



UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS

ESCUELA DE AGRONOMÍA

Movilidad de los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron en un cultivo de trigo sobre un suelo Hapludand por efecto del encalado.

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

Jonathan Andrés Poff Arias

VALDIVIA – CHILE

2008

PROFESOR PATROCINANTE:

Ricardo Fuentes P.
Ing. Agr. M. Sc.

PROFESORES INFORMANTES

Daniel Calderini R.
Ing. Agr. Dr. Agr.

Dante Pinochet T.
Ing. Agr. M. Sc. Ph. D.

ÍNDICE DE MATERIAS

Capítulo		Página
1	INTRODUCCIÓN	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Características de metsulfuron-metil	3
2.2	Características de triasulfuron	3
2.3	Movilidad de las sulfonilureas	4
2.3.1	Adsorción	5
2.3.2	Descomposición microbiana e hidrólisis química	7
2.3.3	Lixiviación	8
2.4	Efecto del encalado sobre la movilidad de sulfonilureas	10
3	MATERIAL Y MÉTODO	12
3.1	Ensayo de campo	12
3.1.1	Características del ensayo de campo	13
3.1.2	Diseño experimental	14
3.1.3	Aplicación de herbicidas	14
3.1.3.1	Calibración del equipo	14
3.1.3.2	Aplicación de metsulfuron-metil y triasulfuron	15
3.2	Estimación de la capacidad de adsorción y análisis de residuos	15
3.2.1	Muestreo de suelo	16
3.2.2	Bioensayos	17
3.2.2.1	Estimación de la capacidad de adsorción	17
3.2.2.2	Determinación de residuos	20

Capítulo		Página
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1	Temperatura y ocurrencia de precipitación durante el experimento	24
4.2	Enmiendas calcáreas	24
4.3	Metsulfuron-metil	24
4.3.1	Capacidad de adsorción de metsulfuron metil en el perfil de suelo	24
4.3.2	Movilidad de metsulfuron-metil	28
4.4	Triasulfuron	33
4.4.1	Capacidad de adsorción de triasulfuron en el perfil de suelo	34
4.4.2	Movilidad de triasulfuron	36
5	CONCLUSIONES	45
6	RESUMEN	46
	SUMMARY	48
7	BIBLIOGRAFÍA	50
	ANEXOS	56

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Características químicas del suelo en donde se estableció el ensayo de campo	13
2	Concentración de ingrediente activo en las sub-muestras de suelo utilizados para la elaboración de las curvas estándar	18
3	Coeficientes de determinación y valores de IC50 para metsulfuron-metil en las distintas profundidades y dosis de cal, con sus respectivos errores estándar e intervalos de confianza al 95%	25
4	Coeficientes de determinación y valores de IC50 para triasulfuron en las distintas profundidades y dosis de cal, con sus respectivos errores estándar e intervalos de confianza al 95%	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de placa Petri sembrada con semillas de arveja pre-germinadas	19
2	Disminución relativa del largo radical en presencia de dosis crecientes de herbicida	21
3	Precipitación diaria, precipitación diaria acumulada y temperatura (mínima y máxima) registrada para el periodo en el cual se desarrolló el ensayo de campo	22
4	Concentración de residuos totales de metsulfuron-metil detectados en los primeros 50 cm de suelo (estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm) entre los distintos niveles de cal aplicados	29
5	Distribución de residuos totales de metsulfuron-metil entre profundidades por efecto de distintas dosis de cal	31
6	Concentración de residuos totales de triasulfuron detectados en los primeros 50 cm de suelo (estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm) entre los distintos niveles de cal aplicados	36
7	Distribución de residuos totales de triasulfuron entre profundidades por efecto de distintas dosis de cal	40

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo		Página
1	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 0 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.	57
2	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 5 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.	57
3	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 10 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.	58
4	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 0 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 0-30 y 40-50 cm.	58
5	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 5 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 0-30 y 40-50 cm.	59
6	Reducción relativa de raíces de <i>Pisum sativum L.</i> frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 10 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 0-30 y 40-50 cm.	59

7	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos totales de metsulfuron-metil detectados en los primeros 50 cm de suelo entre los distintos niveles de cal aplicados.	60
8	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 0 ton de cal por hectárea.	60
9	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 5 ton de cal por hectárea.	61
10	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 10 ton de cal por hectárea.	61
11	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos totales de triasulfuron en los primeros 50 cm de suelo entre los distintos niveles de cal aplicados.	62
12	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 0 ton de cal por hectárea.	62
13	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 5 ton de cal por hectárea.	63
14	Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 10 ton de cal por hectárea.	63

1 INTRODUCCIÓN

Una práctica habitual en los suelos ácidos del sur de Chile y que ha aumentado en los últimos años es el uso de enmiendas calcáreas para modificar el pH del suelo y favorecer las condiciones de desarrollo de cultivos tales como el trigo. Distintas investigaciones demuestran que el encalado aumenta los rendimientos en cultivos de cereales y el incremento en el valor del pH en suelos ácidos de carga variable causa un aumento de la carga negativa y con ello una mayor capacidad de retención de bases del complejo de intercambio que mejora el nivel de fertilidad del suelo.

