Metsulfuron-metil	3
2.1.1.2	Triasulfuron	4
2.1.2	Modo de acción	4
2.2	Persistencia de metsulfuron-metil y triasulfuron	5
2.2.1	Hidrólisis química	5
2.2.2	Descomposición microbiana	6
2.2.3	Adsorción y desorción	7
2.2.4	Lixiviación	8
2.3	Factores y procesos del suelo que influyen en la persistencia y/o degradación de ambos productos	9
2.3.1	Temperatura y humedad	9
2.3.2	pH	10
2.3.3	Materia orgánica	10
2.3.4	Minerales del suelo	11
2.4	Cinética de la degradación	11
2.5	Vida media	12

Capítulo		Página
3	MATERIAL Y METODO	14
3.1	Características de las zonas agroecológicas	14
3.1.1	Zona agroecológica Cudico	14
3.1.2	Zona agroecológica Malihue	15
3.1.3	Zona agroecológica Lanco	16
3.2	Características físico-químicas de los suelos	17
3.3	Montaje de los ensayos de campo	18
3.4	Toma de Muestras	18
3.5	Determinación de Humedad	19
3.6	Determinación de Residuos	19
3.7	Elaboración de las curvas de degradación	20
3.8	Análisis estadístico de la concentración de residuos	20
3.9	Determinación de la cinética de degradación	20
3.10	Bondad de ajuste a los modelos propuestos	22
3.11	Determinación de las vida media y análisis estadístico	24
4	PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS	25
4.1	Zona agroecológica Cudico	25
4.1.1	Registros climáticos	25
4.1.2	Degradación de los herbicidas en el suelo	26
4.2	Zona agroecológica Malihue	29

Capítulo		Página
4.2.1	Registros climáticos	29
4.2.2	Degradación de los herbicidas en el suelo	30
4.3	Zona agroecológica Lanco	33
4.3.1	Registros climáticos	33
4.3.2	Degradación de los herbicidas en el suelo	34
4.4	Cinética de degradación y bondad de ajuste	37
4.4.1	Triasulfuron	37
4.4.2	Metsulfuron-metil	40
4.5	Vida media de metsulfuron-metil y triasulfuron.	43
5	CONCLUSIONES	45
6	RESUMEN	46
	SUMMARY	48
7	BIBLIOGRAFIA	49
	ANEXOS	55

INDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Características físicas y químicas de los suelos estudiados	17
2	Coeficientes de regresión, distribución e índices de bondad de ajuste calculados para triasulfuron en las tres zonas agroecológicas estudiadas.	39
3	Coeficientes de regresión, distribución e índices de bondad de ajuste calculados para metsulfuron-metil en las tres zonas agroecológicas estudiadas.	42

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura química de metsulfuron-metil	3
2	Estructura química de triasulfuron	4
3	Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la zona agroecológica Cudico	26
4	Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil (%) a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la zona agroecológica Cudico	28
5	Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la zona agroecológica Malihue	30
6	Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil (%) a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la zona agroecológica Malihue	32

Figura		Página
7	Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la zona agroecológica Lanco	34
8	Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil (%) a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la zona agroecológica Lanco	35
9	Vidas medias (*) de metsulfuron-metil y triasulfuron y concentración de residuos observados (v) versus ajustados (X), en las zonas agroecológicas Cudico, Lanco y Malihue	44

INDICE DE ANEXOS

Anexo		Página
1	Concentración de triasulfuron (% dosis inicial) a través del tiempo en los primeros 20 cm de suelo, en las tres zonas agroecológicas estudiadas	56
2	Concentración de metsulfuron-metil (% dosis inicial) a través del tiempo en los primeros 20 cm de suelo, en las tres zonas agroecológicas estudiadas	56
3	Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Cudico	57
4	Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Lanco	58
5	Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Malihue	59

Anexo		Página
6	Vida media de triasulfuron, para cada repetición, en cada zona agroecológica.	60
7	Vida media de metsulfuron-metil para cada repetición en cada zona agroecológica.	60
8	Análisis de la varianza de las vidas medias de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Cudico	60
9	Análisis de la varianza de la vida media de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Lanco	61
10	Análisis de la varianza de la vida media de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Malihue	61
11	Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Cudico	61

Anexo		Página
12	Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Lanco	62
13	Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Malihue	62
14	Coeficiente de variación de metsulfuron-metil y triasulfuron en las tres zonas agroecológicas de suelo estudiadas.	62

1 INTRODUCCION

El conocimiento de las transformaciones de herbicidas en el suelo es importante tanto para las prácticas agrícolas como la seguridad ambiental.

Un herbicida considerado eficiente persiste suficiente tiempo en el suelo como para que pueda causar un buen control de malezas y posteriormente ser degradado, de manera que sus residuos no afecten cultivos posteriores, ni causen contaminación ambiental.

Metsulfuron-metil y triasulfuron son dos herbicidas pertenecientes al grupo de las sulfonilureas que actualmente son de uso masivo en la Décima Región, existiendo poca información del movimiento y persistencia de estos productos en el suelo, especialmente en condiciones de campo.

Las características físico-químicas de los productos y de los suelos en estudio, como también las condiciones climáticas imperantes, hacen esperar diferencias en la persistencia y cinética de degradación de los dos herbicidas estudiados.

De esta manera, el objetivo de este trabajo fue determinar, bajo condiciones de campo, la persistencia y cinética de degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en las series Cudico, Lanco y Malihue, pertenecientes a la Décima Región.

2 REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Metsulfuron-metil y triasulfuron

Metsulfuron-metil y triasulfuron son dos herbicidas pertenecientes al grupo de las sulfonilureas que son muy usados para el control de malezas de hoja ancha en cereales (FUENTES, 1992 a).

Metsulfuron-metil es desarrollado por las industrias E.I du Pont de Nemours & Co., Inc., Agrícola Nacional S.A.C.e.I., Alpha Agro Ltda. y Agar Cross S.A. Argentina, es distribuido en Chile por Agar Cross Andina S.A., Anasac, Moviagro S.A., Agar Cross Andina S.A. y se conoce comercialmente con el nombre de ALLY, AJAX 50 PE, ALIADO y KAYAK 60 PS respectivamente (ASOCIACION NACIONAL DE FABRICANTES E IMPORTADORES DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS AGRICOLAS, 1998).

Triasulfuron, desarrollado por Novartis, es distribuido por Novartis Chile S.A. y se conoce comercialmente como LOGRAN 75 WG (AFIPA, 1998).

Ambos productos pueden ser usados en pre-emergencia o post-emergencia, siendo la aplicación en post-emergencia de uso general (BEYER *et al.*, 1988). Son altamente activos en el suelo con dosis muy bajas, (5 a 70g de ia/ há) y a pesar de las dosis bajas, el efecto residual que tienen puede causar problemas en rotaciones con cultivos de dicotiledóneas sensibles (WALKER *et al.*, 1989).

2.1.1 Características físicas y químicas de ambos productos. La información disponible de las propiedades físicas y químicas de un herbicida

junto a datos de su persistencia y el lugar de aplicación, permiten determinar su distribución en el tiempo y en el espacio (PESTEMER, 1986).

HAY (1990) al describir la estructura química de las sulfonilureas, indica que se componen de tres partes distintivas: (1) un grupo arilo, (2) un puente y (3) un compuesto heterocíclico.

2.1.1.1 Metsulfuron-metil. El nombre químico de metsulfuron-metil (DPX-T6376) es metil 2 (((((4 metoxi – 6 – metil – 1,3,5 triazin – 2- il) amino) carbaryl) amino) sulfonil) benzoato (AFIPA, 1998).

El peso molecular es de 381.37, con un punto de fusión de 158°C. Tiene una presión de vapor de 2.5×10^{-12} mm Hg a 25°C y una solubilidad en agua de 9500 mg/litro a pH 6,7 (SMITH, 1991).

Presenta características netamente ácidas, siendo su constante de disociación (pKa) igual a 3.3 (BLAIR y MARTIN, 1988).

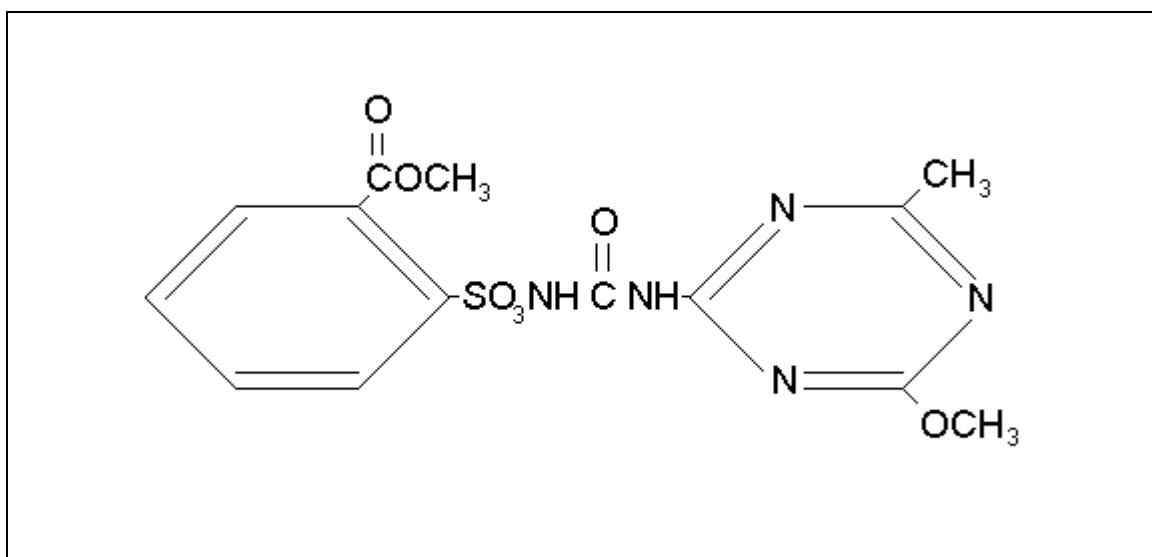


FIGURA 1 Estructura química de metsulfuron-metil.

FUENTE: BLAIR y MARTIN (1988).

2.1.1.2 Triasulfuron. El nombre químico de triasulfuron (CGA- 131 036) es 3 – (6 – metoxi – 4 – metil – 1,3,5 – triazina – 2-il) – 1 (2- (2- cloetoxi) – fenilsulfonil) – urea (AFIPA, 1998).

El peso molecular es 401.8, el punto de fusión es a los 186°C, la presión de vapor es de 7.5×10^{-13} mm Hg a 20°C y tiene una solubilidad en agua de 1500 mg/litro a pH 7 (SMITH, 1991).

Su constante de disociación (pKa) corresponde a 4,5 (WALKER y WELCH, 1989).

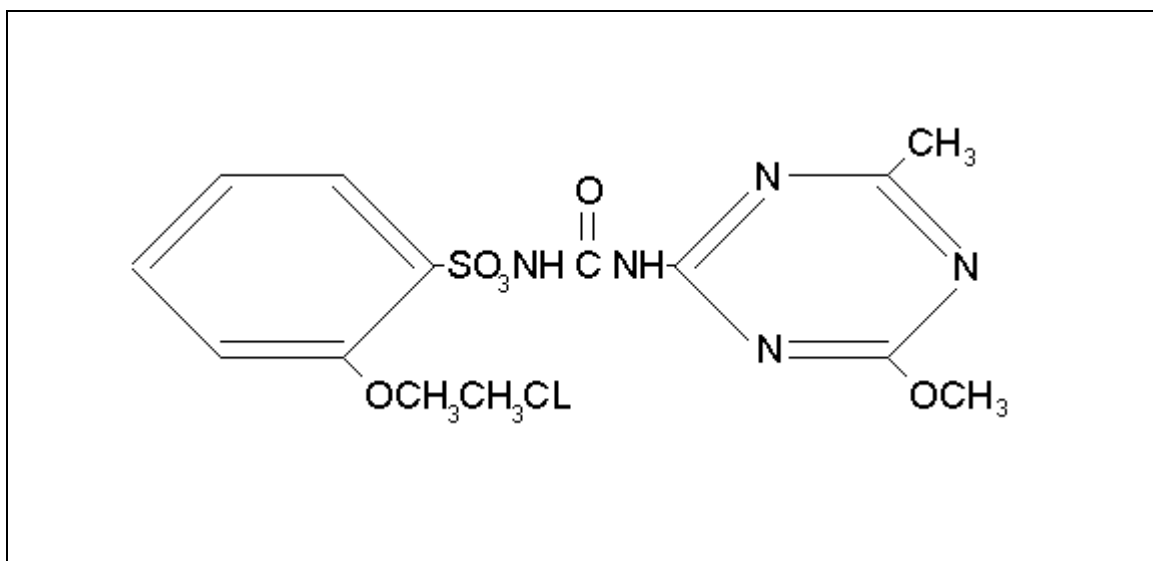


FIGURA 2 Estructura química de triasulfuron.

FUENTE: BLAIR y MARTIN (1988).

2.1.2 Modo de acción Ambos productos son absorbidos tanto por el follaje como por el sistema radicular y luego son traslocados a toda la planta por vía apoplasto y simplasto (FUENTES, 1992 a).

BROWN (1990) indica que ambos productos inhiben el crecimiento radicular y de brotes, evidenciándose síntomas avanzados de enrojecimiento de

la nervadura foliar, clorosis y muerte de las yemas terminales.

BLAIR y MARTIN (1988) describen los síntomas de las sulfonilureas en plantas, donde señalan que a pesar de que la germinación de semilla no es inhibida, el crecimiento en estado de plántula se ve afectado y las hojas verdaderas no pueden emerger.

Si la aplicación de herbicida es hecha sobre plántulas ya emergidas o plantas más viejas, se observa una inhibición de crecimiento, clorosis y necrosis, con un aumento en la producción de antocianinas (BLAIR y MARTIN, 1988).

La acción herbicida consiste en la reducción en la célula de los niveles de tres aminoácidos alifáticos de cadena ramificada: valina, leucina e isoleucina, como resultado de la inhibición de la acción de la enzima acetolactato sintetasa que cataliza la síntesis del ácido acetohidróxico precursor de estos aminoácidos (FUENTES, 1992 a).

2.2 Persistencia de metsulfuron-metil y triasulfuron.

Según WALKER *et al.* (1989), la persistencia de estos compuestos en el suelo está influenciada principalmente por el nivel de hidrólisis (degradación química) y en menor grado por la descomposición microbiana del suelo (degradación biológica); no teniendo importancia la fotólisis y la volatilización.

2.2.1 Hidrólisis química. La hidrólisis química de las sulfonilureas implica la ruptura del puente sulfonilurea, formando sulfonamida y una amina heterocíclica (BEYER *et al.*, 1989).

BLACKLOW y PHELOUNG (1991) señalan que la hidrólisis de

triasulfuron en suelos ácidos, va en función exponencial a la temperatura para un cierto pH.

HAY (1990) postula que la hidrólisis es dependiente del pH, ocurriendo en mayor escala bajo condiciones ácidas. Metsulfuron-metil y triasulfuron al ser ácidos débiles, a pH neutros o básicos se mantendrían casi exclusivamente en forma aniónica, siendo menos susceptible a hidrólisis.

Por otra parte, SABADIE y BASTIDE (1990) afirman que la hidrólisis química de metsulfuron-metil, puede ser catalizado por ciertos minerales del suelo, gracias a la acidez superficial de ellos.

SABADIE y BASTIDE, (1990) indican que la hidrólisis química de la función urea de metsulfuron-metil sería mayoritaria al tomar contacto con una superficie ácida, e implicaría la formación de isocianato como intermediario. Señalan además que la demetilación del sustituyente metoxi, seguida por una hidrólisis, podría ocurrir en forma paralela.

BRASCHI *et al.* (1997), al estudiar los mecanismos de hidrólisis de triasulfuron, confirmaron el rompimiento del puente sulfonilurea como mecanismo primario, pero observaron mecanismos secundarios como la O-demetilación y la apertura del anillo triacínico.

2.2.2 Descomposición microbiana. Según BEYER *et al.* (1988), la descomposición microbiana es uno de los principales procesos de degradación de estos herbicidas en el suelo.

Todas las condiciones que favorecen el desarrollo de microorganismos en el suelo, como la temperatura, humedad, aireación, contenido de materia

orgánica, pH y fertilidad, facilitan su descomposición (FUENTES, 1992 b).

TORSTENSSON (1980), clasifica las actividades microbiales relacionados con la descomposición de herbicidas en: a) enzimáticos, b) no enzimáticos y c) formación de sustancias nuevas a partir de herbicidas o sus metabolitos.

Estudios realizados por WALKER *et al.* (1989), indican que la tasa de degradación de metsulfuron-metil está positivamente correlacionada con la biomasa microbial del suelo.

VEGA *et al.* (1992), demuestran que la tasa de descomposición de metsulfuron-metil se ve reducida en suelo esterilizado, confirmando el rol importante de los microorganismos en su degradación.

En la degradación de triasulfuron estudiado por OPPONG y SAGAR (1992 b), la decomposición microbial también fue comprobada, al utilizar un suelo esterilizado y otro no esterilizado.

JOSHI *et al.* (1985), identificaron a Streptomyces griseolus, Aspergillus niger y Penicillium sp., como microbios con la capacidad de degradar estos productos en el suelo.

La flora microbiana representado por actynomicetes, es una de las fracciones características del componente orgánico de suelos chilenos derivados de cenizas volcánicas (INIA, 1985).

2.2.3 Adsorción y desorción. La adsorción y desorción de herbicidas por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, pueden afectar la persistencia de un

herbicida, a través del control de su disponibilidad para ser degradado (CALVET, 1980).

CALVET (1980) menciona que la adsorción de herbicidas esta controlada por las propiedades moleculares del soluto, la constitución del suelo y las características del medio en que ocurre la adsorción.

Aunque FUENTES (1992 b) señala que la capacidad de adsorción también depende de la manera en que un herbicida se ioniza en soluciones acuosas, por ser el agua el principal medio de aplicación y movilidad en el suelo.

De esta manera WALKER *et al.* (1989) indican que como la constante de disociación de metsulfuron-metil es 3,3, solo bajo condiciones de extrema acidez puede encontrarse no ionizado, lo que explicaría su fuerte desorción bajo condiciones alcalinas.

2.2.4 Lixiviación. KOGAN (1993) afirma que la lixiviación constituye uno de los procesos de disipación de herbicidas de mayor importancia y que esta ligada a la adsorción y desorción que determina la disponibilidad de herbicida en la solución del suelo.

Según SMITH (1991), metsulfuron-metil y triasulfuron son potencialmente de alta movilidad, especialmente al hacer aplicaciones en suelos de drenaje libre donde son lixiviados al subsuelo.

OPPONG y SAGAR (1992 a) demostraron que la lixiviación de triasulfuron, esta directamente relacionada con la cantidad y frecuencia de las lluvias e inversamente relacionada con la materia orgánica de suelo.

Triasulfuron fue reportado por WALKER y WELCH (1989) como menos móvil en el suelo que metsulfuron-metil, permaneciendo en los primeros 10 cm después de 148 días después de la aplicación.

2.3 Factores y procesos del suelo que influyen en la persistencia y/o degradación de ambos productos.

Los factores del suelo que influyen en la degradación de estos compuestos son: temperatura, pH, humedad y materia orgánica (BEYER *et al.*, 1988).

SMITH, (1991) menciona que la tasa de degradación de las sulfonilureas es generalmente mayor en un suelo cálido, húmedo, de textura liviana y pH bajo, que uno frío, seco, de textura pesada y alcalino.

2.3.1 Temperatura y Humedad. FUENTES (1992 b) afirma que la temperatura y humedad son los principales factores climáticos que inciden directamente en la persistencia de los herbicidas en el suelo.

La temperatura y humedad son esenciales para la actividad microbiológica y reacciones hidrolíticas (KOGAN, 1993).

CALVET (1980) agrega que el contenido de agua puede influenciar la adsorción de herbicidas, modificando la agregación del adsorbente o aumentando o disminuyendo la accesibilidad de la superficie del soluto.

BLAIR y MARTIN (1988) reportan que en suelos de pH neutros, la persistencia de triasulfuron aumenta con la disminución de la temperatura y humedad del suelo.

2.3.2 pH. El pH tiene un efecto directo sobre la ionización del herbicida y por lo tanto en su capacidad de quedar adsorbido, o indirecto, creando un ambiente edáfico que puede hacer variar la actividad metabólica de los microorganismos del suelo (FUENTES, 1992 b).

Es así como WALKER y WELCH (1989) encontraron una correlación negativa entre el pH y la adsorción de triasulfuron.

KOTOULA-SYKA *et al.* (1993), indican que el pH del suelo es particularmente importante en la hidrólisis química de las sulfonilureas.

BROWN (1990) señala que a pH ácidos cercanos al pKa de triasulfuron y metsulfuron-metil, el puente sulfonilurea se encontraría en su forma neutral siendo 250 a 1000 veces más susceptible a la hidrólisis que en su forma aniónica. El mismo autor postula además que la molécula neutral de metsulfuron-metil y triasulfuron es más lipofílica que la forma aniónica, por lo que su solubilidad en agua, adsorción por la materia orgánica y movilidad estaría controlada por el pH.

WALKER *et al.* (1989) afirman que la acción microbial se restringe a pH alcalinos y en combinación a una limitada hidrólisis química, hace disminuir la degradación de estos productos en el suelo.

2.3.3 Materia orgánica. Según CALVET (1980), la materia orgánica es fundamental en la formación de complejas transferencias de carga y de enlaces iónicos con moléculas ionizadas.

De esta manera KOGAN (1993) dice que el fenómeno de adsorción de herbicidas esta determinada por la capacidad de intercambio catiónico de la

materia orgánica.

Pero CALVET (1980) señala que las propiedades de la materia orgánica con respecto a la adsorción no son constantes y varían como resultado de otros procesos químicos y biológicos del suelo.

WALKER et al. (1989) demostraron que la materia orgánica está positivamente correlacionada con la capacidad de adsorción de metsulfuron-metil en el suelo.

2.3.4 Minerales del suelo. Según CALVET (1980), las arcillas son los más importantes minerales del suelo cuando se considera la adsorción, por su abundancia y las propiedades de su superficie y están condicionadas por su composición iónica.

Desde un punto de vista electroquímico, los minerales de arcilla se agrupan en dos categorías: los que tienen carga constante, como los minerales 2:1, derivadas de sustituciones isomórficas y los de carga variable, cuya carga depende fuertemente del pH. Los suelos derivados de cenizas volcánicas se encuentran dentro de esta última categoría, es decir, son de carga variable (CHILE, INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS (INIA), 1985).

Sabadie y Bastide, citados por SABADIE (1997), demostraron que algunas sulfonilureas se degradan químicamente tras ser depositados en diversos minerales secos, como caolinita y montmorillonita.

2.4. Cinética de la degradación.

La degradación de herbicidas en general, sigue una cinética de primer orden (FUENTES, 1992 b).

La cinética de primer orden se caracteriza por un período inicial en que poco o ningún cambio ocurre en la concentración inicial, seguido por una rápida degradación que muchas veces parece ser lineal (HURLE y WALKER, 1980).

Pero ZIMDAHL *et al.* (1994) señalan que la cinética de primer orden no siempre ocurre, ya que la tasa de pérdida de un herbicida debe ser dependiente a la concentración inicial y esto en algunos herbicidas no ocurre, disminuyendo la tasa a medida que se aumenta la concentración inicial. Por lo tanto, estos autores sugieren además que la tasa de pérdida es dependiente de otros factores que no aparecen en la ecuación estequiométrica de primer orden, como el agua, arcilla, superficies orgánicas y microorganismos.

Sin embargo, BLAIR y MARTIN (1988) describen que la degradación de chlorsulfuron, sulfonilurea estructuralmente muy parecida a metsulfuron-metil, puede ser interpretado usando cinética de primer orden.

En estudios realizados por WALKER *et al.* (1989), interpretaron solo en forma aproximada los resultados de degradación de metsulfuron-metil mediante una cinética de primer orden, ya que a la degradación inicial rápida le siguió una segunda etapa con una tasa de declinación gradual.

ZIMDAHL *et al.* (1994) sugieren el uso de la función de Hoerl para interpretar los resultados de degradación. Los autores señalan que esta función es una modificación de la ecuación de primer orden.

2.5 Vida media.

La vida media se define como el tiempo que tarda en ocurrir un 50% de la degradación de la concentración inicial de un herbicida aplicado al suelo (HURLE y WALKER, 1980).

El valor de la vida media es una herramienta útil para comparar los rangos de persistencia de los herbicidas (HURLE y WALKER, 1980).

En estudios realizados por OPPONG y SAGAR (1992 b), se encontraron variaciones considerables en la vida media de triasulfuron aplicado en distintos tipos de suelo.

Es así como Iwanzik y Amrein, citados por OPPONG y SAGAR (1992 b) reportaron variaciones de 12 a 38 días a 20°C y 50 % capacidad de campo, dependiendo del tipo de suelo.

OPPONG y SAGAR (1992 b) demostraron además que la vida media de triasulfuron podía variar en función de la temperatura del suelo, obteniendo valores de 11-13 días a 30°C y 30-79 días a 10°C.

WALKER y WELCH (1989) en cambio, detectaron variaciones en la vida media de triasulfuron dependiendo de la profundidad y el pH del suelo, obteniendo valores entre 33 a 76 días en los primeros 20 cm y 52 a 120 días bajo los 20 cm.

WALKER *et al.* (1989) obtuvieron resultados similares para metsulfuron-metil aplicado en 8 suelos distintos, donde la vida media también fue variable dependiendo de la profundidad y el pH.

SMITH (1991) reportó variaciones en la vida media de metsulfuron-metil

y triasulfuron en función de la temperatura y humedad del suelo. El autor menciona que metsulfuron-metil con 25 % capacidad de campo, tuvo una vida media de 73 días a 21 °C y 34 días a 35 °C; con 50 % capacidad de campo, la vida media fue de 30 días a 21°C y 23 días a 35°C.

3 MATERIAL Y METODO

En tres series: Lanco, Malihue y Cudico, se determinó las curva y cinética de degradación de los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron bajo condiciones de campo. Se establecieron los ensayos en mayo de 1997 y se recolectaron muestras de suelo hasta diciembre del mismo año.

Los análisis de residuos fueron realizados en el Laboratorio de Fitoquímica de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Austral de Chile, mediante cromatografía de gas - líquido.

3.1 Características de las series.

A continuación, se indican las características generales de las series de suelo donde se realizaron los experimentos.

3.1.1 Serie Cudico. Según TOSSO, INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS (1985), los suelos de serie son clasificados como Palehumults. Se ubican en la zona de transición entre Depresión Intermedia y Cordillera de la Costa; la temperatura media anual es de 11 a 12 °C, la media de julio es de 7 a 8 °C y la media máxima en enero es de 20 a 22 °C; la pluviometría anual fluctúa entre 1.200 y 1.500 mm. Además señala que estos suelos presentan pendiente compleja entre 2 - 5 %, con buen drenaje y una vegetación que incluye la formación de *Nothofagus obliqua* y *Laurelia sempervirens*.

Al analizar la proporción de arcilla y de arena del suelo en que se realizó el ensayo en el Cuadro 1, difieren de las características descritas por DE LA

JARA (1986). Por lo tanto, el suelo no correspondería a la serie Cudico, sino a una inclusión dentro de esta que se encuentra sin clasificación¹.

El ensayo estuvo emplazado en una pradera de rotación corta, rodeada por la vegetación descrita por TOSSO, INIA (1985) en el Fundo La Merced, a 2 km del camino a Cudico desde La Unión en la comuna de La Unión, ubicada a los 40° 16' Latitud Sur y 73° 7' Longitud Oeste.

3.1.2 Serie Malihue. Los suelos pertenecientes a esta serie presentan una topografía compleja desde terrenos planos hasta escarpados, con predominio de lomajes ligera a moderadamente onduladas (CHILE, INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES, CORPORACION DE FOMENTO DE LA PRODUCCION, UACH, 1978).

Según TOSSO, INIA (1985) poseen un buen drenaje; su vegetación característica estaría formada de *Nothofagus obliqua*, *Laurelia sempervirens*, *Eucryphia cordifolia* y *Aetoxicum punctatum*. La temperatura media anual es de 11 a 12 °C, la media en julio es de 7 a 8 °C y la máxima promedio de enero es de 22 a 24 °C. La pluviometría anual fluctúa entre los 2500 a los 3000 mm. Esta serie abarca las comunas de Gorbea, Los Lagos, Paillaco y Máfil.

La clasificación de este suelo anteriormente clasificado como Dystrandept, debe ser corregida por Hapludand (SOIL SURVEY STAFF, 1992).

El experimento de campo se emplazó sobre una pradera permanente, donde se constató la vegetación descrita por TOSSO, INIA (1985), en el Fundo Punahue ubicado en la comuna de Los Lagos, a los 39° 51' Latitud Sur y 72° 30' Longitud Oeste.

¹ Comunicación personal. Roberto Mac Donald. Ing. Agr. M.Sc. Docente del Instituto de Ingeniería Agrarias y Suelos. Universidad Austral de Chile.

3.1.3 Serie Lanco. Según SOIL SURVEY STAFF (1992), el suelo de esta serie se clasifica como Durudand.

Presentan topografía plana, en ocasiones deprimida y se ubican en hoyas hidrográficas de difícil drenaje (CHILE, IREN, CORFO, UACH, 1978).

Los suelos de esta serie se ubican en la Depresión Intermedia, poseen drenaje pobre hasta imperfecto a moderado. La vegetación característica es de *Drimys winteri*, *Tepualia stipularis*, *Embothrium coccineum* y *Myrceugenia pitra*. La temperatura media anual del suelo es de 11 a 12 °C, la media de julio es 8 a 9 °C y la máxima media en enero es de 21 a 23 °C. La pluviometría fluctúa alrededor de los 2000 mm anuales (TOSSO, INIA, 1985).

El ensayo en esta serie se realizó sobre una pradera permanente con la vegetación descrita por TOSSO, INIA (1985) para esta serie, en el fundo Punahue, comuna de Los Lagos, situado a los 39° 51' Latitud Sur y 72° 30' Longitud Oeste.

3.2 Características físico-químicas de los suelos.

Se analizaron las características físico-químicas de los distintos suelos presentes en cada una de las series en los laboratorios del Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos de la Universidad Austral de Chile.

Los resultados obtenidos por el análisis de muestras tomadas en Abril de 1997 se presentan a continuación.

CUADRO 1 Características físicas y químicas de los suelos estudiados.

CARACTERISTICA	CUDICO	MALIHUE	LANCO
pH (1:2.5) agua	5.9	5.1	5,5
Materia Orgánica (%)	8.2	19.1	23,0
N - ppm	32.2	100.8	16,8
K - ppm	211	192	133
P - OLSEN (ppm)	9	13.8	3,1
Arena %	10.8	9.1	14,8
Limo %	44.6	54.6	55,3
Arcilla %	44.6	36.3	29,9
Suma de bases (meq / 100 g)	12.76	4.29	2,79

FUENTE: Análisis en Laboratorio. Instituto de Ingeniería Agrarias y Suelos. Universidad Austral de Chile.

3.3 Montaje de los ensayos de campo.

En cada serie se estableció un experimento dispuesto de parcelas divididas, con dos tratamientos de un factor herbicida, asignados a parcelas principales y seis tratamientos de un segundo factor época, asignado a subparcelas dentro de cada parcela principal, con tres repeticiones. Los tratamientos del primer factor correspondieron a dos herbicidas distintos (metsulfuron-metil y triasulfuron) y los tratamientos del segundo factor fueron las seis épocas de toma de muestra que correspondieron a la determinación de residuos a los 0, 15, 30, 60, 120, y 210 días.

La unidad experimental básica usada fue una subparcela de 2 x 1 m distribuida en forma aleatoria, donde se aplicó una dosis equivalente a 4mg de herbicida por kilo de suelo. La aplicación de herbicida en cada serie se hizo sobre suelo mullido que permaneció sin cubierta vegetal hasta el término del ensayo, por el mismo efecto del herbicida. El ensayo se inició con la aplicación de los herbicidas el 5 de mayo de 1997 y se prolongó por ocho meses.

3.4 Toma de Muestras.

La toma de muestras se realizó a los 0, 15, 30, 60, 120, y 210 días después de la aplicación de ambos productos (DDA) en las tres series. De cada unidad experimental se tomaron, con un barreno, 10 submuestras al azar de los primeros 20 cm de suelo. Estas submuestras se mezclaron para conformar una muestra compuesta. Previo a la aplicación se tomó una muestra para verificar la inexistencia de residuos de estos productos en el suelo.

Las muestras se llevaron al Laboratorio de Fitoquímica de la Universidad Austral de Chile donde se mantuvieron a 5°C, para evitar que se degraden los activos hasta ser analizado.

3.5 Determinación de Humedad.

Se determinó el contenido de humedad del suelo basándose en diferencia gravimétrica tras secado en estufa a 105°C por 24 horas. Para esto se tomaron 80g de suelo por muestra (en duplicado).

3.6 Determinación de Residuos.

En el Laboratorio de Fitoquímica de la Universidad Austral de Chile se determinó la totalidad de residuos de cada producto presente en 40 g de suelo húmedo, para lo cual se le agregó 80 ml de metanol (Merck). El sobrenadante se filtró a través de papel Advantage N°2, para luego ser agitado

mecánicamente en un agitador Heidolh Promax 2020 por 60 minutos a 260 rpm. El sobrenadante filtrado fue concentrado a sequedad en un evaporador rotatorio y posteriormente redisolto en 1,5 ml de acetato de etilo (Merck), con ayuda de un agitador Vortex para asegurar la completa disolución. Los extractos se guardaron a 6°C hasta realizar la lectura cromatográfica. Para la determinación de residuos se inyectaron 3 μ l de extracto en un cromatógrafo de gases Perkin - Elmer modelo Sigma 300, equipado con detector nitrógeno - fósforo (NPD) columna SPB - 5 tipo wide - bore (0.53 mm d.i x 30 m y 1 μ m de fase líquida) y registrador Spectra - Physics (modelo Data Jet). Las condiciones de temperatura para el detector y para la columna fue de 230°C y de 125°C, respectivamente. Los flujos de gases fueron: nitrógeno 20 ml/min; aire: 160 ml/min e hidrógeno: 2,44 ml/min. El tiempo de retención en el sistema cromatográfico varió entre 2,35 y 2,37 minutos para el caso de metsulfuron - metil y entre 2,57 y 2,62 para triasulfuron.

3.7 Elaboración de las curvas de degradación.

Los residuos determinados en el laboratorio fueron expresados como microgramos de producto por cada kilogramo de suelo seco. Luego fueron transformados como el porcentaje de la dosis inicial (total de residuos determinados para la aplicación inicial). Con el porcentaje de residuo de herbicida en el suelo de cada serie, se construyó una curva en función del tiempo que representa la persistencia de metsulfuron-metil y triasulfuron.

3.8 Análisis estadístico de la concentración de residuos.

Para cada ensayo en distinta serie se realizó un análisis estadístico por separado, en que se privilegiaron los efectos promedio de los residuos obtenidos por época y las interacciones que pudieran existir con el herbicida usado, según LITTLE y HILL (1976).

Los residuos expresados en términos porcentuales se corrigieron al arcoseno de su raíz cuadrada para darles distribución normal y se sometieron a un análisis de la varianza con el uso de la prueba de Duncan al 5 % como test de hipótesis específica.

3.9 Determinación de la cinética de degradación.

Los residuos de cada herbicida detectados a nivel de campo, se ajustaron a tres modelos existentes para determinar su cinética de degradación: cinética de primer orden (3.1), de segundo orden (3.2) y de Hoerl (1954) utilizada por ZIMDAHL *et al.* (1994) (3.4).

$$C = C_0 \times e^{-k t} \quad (3.1)$$

En la ecuación de primer orden (3.1), C es la concentración de herbicida en el suelo estimada tras un tiempo t, C_0 es la concentración inicial en el suelo y k una constante de degradación (HURLE y WALKER, 1980).

Los valores de C_0 y k se calcularon con la planilla de cálculo Excel v.97¹, utilizando los datos de concentración obtenidos a nivel de campo, en función del tiempo de su toma de muestra respectiva. Una vez obtenidos C_0 y k, se introdujeron junto al tiempo t en la ecuación (3.1), para así obtener la cinética de primer orden.

$$C = [C_0^{(1-n)} + (n-1) \times kt]^{1/(1-n)} \quad (3.2)$$

En la ecuación de segundo orden (3.2), C es la concentración de herbicida en el suelo después del tiempo t, C_0 es la concentración inicial, n es el aparente orden de reacción y k es la tasa de degradación (HURLE y

WALKER, 1980). Como en la cinética de segundo orden $n = 2$, la ecuación (3.2) correspondería a la siguiente forma:

$$C = [Co^{-1} + kt]^{-1} \quad (3.3)$$

Se realizaron regresiones entre el inverso de la concentración de herbicida obtenida a nivel de campo y el tiempo respectivo, en la planilla de cálculo del programa computacional Lotus 1-2-3 v.5,0². De esta manera, se calculó el valor de Co y k , que además del tiempo t , se introdujeron en la ecuación (3.3) para conseguir la cinética de segundo orden.

$$C = Co \times e^{b \times t} \times t^c \quad (3.4)$$

En la ecuación de Hoerl (3.4), C es la concentración del herbicida después del tiempo t , Co es la concentración inicial, c y b son coeficientes de determinación, donde c mide la desviación de la conducta exponencial de la curva y b se interpreta como si estuviera en cualquier ecuación exponencial (ZIMDAHL *et al.*, 1994).

La ecuación (3.4) se linearizó mediante el logaritmo natural de la expresión, correspondiendo a la siguiente forma:

$$\ln C = \ln Co + bt + c \ln t \quad (3.5)$$

Para obtener los valores $\ln Co$ y los coeficientes de determinación b y c , se realizaron regresiones entre el logaritmo de la concentración de herbicida obtenida a nivel de campo y el tiempo correspondiente, en la planilla electrónica

¹ Microsoft® ² Lotus®

Lotus 1-2-3 v5.0. El exponencial del valor de LnCo representa el Co. Estos valores se introdujeron en la ecuación (3.4), además del tiempo, para conseguir describir la cinética de degradación de Hoerl.

3.10 Bondad de ajuste a los modelos propuestos.

Los datos de degradación a nivel de campo y los calculados mediante los tres modelos de cinética propuestos para cada serie, se sometieron a un análisis de regresión lineal (3.6), distribución chi-cuadrado (3.7) y a tres índices de bondad de ajuste descritos por WALKER *et al.* (1996), que son: coeficiente de masa residual (3.8), coeficiente de forma (3.9) y eficiencia de modelo (3.10), para determinar su bondad de ajuste.

$$r^2 = [XY - \sum X \sum Y / n] / [(X^2 - (\sum X)^2 / n)(\sum Y^2 - (\sum Y)^2 / n)]$$

(3.6)

Donde r^2 es el coeficiente de determinación, X es el rango de datos de concentración de herbicida obtenidos a nivel de campo e Y es el rango de datos calculados con los modelos de cinética.

$$\gamma^2 = \sum (O_i - E_i)^2 / \sum (E_i)$$

(3.7)

Donde γ^2 es el coeficiente de distribución, O_i es la cantidad de residuo observada a nivel de campo y E_i es la cantidad de residuo estimada con los modelos de cinética.

$$MR = \sum (E_i - O_i) / \sum (O_i)$$

(3.8)

MR es el coeficiente de masa residual que compara los niveles de

residuos, independiente de su distribución en el suelo. Donde O_i es la cantidad de residuo observada a nivel de campo y E_i es la cantidad de residuo estimada con los modelos de cinética. Valores cercanos a 0 indican una buena predicción de residuos (WALKER *et al.*, 1996).

$$F = \frac{\sum(O_i - \hat{O})^2}{\sum(E_i - \hat{E})^2} \quad (3.9)$$

F compara la forma de las curvas de distribución, donde O_i es la cantidad de residuo observada, \hat{O} representa la media observada, E_i es la cantidad de residuo estimada, y \hat{E} es la media estimada. El valor igual a 1 indica la correspondencia de forma perfecta (WALKER *et al.*, 1996).

$$EM = 1 - \frac{\sum(O_i - E_i)^2}{\sum(O_i - \hat{O})^2} \quad (3.10)$$

EM es un indicador general entre los valores observados y estimados, donde O_i es la cantidad observada, E_i es la cantidad de residuo estimada y \hat{O} representa la media observada. El valor igual a uno indica un ajuste perfecto (WALKER *et al.*, 1996).

3.11 Determinación de la vida media y análisis estadístico.

Se calculó la vida media de metsulfuron-metil y triasulfuron en cada serie, mediante iteraciones en la planilla electrónica Excel v7.0 Para esto se fue probando fechas tentativas con los modelos de cinética que mejor se ajustaron a los datos de degradación de campo para cada herbicida. Esto se realizó hasta encontrar el tiempo en que la concentración de herbicida disminuyó a la mitad en cada suelo estudiado, para cada repetición evaluada.

Una vez obtenidas las vidas medias, se realizó un análisis estadístico en cada serie, con dos tratamientos (herbicidas) y tres repeticiones (vidas medias

calculadas). Los valores fueron sometidos a un análisis de la varianza con test de Duncan al 5% como prueba de hipótesis específica.

4 PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentarán y discutirán las curvas de degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron obtenidas a nivel de campo para cada serie mencionada. Además se analizará la cinética de mejor ajuste a los resultados de degradación de campo de cada herbicida en cada serie. Por último, basándose en la cinética de mejor ajuste, se presentará y discutirá la vida media de cada herbicida estimada para cada suelo.

4.1 Serie Cudico.

A continuación se presentarán los datos climáticos registrados en la serie Cudico durante el desarrollo del ensayo y la degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo.

4.1.1 Registros climáticos. En la Figura 3 se presenta la cantidad de lluvia caída por semana y las temperaturas máximas y mínimas promedio de igual período de tiempo, durante los meses en que se realizó el ensayo en esta serie. Los datos climáticos fueron registrados en la Estación Meteorológica de la Cooperativa Agrícola y Lechera de La Unión (COLUN).

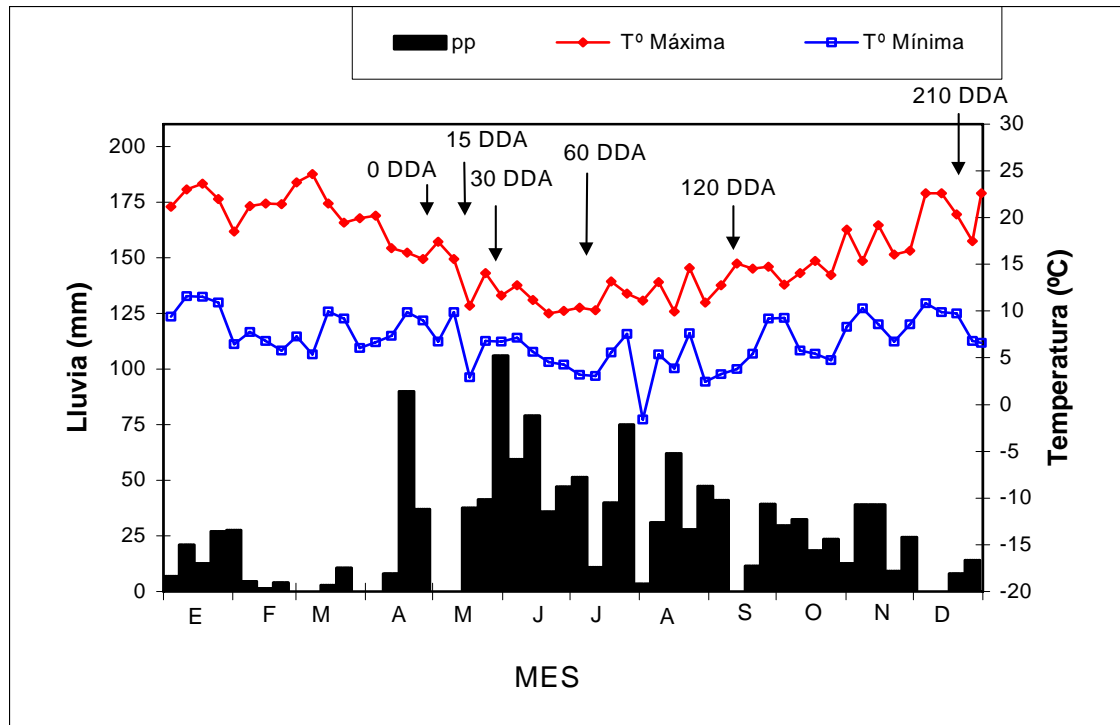


FIGURA 3 Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la serie Cudico. (= época de muestreo; DDA = días después de aplicación).

4.1.2 Degradación de los herbicidas en el suelo. En el Anexo 3 se presentan los resultados del análisis de la varianza de las concentraciones de triasulfuron y metsulfuron-metil en la serie Cudico. En esta serie no se encontraron diferencias significativas entre las medias de los residuos totales de metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo y no hubo interacción entre los herbicidas y la época de toma de muestra, lo que significa que en cada intervalo de tiempo la disminución de la concentración de ambos herbicidas fue semejante. En la Figura 4 se presenta las curvas de degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en forma independiente, donde si se encontraron diferencias en el comportamiento a través del tiempo. Las concentraciones están medidas

como porcentajes de la cantidad encontrada a los 0 DDA en los primeros 20 cm de suelo.

Si se analizan las dos curvas de la Figura 4, se puede observar que a partir del momento de aplicación hasta los 15 DDA, no se detectó una degradación significativa de ambos herbicidas. Duffy *et al.*, citado por WALKER *et al.* (1989) sugieren que inmediatamente después de la aplicación las sulfonilureas quedan en un ambiente disponible en el suelo, donde son degradadas por hidrólisis y por la biomasa microbial. Pero esto no ocurre, probablemente por lo señalado por PESTEMER (1986) como un ajuste de los microorganismos del suelo a los herbicidas aplicados. Esto difiere con los resultados obtenidos por CARRASCO (1997) con metribuzin y OLEA (1996) con terbutilazina en esta serie, donde la degradación fue inmediata y constante.

Entre los 0 DDA y los 30 DDA, si se puede observar una disminución significativa en la tasa de degradación de los herbicidas. Al observar el Cuadro 1, el pH del suelo es 5,9 y considerando que el pKa de triasulfuron es 4,5 y el de metsulfuron-metil es 3,3, los procesos de desorción fueron importantes, por lo que se encontraba producto en solución. Este fenómeno fue ratificado por BLACKLOW y PHELOUNG (1992) con suelos sobre pH 5,5 en que triasulfuron se comportó como anión y por lo tanto fue menos adsorbido. Considerando que una proporción importante de metsulfuron-metil y triasulfuron se encontraba en solución, la degradación en este período se puede atribuir a lo expresado por BROWN (1990) como la acción combinada de microorganismos e hidrólisis química.

La disipación en este período no podría atribuirse a la lixiviación de estos herbicidas, ya que a pesar de que en este período aumentaron las precipitaciones (Figura 3), tendrían que haberse movido a una profundidad

mayor a los 20 cm en estudio. Esta afirmación se basaría en los resultados de movilidad de triasulfuron obtenidos por OPPONG y SAGAR (1992 a) y que GRAU (1999) demuestra en esta serie.

Entre los 30 DDA y los 210 DDA, la degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron es significativa. Duffy *et al.*, citado por WALKER *et al.* (1989) explican que a medida que pasa el tiempo los herbicidas se movilizan a un ambiente protegido, quedando menos disponible para los microbios del suelo, pero aún quedan sujetos a hidrólisis.

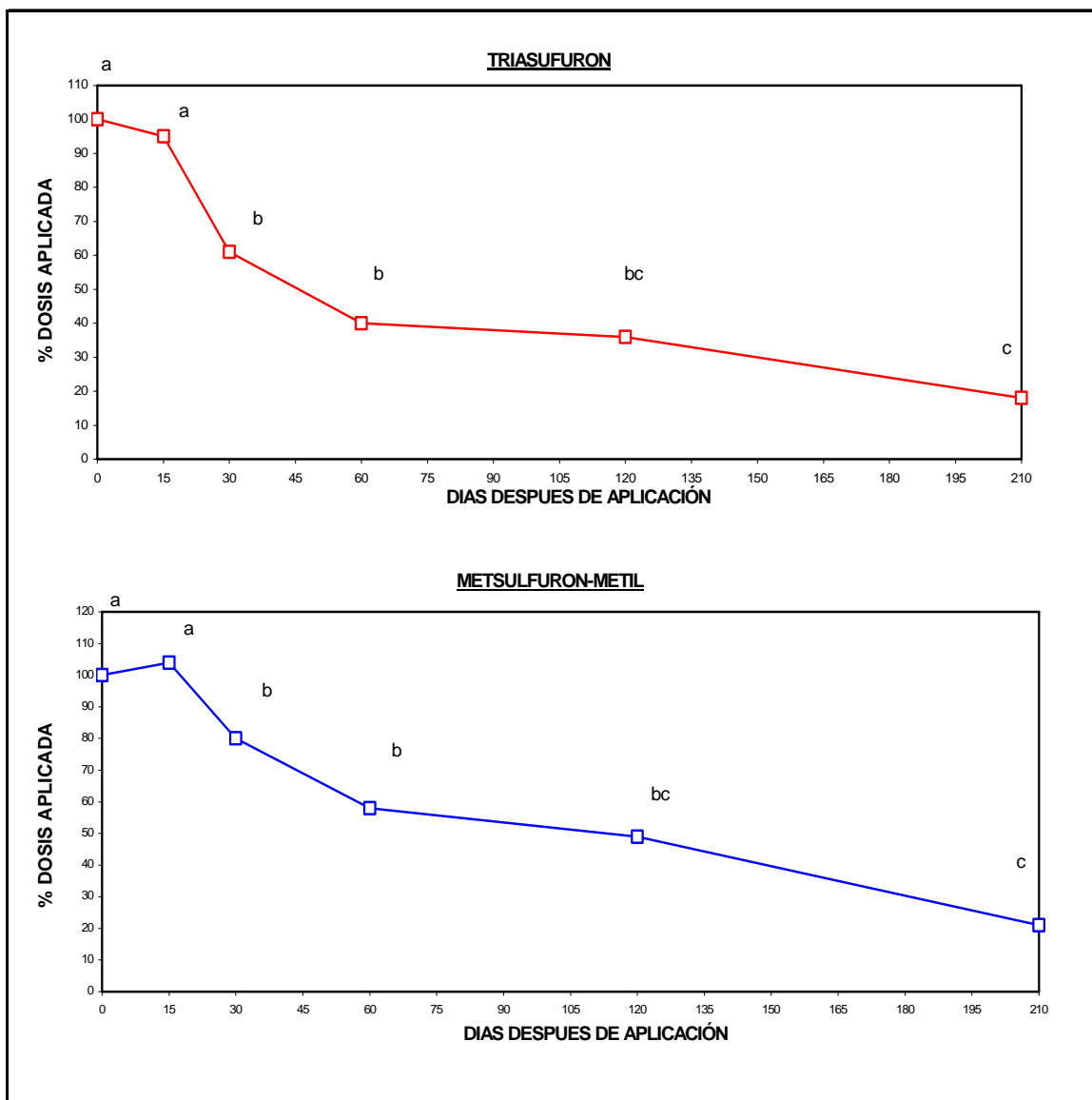


FIGURA 4 Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil (%) a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la serie **Cudico**. *Letras minúsculas distintas indican diferencias estadísticamente significativas entre subtratamientos época de muestreo, según DUNCAN al 0.5%.

Si se observa la Figura 3, las temperaturas medias máximas y mínimas disminuyen, manteniéndose bajo los 15°C hasta los 120 DDA. Estas temperaturas bajas favorecen la adsorción e inhiben la acción microbiana según Shaw *et al.*, citado por PAVLOVIC, (1995) y la actividad hidrolítica según BLACKLOW Y PHELOUNG (1991), lo que explicaría la disminución en la tasa de degradación de ambos herbicidas. En el Cuadro 1 se observa el alto contenido de materia orgánica del suelo (8,2 %), lo que WALKER *et al.* (1989) correlacionan directamente con la adsorción de metsulfuron-metil y que podría explicar la disminución en su tasa de degradación. La disipación de triasulfuron entre los 120 DDA y 210 DDA no es significativa.

Al resumir el comportamiento de los herbicidas en esta serie, se puede señalar que tanto triasulfuron y metsulfuron tuvieron una etapa inicial rápida de degradación entre los 0 DDA y 30 DDA, seguido por una segunda etapa más lenta entre los 30 DDA y los 210 DDA.

4.2 Serie Malihue.

A continuación se presentarán los datos climáticos registrados en la serie Malihue durante el desarrollo del ensayo y la degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo.

4.2.1 Registros climáticos. En la Figura 5 se presenta la cantidad de lluvia total caída por semana y las temperaturas máximas y mínimas promedio de igual período de tiempo, durante los meses en que se realizó el ensayo en esta serie.

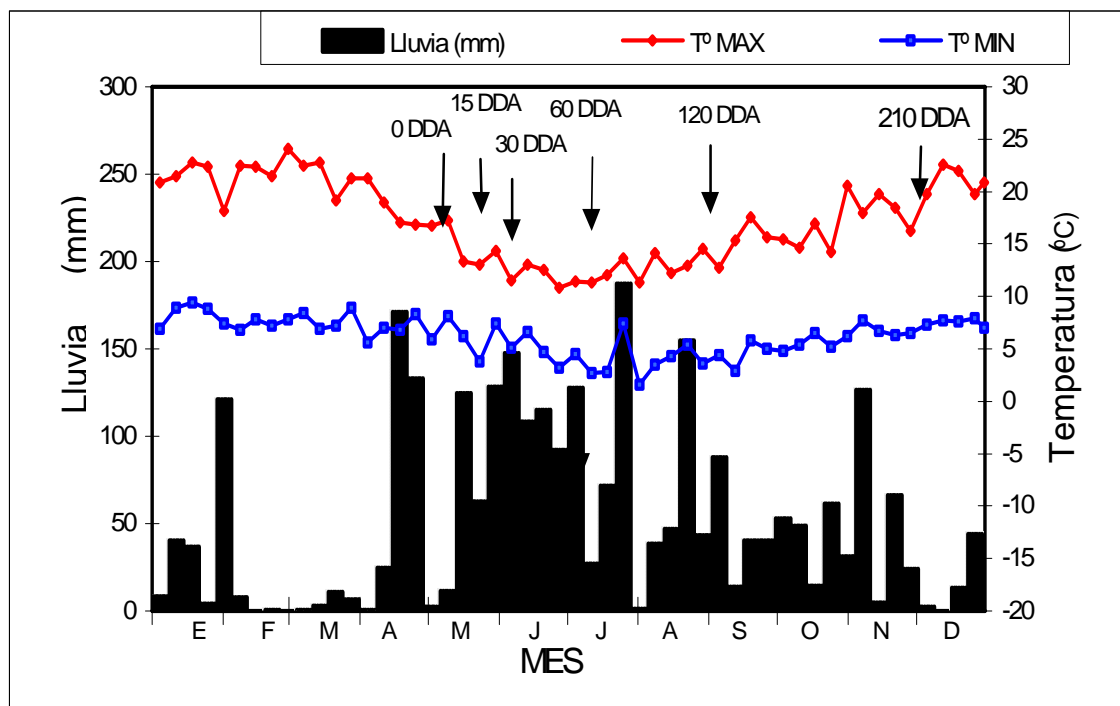


FIGURA 5 Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la serie Malihue (= época de muestreo; DDA = días después de aplicación)(UMAÑA, 1998).

Los datos de precipitación semanal fueron registrados en la Estación Meteorológica de la Dirección General de aguas de Riñihue (15 km en línea recta del lugar del ensayo). Los registros de temperaturas promedio máximas y mínimas semanales fueron simulados en el trabajo de UMAÑA (1999), ya que esta información no existe para el lugar del experimento.

4.2.2 Degradación de los herbicidas en el suelo. En el Anexo 3 se presentan los resultados del análisis de la varianza de las concentraciones de triasulfuron y metsulfuron-metil en la serie Malihue. Al igual que en la serie Cudico, no se encontraron diferencias significativas entre las medias de los residuos totales de

metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo y no hubo interacción entre los herbicidas y la época de toma de muestra. En la Figura 6 se presenta la curva de degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en forma independiente, donde si se encontraron diferencias en el total de residuos de los herbicidas a través del tiempo. Las concentraciones están medidas como porcentajes de la cantidad encontrada a los 0 DDA en los primeros 20 cm de suelo.

En las curvas de la Figura 6 se observa que entre los 0 y los 30 DDA la degradación de residuos de triasulfuron fue significativa, disminuyendo su concentración en un 35 % de la inicial aplicada y se puede dilucidar que la forma de degradación coincide con lo mencionado por Duffy *et al.* citado por WALKER *et al.* (1989) y que Jensen *et al.* citado por PAVLOVIC (1995) explican que ocurre hasta que un herbicida se encuentra en equilibrio con las partículas y la solución del suelo. La degradación inicial de metsulfuron-metil fue más lenta y sólo a los 60 DDA se degradó en forma significativa.

Entre los 30 y los 210 DDA, la degradación de triasulfuron fue más lenta que en la etapa inicial, detectándose un 26 % de la concentración inicial al término del ensayo (Figura 6). Si observamos el Cuadro 1, el suelo de la serie Malihue contiene un alto porcentaje de materia orgánica (19,1 %). Basado en lo reportado por OPPONG y SAGAR (1992), se podría esperar que la materia orgánica de este suelo podría ser responsable de la adsorción de triasulfuron, disminuyendo su disponibilidad en solución para ser degradado por microbios del suelo o lixiviado a horizontes más profundos. Este efecto es discutido por HURLE y WALKER (1989) y BURKHARD y GUTH (1981), ya que al estar un producto adsorbido por la materia orgánica, estaría más cerca de microorganismos y catalizadores en el proceso de hidrólisis, produciendo una mayor degradación. A pesar que las temperaturas promedios semanales se incrementan a partir de los 120 DDA (Figura 5), no se detectó una degradación

significativa desde esta época hasta el término del ensayo.

Entre los 60 y 210 DDA la tasa de degradación de metsulfuron-metil se redujo en forma significativa, detectándose una concentración final en el suelo de 17 % de la inicial aplicada. Si consideramos que el pKa de metsulfuron-metil es 3,3 y que el pH del suelo es 5,1 (Cuadro 1), según lo expuesto por BROWN (1990) se puede afirmar que los procesos de desorción fueron importantes, por lo que se encontraba producto en solución. Si se observa la Figura 5, se ve que en este período fueron abundantes las precipitaciones, lo que sumado al punto anterior favorecieron las pérdidas de metsulfuron-metil por lixiviación. Esto concuerda con los estudios en dos temporadas consecutivas realizados por SMITH (1991).

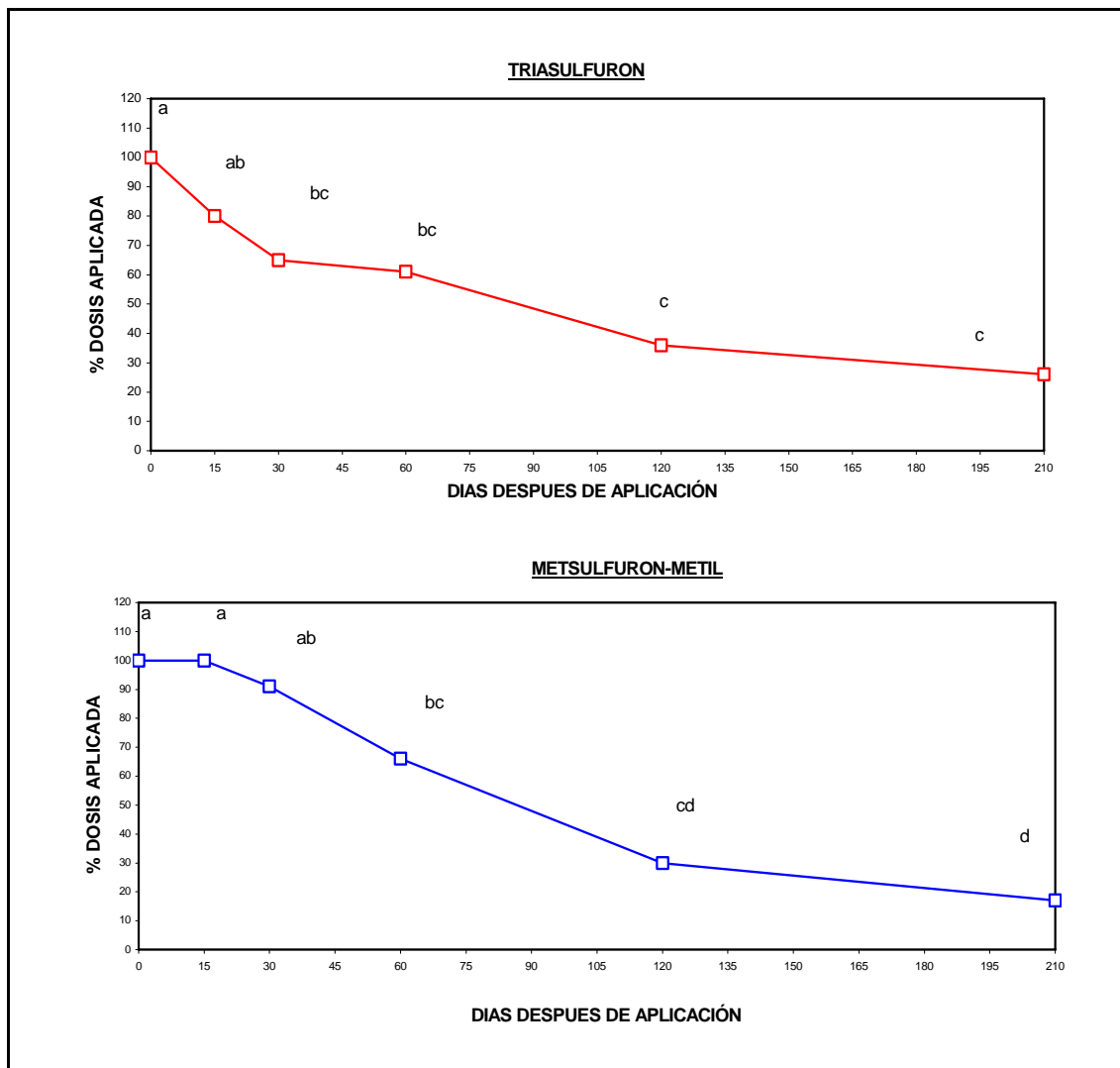


FIGURA 6 Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la serie Malihue. *Letras minúsculas distintas indican diferencias estadísticamente significativas entre subtratamientos época de muestreo, según DUNCAN al 0.5%.

Al resumir el comportamiento de los herbicidas en esta serie, se puede decir que la degradación de triasulfuron tuvo una etapa inicial rápida entre los 0 y 30 DDA, seguido por una segunda etapa más lenta y no significativa entre los 30 y 210 DDA. Metsulfuron-metil en cambio, tuvo una etapa de degradación inicial más moderada entre los 0 DDA y 60 DDA, seguido por una segunda etapa lenta entre los 60 DDA y los 210 DDA.

4.3 Serie Lanco.

A continuación se presentarán los datos climáticos registrados en la serie Lanco durante el desarrollo del ensayo y la degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo.

4.3.1 Registros climáticos. En la Figura 7 se presenta la cantidad de lluvia total caída por semana y las temperaturas máximas y mínimas promedio de igual período de tiempo, durante los meses en que se realizó el ensayo en esta serie.

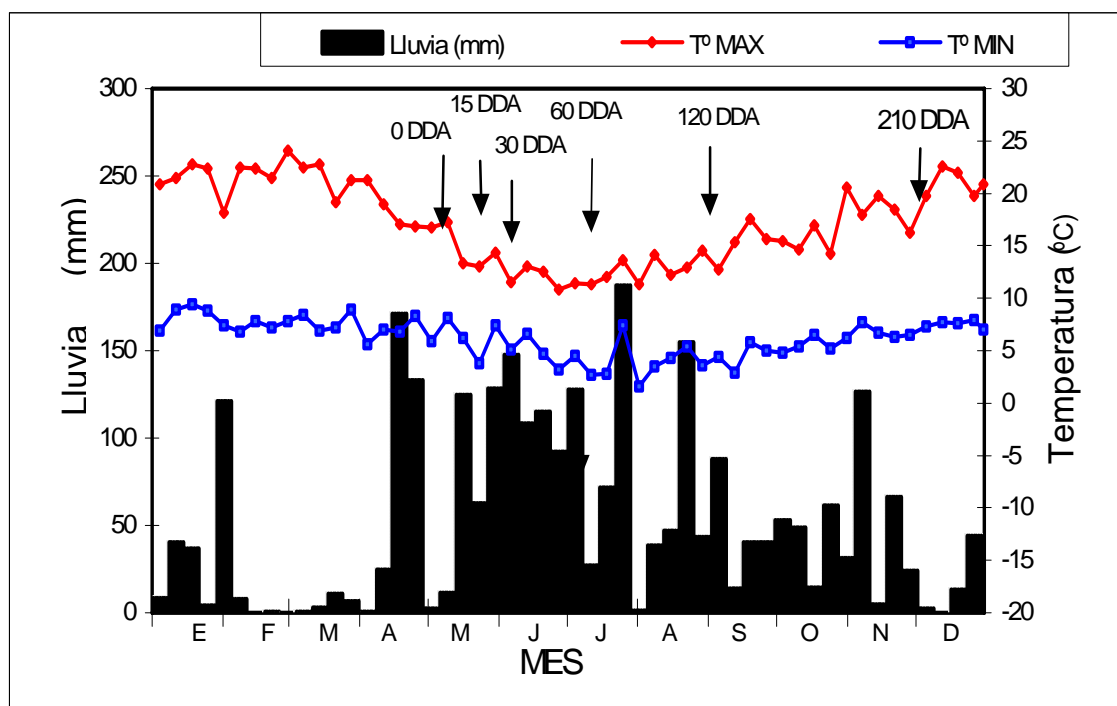


FIGURA 7 Lluvia total semanal y temperaturas medias máximas y mínimas semanales desde enero a diciembre de 1997, en la serie Lanco (= época de muestreo; DDA = días después de aplicación) (UMAÑA, 1998).

Los datos de precipitación semanal y los registros de temperaturas promedio máximas y mínimas semanales son iguales a los de la serie Malihue, ya que ambas series se encontraban en el mismo predio.

4.3.2 Degradación de los herbicidas en el suelo. En el Anexo 3 se presentan los resultados del análisis de la varianza de las concentraciones de triasulfuron y metsulfuron-metil en la serie Lanco. Al igual que en las series Cudico y Malihue, no se encontraron diferencias significativas entre la media de los residuos totales de metsulfuron-metil y triasulfuron en el suelo y no hubo interacción entre los herbicidas y la época de toma de muestra. En la Figura 8 se presenta la curva de degradación de metsulfuron-metil y triasulfuron en forma

independiente, donde si se encontraron diferencias en el comportamiento a través del tiempo. Las concentraciones están medidas como porcentajes de la cantidad encontrada a los 0 DDA en los primeros 20 cm de suelo.

En las curvas de la Figura 8, se puede observar que desde el momento de aplicación a los 15 DDA, la degradación de los dos herbicidas fue rápida y pronunciada. Si consideramos que el pH del suelo es 5,5 (Cuadro 1) y que el pKa de triasulfuron es 4,5, basado en lo expuesto por BROWN (1990) y BRASHI *et al.* (1997) se puede afirmar que los procesos de desorción fueron importantes, por lo que se encontraba producto en solución para ser degradado por microorganismos y mediante hidrólisis química. Pero en el Cuadro 1 se observa que el contenido de materia orgánica es alto (23 %) y como está correlacionada positivamente con la adsorción de estos herbicidas según WALKER *et al.* (1989), es posible que los herbicidas no hayan estado disponibles para la acción microbiana.

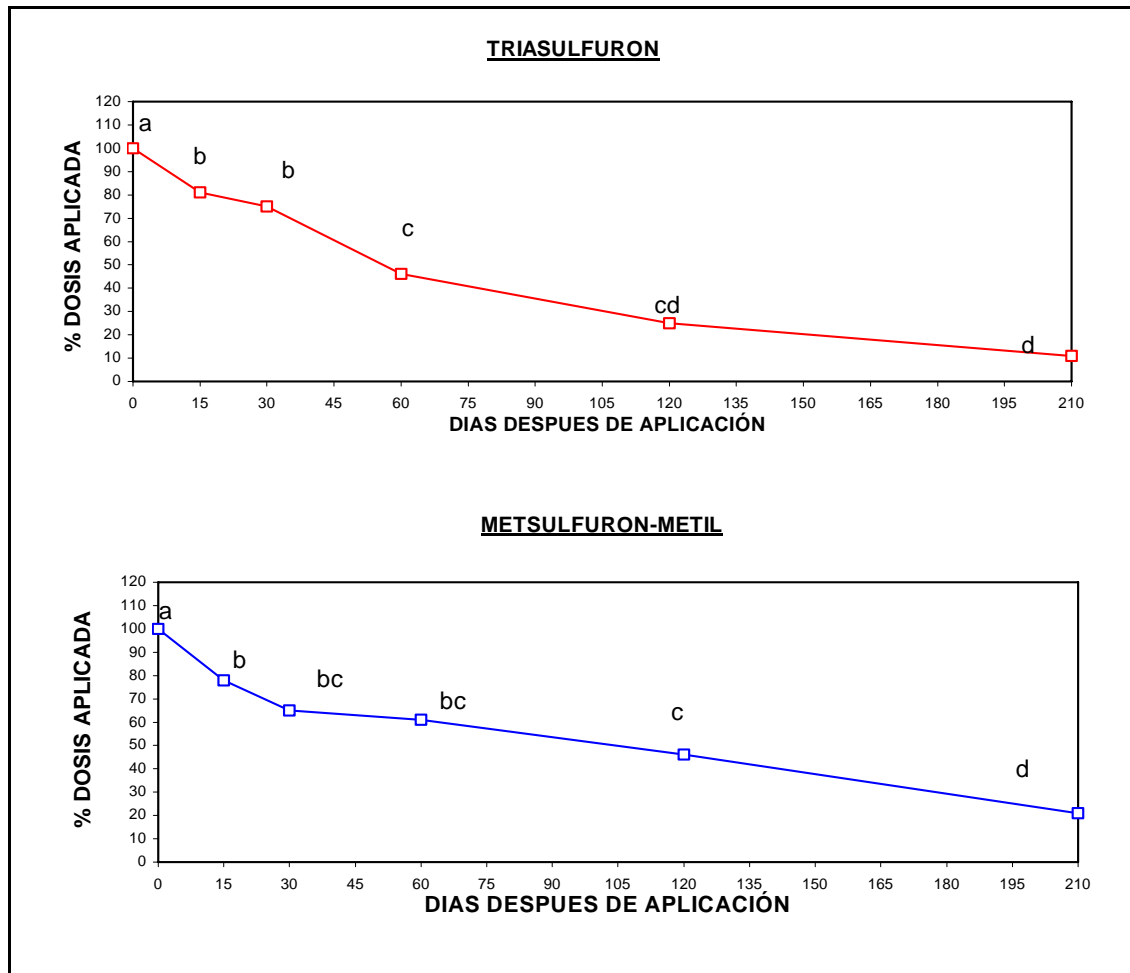


FIGURA 8 Curvas de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil a través del tiempo, en los primeros 20 cm de suelo en la serie Lanco. *Letras minúsculas distintas indican diferencias estadísticamente significativas entre subtratamientos época de muestreo, según DUNCAN al 5 %.

Desde los 15 DDA, los herbicidas entraron en una segunda etapa de degradación más moderada. Es así como se observa en la Figura 8 que no hay una degradación significativa de triasulfuron hasta los 60 DDA, donde la concentración de herbicida detectada fue de 46 % de la inicial. La degradación de metsulfuron-metil no fue estadísticamente significativa hasta los 120 DDA,

detectándose la misma concentración que triasulfuron a los 60 DDA. Se observa en la Figura 7 que ocurrió un descenso en las temperaturas máximas y mínimas promedio hasta los 120 DDA, lo que disminuye las condiciones favorables para los microorganismos del suelo y la hidrólisis química según BLACKLOW y PHELOUNG (1991). Cabe señalar que con el aumento de precipitaciones en este período (Figura 7) y el drenaje pobre de este suelo (INIA, 1985), se anegaron parcelas tratadas con ambos herbicidas y esto pudo impedir la degradación normal de microorganismos aeróbicos al estar los poros saturados. Sin embargo, GOSWAMI y GREEN (1971) indican que bajo estas condiciones existen organismos anaeróbicos facultativos que pueden degradar herbicidas. Desde los 60 DDA a los 210 DDA triasulfuron se degrada muy lentamente, detectándose al finalizar del ensayo una concentración de herbicida correspondiente al 11 % de la inicial aplicada.

Desde los 120 DDA a los 210 DDA, ocurre una degradación significativa de metsulfuron-metil, detectándose un 21 % de la concentración inicial al finalizar el ensayo. Estas pérdidas se pueden atribuir al aumento gradual de las temperaturas máximas y mínimas promedio (Figura 7) que según BLACKLOW y PHELOUNG (1991), favorecen la acción hidrolítica. Además, como las precipitaciones fueron abundantes durante el ensayo y la movilidad de metsulfuron-metil ha sido reportada como mayor a la de triasulfuron (WALKER y WELCH, 1989), se podría explicar la disipación que sufrió metsulfuron-metil en esta última etapa por lixiviación bajo los 20 cm de suelo.

Si se resume el comportamiento de los herbicidas en la serie Lanco, metsulfuron-metil y triasulfuron se degradaron en tres etapas bien marcadas. En la primera etapa, ambos herbicidas se degradaron en forma significativa hasta los 15 DDA, pero en la segunda etapa, triasulfuron se siguió degradando en forma pronunciada hasta los 60 DDA, en cambio la degradación de metsulfuron-

metil fue más lenta y sólo se degradó en forma significativa a los 120 DDA. En la última etapa, la degradación de triasulfuron fue más lenta que la de metsulfuron-metil, pero al finalizar el estudio la concentración final de triasulfuron fue menor.

4.4 Cinética de degradación y bondad de ajuste.

A continuación se presenta el estudio de ajuste de los valores de degradación de triasulfuron y metsulfuron-metil a los tres modelos de cinética propuestos en cada serie.

4.4.1 Triasulfuron. Si analizamos el coeficiente de determinación r^2 en el Cuadro 2, la cinética de mejor ajuste fue la de segundo orden para Cudico y Malihue, en cambio de Hoerl para Lanco.

ZIMDAHL *et al.* (1994) señalan que usar r^2 exclusivamente no es apropiado para evaluar el ajuste de datos experimentales a modelos no lineales o de primer orden, por lo que proponen utilizar el coeficiente de distribución γ^2 . Sin embargo, en el Cuadro 2 se observa que el coeficiente γ^2 ratifica los modelos de cinética seleccionados por el coeficiente r^2 para cada serie.

Los índices de bondad de ajuste propuestos por WALKER *et al.* (1996), que son: coeficiente de masa residual (MR), coeficiente de forma (F) y eficiencia de modelo (EM) en el Cuadro 2, confirman el ajuste de la cinética de segundo orden con las series Cudico y Malihue y la cinética de Hoerl con la serie Lanco. La única excepción fue el coeficiente MR en esta última serie mencionada, que según WALKER *et al.* (1996) por ser cercano a 0, haría una mejor estimación de la cantidad de residuo que permaneció en el suelo mediante la cinética de primer orden.

Los coeficientes de regresión b y c de Hoerl en el Cuadro 2 son negativos en Cudico, Lanco y Malihue. ZIMDAHL *et al.* (1994) señalan que al ser c negativo, la curva de degradación de un herbicida es rápida y posteriormente lenta después de la aplicación. Como el modelo de Hoerl fue el de mejor ajuste a la degradación de triasulfuron en Lanco, su comportamiento se podría explicar de esta manera.

CUADRO 2 Coeficientes de regresión, distribución e índices de bondad de ajuste calculados para triasulfuron en las tres series estudiadas.

Serie	Cinética	COEFICIENTES DE REGRESION Y DISTRIBUCION						INDICES DE BONDAD DE AJUSTE		
		C0	b	c	k	r ²	γ ²	MR	F	EM
Cudico	Hoerl	93,3051	-0,0065	-0,0446		0,9406	0,1084	-0,0429	1,4450	0,8884
	1er Orden	88,2240			0,0076	0,9226	0,0737	-0,0259	1,4776	0,8734
	2º Orden	112,1052			0,0002	0,9579	0,3074	0,0128	0,9075	0,9246
Lanco	Hoerl	96,5220	-0,0094	-0,0215		0,9943	0,9592	-0,0196	1,1280	0,9893
	1er Orden	93,9550			0,0099	0,9918	0,9358	-0,0088	1,1460	0,9867
	2º Orden	217,8858			0,0004	0,963	3,07E-14	0,3666	0,2022	-1,4356
Malihue	Hoerl	91,0816	-0,0048	-0,0442		0,9749	0,7848	-0,0294	1,2798	0,9558
	1er Orden	86,2220			0,0059	0,9455	0,5095	-0,0117	1,2898	0,9184
	2º Orden	95,4944			0,0001	0,9832	0,8438	-0,0059	1,0566	0,9657

4.4.2 Metsulfuron-metil. Los coeficientes de determinación r^2 y distribución χ^2 en el Cuadro 3, indican que el mejor modelo que se ajustó a los datos de degradación de campo de metsulfuron-metil para las tres series estudiadas fue la de Hoerl. Estos resultados coinciden con estudios realizados por OPPONG y SAGAR (1992 b), quienes afirman que la ecuación de primer orden no es el modelo de mejor ajuste para este herbicida.

Los índices de WALKER *et al.* (1996): CMR (3.8), CT (3.9) y EM (3.10), confirman la bondad de ajuste del modelo de Hoerl con los datos de campo. Al igual que triasulfuron, la única excepción fue el coeficiente de masa residual obtenido para la serie Lanco, que resultó cercano a 0 para la ecuación de primer orden. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por WALKER *et al.* (1989) y JAMES *et al.* (1995), que ajustaron solo en forma aproximada las curvas de degradación de metsulfuron-metil a la cinética de primer orden. A pesar de esto, Smith (1986) citado por WALKER *et al.* (1989), demostró que la degradación de metsulfuron-metil se ajusta a la cinética de primer orden.

Desde el punto de vista de la degradación de estos herbicidas, el coeficiente k corresponde a la tasa de degradación de los modelos de primer orden y segundo orden (HURLE y WALKER, 1980). Iwanzik y Amrein (1988) citados por WALKER y WELCH (1989) reportaron que la tasa de pérdida de triasulfuron es mayor a la de metsulfuron-metil y en los Cuadros 2 y 3 esto se ve reflejado en las series Cudico y Lanco, donde la tasa de degradación de triasulfuron fue mayor a la de metsulfuron-metil. Pero en la serie Malihue, la tasa de degradación de metsulfuron-metil fue mayor a la de triasulfuron, lo que hace necesario acudir al modelo de Hoerl para entender el comportamiento de estos herbicidas.

Si analizamos los coeficientes de regresión b y c en el modelo de Hoerl

en el Cuadro 3, b es negativo en Cudico, Lanco y Malihue y c es negativo en Lanco. Estos resultados indican que el comportamiento de metsulfuron-metil fue semejante al de triasulfuron en Lanco, con una tasa de degradación inicial rápida que disminuyó a medida que transcurrió el tiempo después de la aplicación (ZIMDAHL *et al.*, 1994).

CUADRO 3 Coeficientes de regresión, distribución e índices de bondad de ajuste calculados para metsulfuron-metil en las tres series estudiadas.

Serie	Cinética	COEFICIENTES DE REGRESION Y DISTRIBUCION						INDICES DE BONDAD DE AJUSTE		
		C0	b	c	k	r ²	γ ²	MR	F	EM
Cudico	Hoerl	102,7803	-0,0072	0,0074		0,9729	0,6581	0,0004	1,0489	0,9527
	1er Orden	103,7100			0,0070	0,9723	0,6472	-0,0016	1,0548	0,9512
	2º Orden	141,4882			0,0002	0,9261	0,0050	0,0784	0,5212	0,6274
Lanco	Hoerl	92,7422	-0,0058	-0,0245		0,97	0,7405	-0,0142	1,0644	0,9541
	1er Orden	89,9520			0,0064	0,9624	0,6087	-0,0026	1,0706	0,9296
	2º Orden	113,9942			0,0002	0,915	0,0743	0,0539	0,6091	0,8176
Malihue	Hoerl	105,4750	-0,0091	0,0151		0,9771	0,7984	-0,0001	1,0500	0,9809
	1er Orden	107,4300			0,0087	0,9754	0,7056	-0,0061	1,0520	0,9714
	2º Orden	170,9432			0,0002	0,973	4,76E-07	0,1369	0,3998	0,1625

4.5 Vida media de metsulfuron-metil y triasulfuron.

En la Figura 8, se presenta las curvas de disipación de metsulfuron-metil y triasulfuron obtenidas de los modelos de mejor ajuste y las vidas medias estimadas a partir de ellos en cada serie estudiada.

Al analizar el La Figura 3, se observa que en las series Cudico y Malihue, la vida media del herbicida metsulfuron-metil fue mayor que la de triasulfuron.

Esta diferencia ha sido reportada por KOTOULA-SYKA *et al.* (1993), al trabajar en suelos con niveles de arcilla similares al suelo Cudico, pero con contenidos inferiores de materia orgánica. En la serie Lanco la persistencia de metsulfuron-metil fue similar a la de triasulfuron. Este resultado se puede atribuir al anegamiento de las parcelas tratadas en una época del ensayo.

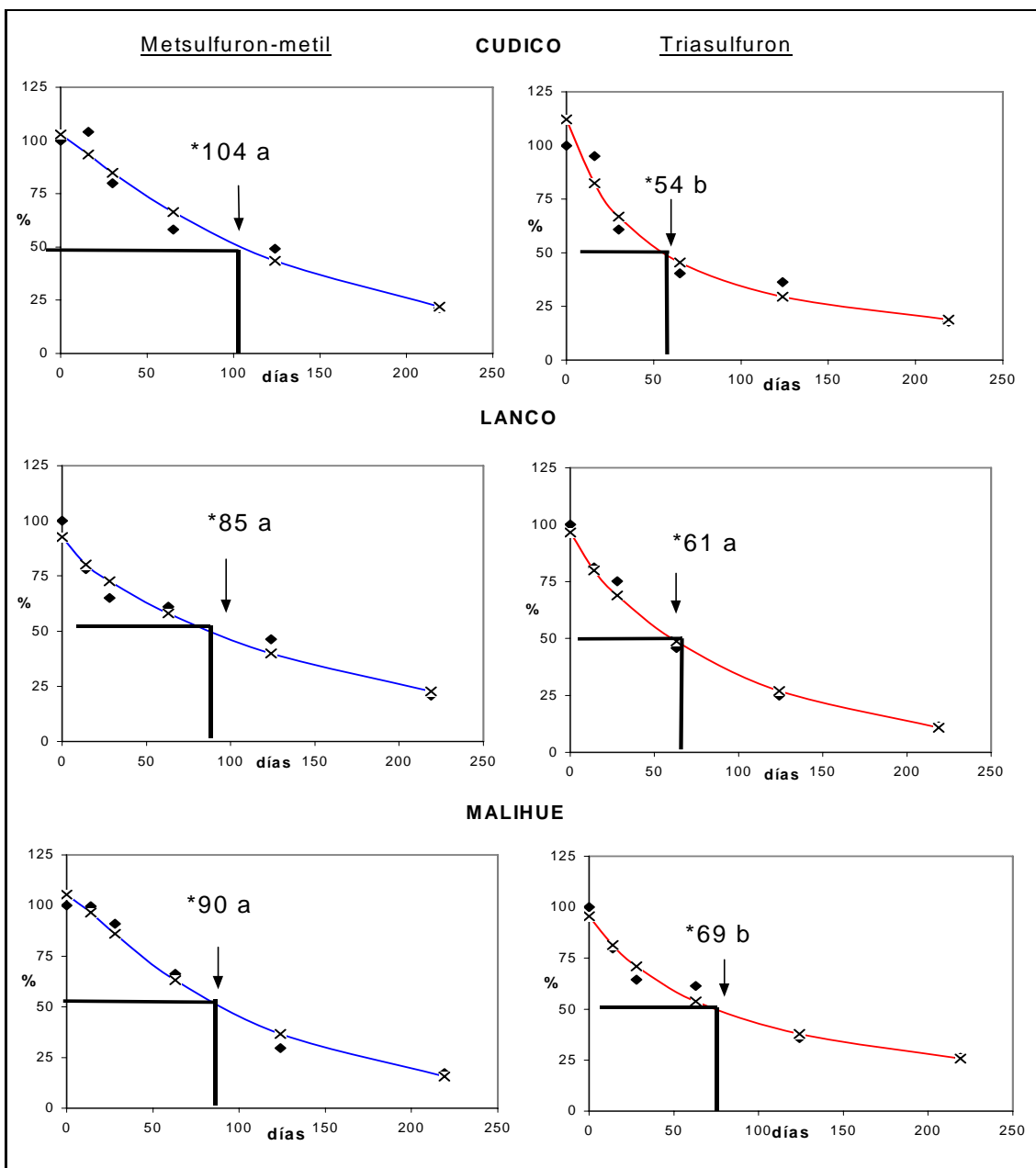


FIGURA 9 Vidas medias (*) de metsulfuron-metil y triasulfuron y concentración de residuos observados (v) versus ajustados (X), en las series Cudico, Lanco y Malihue. *Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas, según DUNCAN al 5 %.

5 CONCLUSIONES

- En las series Cudico y Malihue, la persistencia de metsulfuron-metil fue mayor a la de triasulfuron.
- En la serie Lanco la persistencia de metsulfuron-metil fue similar a la de triasulfuron.
- En cada serie estudiada, la disipación de metsulfuron-metil y triasulfuron en el tiempo fue semejante.
- La mayor persistencia de metsulfuron-metil se presentó en la serie Cudico, con una vida media de 104 días. En las series Malihue y Lanco, la vida media fue de 90 y de 85 días, respectivamente.
- La mayor persistencia de triasulfuron se presentó en la serie Malihue, con una vida media de 69 días. En las series Cudico y Lanco, la vida media fue de 54 y de 61 días, respectivamente.
- La cinética que mejor se ajustó a los datos de degradación de metsulfuron-metil fue la de Hoerl en las tres series estudiadas.
- La cinética que mejor se ajustó a los datos de degradación de triasulfuron fue la de segundo orden en las series Cudico y Malihue, y la de Hoerl en la serie Lanco.

6 RESUMEN

Con el objetivo de evaluar la persistencia y cinética de degradación de los herbicidas triasulfuron y metsulfuron-metil en el suelo bajo condiciones de campo, se realizaron tres ensayos en tres series de la Décima Región de Chile (Malihue, Lanco y Cudico), entre mayo y diciembre de 1997.

En cada serie se estableció un experimento dispuesto de parcelas divididas, con los dos tratamientos herbicidas y seis subtratamientos correspondientes a las épocas de muestreo.

En las tres series se aplicó sobre suelo descubierto una dosis de herbicida equivalente a 4mg por kilo de suelo. Luego se determinó la cantidad de residuos totales de triasulfuron y metsulfuron-metil presente en el suelo para cada época de muestreo, el cual fue hecho a 20 cm de profundidad. La extracción de cada herbicida del suelo se hizo con metanol y la detección de residuos se realizó mediante un cromatógrafo de gas-líquido con detector de Nitrógeno y Fósforo (NPD) en el Laboratorio de Fitoquímica, perteneciente a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Austral de Chile.

Los resultados obtenidos indican que metsulfuron-metil presentó una mayor persistencia que triasulfuron en Cudico y Malihue, pero presentaron una persistencia similar en Lanco. Las vidas medias determinadas fueron 105, 87 y 90 días para metsulfuron-metil y 55, 60 y 74 días para triasulfuron en Cudico, Lanco y Malihue respectivamente.

La cinética que mejor se ajustó a los datos de degradación de triasulfuron

fue la de segundo orden en las series Cudico y Malihue, y la de Hoerl en la serie Lanco. Para metsulfuron-metil la cinética de Hoerl fue la que mejor se ajustó a los datos de degradación en las tres series estudiadas.

SUMMARY

Soil persistence and kinetics of the herbicides triasulfuron and metsulfuron-metil were studied under field conditions in three different agri-ecological zones of the Tenth Region of Chile (Malihue, Lanco and Cudico), during May and December of 1997.

In each zone a split plot design was established, with the treatments: herbicides (2) and subtreatments: sampling date (6).

The application dose used in every zone was an equivalent of 4 mg of herbicide per kilo of soil. The total amount of triasulfuron and metsulfuron-metil soil residues in 20 cm depth was determined in each sampling date. The extraction of the herbicide from the soil was made with methanol and the residue detection was determined by liquid-gas chromatography with a Nitrogen and Phosphorus detector (NPD) in the Phyto-chemical Laboratory, belonging to the Faculty of Agricultural Science, Austral University of Chile.

The results showed that metsulfuron-metil has a greater persistence than triasulfuron in Cudico and Malihue, but a similar persistence in Lanco. Half-lives of 104, 85 and 90 days for metsulfuron-metil, and 54, 61 and 69 days for triasulfuron were detected in Cudico, Lanco and Malihue respectively.

Second order kinetics best fit triasulfuron degradation data in Cudico and Malihue, and Hoerl kinetics best fit Lanco. Hoerl kinetics best fit metsulfuron-metil degradation data in the three agri-ecological zones studied.

7 BIBLIOGRAFIA

ASOCIACION NACIONAL DE FABRICANTES E IMPORTADORES DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS. 1998. Manual Fitosanitario 1998-1999. Ediciones Laser S.A. 731p.

BACHLER, G. 1994. Persistencia y movilidad del herbicida atrazina en el suelo bajo condiciones agroecológicas de la Décima Región. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 90p.

BARBERA, C. 1989. Pesticidas Agrícolas. Ed. Omega. Barcelona, España. 603 p.

BEYER, E.; DUFFY, M.; HAY, J. y SCHLUETER, D. 1988. Sulfonylurea Herbicides. In: Herbicides Chemistry, Degradation and Mode of Action. Vol. 3. Dekker Inc. Nueva York, EEUU. pp. 117-190.

BLACKLOW, W. y PHELOUNG, P. 1991. Sulfonylurea herbicides applied to Acidic Sandy Soils: a Bioassay for residues and factors affecting recoveries. Australian Journal of Agriculture Research 42: 1205 - 1216.

BLACKLOW, W. y PHELOUNG, P. 1992. Sulfonylurea herbicides applied to Acidic Sandy Soils: Movement, persistence and activity within the growing season. Australian Journal of Agriculture Research 43: 1157 - 1167.

- BLAIR, A. y MARTIN, T. 1988. A Review of the Activity, Fate and Mode of Action of Sulfonylurea herbicides. *Pesticide Science* 22: 195-219.
- BRASCHI, I.; CALAMAI, L.; CREMONINI, M.; FUSI, P. y PUSINO, A. 1997. Kinetics and Hydrolysis Mechanisms of Triasulfuron. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 45: 4495-4499.
- BROWN, H. 1990. Mode of Action, Crop Selectivity and Soil Relations of the Sulfonylurea Herbicides. *Pesticide Science*. 29: 263-281.
- BURKHARD, N. Y GUTH, J. 1981. Chemical hidrolysis of 2-cloro-4,6 bis (alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption. *Pesticide Science* 12: 45 – 52.
- CALVET, R. 1980. Adsorption-Desorption phenomena. In: Hance, R.j. Interaction between herbicides and the soil. Academic Press. Londres, Inglaterra. pp. 65-98.
- CARRASCO, M. 1997. Persistencia de Metribuzina en tres suelos de la Décima región de Chile. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 67p.
- CHILE, INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES, CORPORACION DE FOMENTO DE LA PRODUCCION, UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE (CHILE, IREN, CORFO, UACH). 1978. Estudio de Suelos de la Provincia de Valdivia. Santiago, Chile. 178 p.

- DE LA JARA, R. 1986. Caracterización del esfuerzo cortante en suelos rojo arcillosos. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 48 p.
- FUENTES, R. 1992 a. Características de los principales grupos herbicidas. In: IPSV / UACH. Curso de uso y manejo de plaguicidas. Instituto de Producción y Sanidad Vegetal. Universidad Austral de Chile, Valdivia. pp. 97 - 121
- . 1992 b. Dinámica de los Herbicidas en el suelo. In: Kogan, M. *et al.* Biología de las malezas, herbicidas y estrategias de control en el sector forestal. Fundación Chile. Universidad Católica de Chile. Concepción, Chile. pp. 137 - 169.
- GOSWAMI, K. y GREEN, R. 1971. Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxi analogue in sumerged soils. *Environ. Sci. Technol.* 5: 426-429.
- GRAU, J. 1999. Movilidad de metsulfuron - metil y triasulfuron en dos series de suelo de la Región de los Lagos. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 55 p.
- HAY, J. 1990. Chemistry of Sulfonylurea Herbicides. *Pesticide Science.* 29: 247-261.
- HURLE, K. y WALKER, A. 1980. Persistence and its prediction. In: Hance, R.j. Interaction between herbicides and the soil. Academic Press. Londres, Inglaterra. pp 83 - 122.

- JOSHI, M.; BROWN, H. y ROMESSER, J. 1985. Degradation of Chlorsulfuron by Soil Microorganisms. *Weed Science*. 33: 888-893.
- JAMES, T; KLAFFENBACH, P.; HOLLAND, P. y RAHMAN, A. 1995. Degradation of pirimisulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in soil. *Weed Research*. 35: 113-120.
- KOGAN, M. 1993. Manejo de Malezas en Plantaciones Frutales. Alfabeta Impresores. Facultad de Agronomía, Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile. 277p.
- KOTOULA-SYKA, E.; GAGIANAS, A. y SFICAS, A. 1993. Phytotoxicity and Persistence of chlorsulfuron, metsulfuron-metil, triasulfuron and tribenuron-metil in three soils. *Weed Research*. 33: 355-367.
- LITTLE, T.M. y HILL, F.J. 1976. Métodos estadísticos para la investigación en la agricultura. Ed. Trilla. México. 271 p
- OLEA, F. 1996. Persistencia y movimiento de terbutilazina en tres suelos de la Región de los Lagos. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 69 p.
- OPPONG, F y SAGAR, G. 1992 a. The activity and mobility of triasulfuron in soil as influenced by organic matter, duration, amount and frequency of rain. *Weed Research* 32(3): 157-165.

- OPPONG, F y SAGAR, G. 1992 b. Degradation of triasulfuron in soil under laboratory conditions. *Weed Research*. 32(3): 167-173.
- PAVLOVIC, P. 1995. Persistencia del herbicida metribuzin en suelos del sur de Chile bajo distintas condiciones de humedad y temperatura. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 70 p.
- PESTEMER, W. 1986. The dynamics of Herbicides in the Soil. *Plant Research and Development*. 22: 31-44.
- RODRIGUEZ, J. 1993. La fertilización de los cultivos: un método racional. Colección en agricultura. Pontificia Universidad Católica de Chile Santiago, Chile. 291 p.
- SABADIE, J. y BASTIDE, J. 1990. Degradation of metsulfuron-metil in various minerals . *Weed Research*. 30(1): 1-8.
- SABADIE, J. 1997. Degradation of bensulfuron-metil on varios minerals. *Weed Research*. 37: 411-418.
- SMITH, C. 1991. Sulfonylurea Herbicides. PJB Publications Ltd. Surrey, Inglaterra. 179p.
- SOIL SURVEY STAFF. 1992. Keys to Soil Taxonomy. Fifth Ed. Pocahontas Press. Virginia, EEUU. 541 p.

- TORSTENSSON, L. 1980. Role of microorganisms in decomposition. In: Hance, R.j. Interaction between herbicides and the soil. Academic Press. Londres, Inglaterra. pp. 159-178.
- TOSSO, INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS (TOSSO, INIA). 1985. Suelos volcánicos de Chile. Ediciones INIA. Santiago, Chile. 723 p.
- UMAÑA, L. 1999. Validación de un modelo matemático para estimar la persistencia de sulfonilureas en el suelo. Tesis Licenciado en Agronomía. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 85p.
- VEGA, D.; BASTIDE, J. y POULAIN, C. 1992. Degradación química y microbiológica de sulfonilureas en el suelo II – caso de metsulfuron-metil. *Weed Research*. 32 (3): 149- 155.
- VICARI, A. CATIZONE, P. Y ZIMDAHL, R. 1994. Persistence and Mobility of chlorsulfuron and metsulfuron under different soil and climatic conditions. *Weed Research*. 34: 147-155.
- WALKER, A.; COTTERILL, G. y WELCH, S. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-metil in soils from different depths. *Weed Research*. 29: 281- 287.
- WALKER, A. y WELCH, S. 1989. The Relative Movement and Persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-metil and triasulfuron. *Weed Research*. 29: 375-383.

WALKER, A.; WELCH, S.; MELACINI, A. y MOON, Y. 1996. Evaluation of three pesticide leaching models with experimental data for alachlor, atrazine and metribuzin. *Weed Research*. 36: 37-47.

ZIMDAHL, R.; CRANMER, B. y STROUP, W. 1994. Use of Empirical Equations to Describe Dissipation of Metribuzin and Pendimethalin. *Weed Science*. 42: 241-48.

ANEXOS

ANEXO 1 Concentración de triasulfuron (% dosis inicial) a través del tiempo en los primeros 20 cm de suelo, en las tres zonas agroecológicas estudiadas.

DDA	Cudico	Lanco	Malihue
0	100	100	100
15	95,08	81,25	79,70
30	60,80	75,11	64,53
60	40,44	45,80	61,45
120	36,32	24,99	35,85
210	17,94	11,41	26,09

ANEXO 2 Concentración de metsulfuron-metil (% dosis inicial) a través del tiempo en los primeros 20 cm de suelo, en las tres zonas agroecológicas estudiadas.

DDA	Cudico	Lanco	Malihue
0	100	100	100
15	104,07	78,04	99,60
30	80,03	65,00	91,07
60	58,24	61,09	66,26
120	49,12	46,32	29,64
210	21,40	20,83	17,25

ANEXO 3 Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Cudico
(Valores transformados al arcoseno de su raíz cuadrada).

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F obs	F req5%
BLOQUES	2	544,06	272,03	3,71	19
HERB.	1	536,694	536,69	7,32	18,51
ERROR	2	146,72	73,36		
(a)					
EPOCAS	5	21014,4	4202,83	36,86	2,71
H x E	5	236,14	47,23	0,41	2,71
ERROR	20	2280,56	114,03		
(b)					
TOTAL	35	24758,31			

ANEXO 4 Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Lanco
(Valores transformados al arcoseno de su raíz cuadrada).

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F obs	F req5%
BLOQUES	2	86,06	43,03	0,23	19
HERB.	1	84,03	84,03	0,46	18,51
ERROR	2	367,72	183,86		
(a)					
EPOCAS	5	16453,81	3290,76	60,33	2,71
H x E	5	433,14	86,63	1,59	2,71
ERROR	20	1090,89	54,54		
(b)					
TOTAL	35	18515,64			

ANEXO 5 Análisis de la varianza de la concentración total de metsulfuron-metil y triasulfuron en los primeros 20 cm de suelo, de la zona agroecológica Malihue (Valores transformados al arcoseno de su raíz cuadrada).

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F obs	F req5%
BLOQUES	2	369,06	184,53	0,37	19
HERB.	1	289	289	0,58	18,51
ERROR	2	988,17	494,08		
(a)					
EPOCAS	5	18355,89	3671,18	13,92	2,71
H x E	5	1154	230,8	0,87	2,71
ERROR	20	5276,11	263,81		
(b)					
TOTAL	35	26432,22			

ANEXO 6 Vida media de triasulfuron, para cada repetición, en cada zona agroecológica.

BLOQUE	1	2	3
Cudico	52	64	47
Lanco	70	70	42
Malihue	74	64	70

ANEXO 7 Vida media de metsulfuron-metil para cada repetición en cada zona agroecológica.

BLOQUE	1	2	3
Cudico	106	113	94
Lanco	90	58	108
Malihue	84	87	98

ANEXO 8 Análisis de la varianza de las vidas medias de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Cudico.

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F obs	F req5%
HERB.	1	3750	3750	44,47	7,71
BLOQUES	4	337,33	84,33		
TOTAL	5	4087,33			

ANEXO 9 Análisis de la varianza de las vidas medias de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Lanco.

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F obs	F req5%
HERB.	1	912,67	912,67	2,02	7,71
BOQUES	4	451,33	451,33		
TOTAL	5	2718,0			

ANEXO 10 Análisis de la varianza de las vidas medias de metsulfuron-metil y triasulfuron en la zona agroecológica Malihue.

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	Fcal	F 0,05
HERB.	1	620,2	620,12	15,57	7,71
BOQUES	4	159,33	39,83		
TOTAL	5	779,5			

ANEXO 11 Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Cudico.

DDA	triasulfuron	metsulfuron-metil
0	47,07	46,06
15	52,68	54,46
30	50,00	53,80
60	50,98	52,77
120	57,60	61,33
210	40,54	41,68

ANEXO 12 Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Lanco.

DDA	triasulfuron	metsulfuron-metil
0	114,57	118,07
15	134,51	141,89
30	122,94	125,75
60	130,78	128,68
120	124,54	121,04
210	107,04	103,44

ANEXO 13 Porcentaje de humedad (base suelo seco) en los primeros 20 cm de suelo, en el momento de muestreo en la zona agroecológica Malihue.

DDA	triasulfuron	metsulfuron-metil
0	71,05	68,25
15	85,63	85,92
30	86,21	86,29
60	95,03	100,67
120	87,58	90,83
210	66,50	70,42

ANEXO 14 Coeficiente de variación de metsulfuron-metil y triasulfuron en las tres zonas agroecológicas de suelo estudiadas.

		Cudico	Malihue	Lanco
Coeficiente de variación (%)		45,75	46,75	43,15