De la misma forma, el uso de herbicidas también se ha intensificado y en el caso del cultivo del trigo, la tendencia ha sido hacia productos del grupo de las sulfonilureas, debido principalmente a su amplio espectro de acción a muy bajas dosis (5 a 200 g/ha), buena selectividad en cultivos de cereales y baja toxicidad en especies animales. Estudios de laboratorio realizados en suelos del sur de Chile, cuyo pH fue modificado a través de enmiendas calcáreas, demuestran que este grupo de herbicidas presenta un comportamiento variable de acuerdo al pH, presentando una mayor biodisponibilidad a medida que dicho valor se incrementa.

Si se considera que las enmiendas calcáreas en un suelo ácido de carga variable causarían una mayor biodisponibilidad del herbicida en la solución suelo, por un aumento en el valor de pH, podría esperarse, bajo ciertas condiciones, un aumento en la movilidad vertical de dichos productos en el suelo.

Por lo tanto, el objetivo general de la presente investigación fue determinar en un cultivo de trigo la movilidad de triasulfuron y metsulfuron-metil

en el perfil de un suelo ácido derivado de cenizas volcánicas por efecto de enmiendas calcáreas.

Para lograr el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

-Estimar la variación en la capacidad de adsorción de metsulfuron-metil y triasulfuron en las estratas de 0-10, 20-30 y 40-50 cm, a través de bioensayos, por efecto de la encaladura en el día 50 post aplicación de herbicidas.

-Determinar la concentración de residuos totales de metsulfuron-metil y triasulfuron, a través de bioensayos, en las estratas de 0-10, 20-30 y 40-50 cm, bajo distintos niveles de aplicación de carbonato de calcio, 50 días post aplicación de herbicidas.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características de metsulfuron-metil. En Chile, este herbicida es conocido comercialmente como ALLY, ALIADO, AJAX, entre otros. Su nombre químico corresponde a metil – 2 [[[(4 – metoxi – 6 – metil - 1,3,5 – triazin – 2 -il) amino] carbonil] amino] sulfonil] benzoato (WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 1994).

Metsulfuron-metil es aplicado en post-emergencia en dosis de 4.8 g de ingrediente activo por hectárea, para el control de malezas de hoja ancha en cultivos como trigo y cebada (AFIPA, 2003).

Entre sus características, (WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 1994), destaca las que a continuación se presentan:

-fórmula molecular	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$
-peso molecular	381.36 U.M.A.
-densidad	1.74 g/ml a 25° C
-pK _a	3.3 a 25° C
-Solubilidad en agua a 25° C	548 mg/l a pH 5 2790 mg/l a pH 7 213000 mg/l a pH 9

2.2 Características de triasulfuron. Este herbicida es conocido comercialmente como CGA-131036, LOGRAN. Su nombre químico corresponde a 2 – (2 – cloroetoxi) – N – [[(4 – metoxi – 6 – metil – 1, 3, 5 – triazin – 2 – il) amino] carbonil] bencenosulfoamida (PUSINO *et al.*, 2003).

La aplicación de este herbicida se realiza en dosis de 7.5 g de ingrediente activo por hectárea en cereales para el control de malezas de hoja ancha (AFIPA, 2003). Su aplicación puede realizarse tanto en pre como en post-emergencia, siendo en este último caso necesario la utilización de un surfactante para mejorar la eficiencia en el control de malezas. (FUENTES, 1992)

Entre sus características, (WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 1994), destaca las que a continuación se presentan:

-fórmula química	$C_{14}H_{16}N_5O_5S$
-peso molecular	401.82 U.M.A.
-densidad	1.50 g/ml a 20° C
-pK _a	4.64
-solubilidad en agua a 25° C	32 mg/l a pH 5 815 mg/l a pH 7 13500 mg/l a pH 9

2.3 Movilidad de las sulfonilureas

Cada vez que un herbicida cae sobre la superficie del suelo es afectado por una serie de procesos que tienden a modificar su comportamiento. Los principales factores que influyen directamente en el comportamiento de estos productos en el suelo son los siguientes: absorción por las plantas, descomposición microbiana, descomposición química, fotodescomposición, volatilización, lixiviación y adsorción (FUENTES, 2005). De los factores recién mencionados, OPPONG y SAGAR (1992) señalan que los que mayor influencia tienen sobre la movilidad de las sulfonilureas son la adsorción y la lixiviación. Concordante con esto es lo señalado por PUSSINO *et al.* (2003) quienes a su

vez agregan como factor relevante al destino ambiental de las sulfonilureas la degradación, tanto biológica como química del producto.

2.3.1 Adsorción. FUENTES (2005) la define como un fenómeno de atracción y unión entre las moléculas o iones a la superficie de sólidos, lo cual resulta en una interacción del campo de fuerza emanado de la superficie del adsorbente (coloide del suelo) y la superficie del adsorbato (herbicida).

Para el caso de las sulfonilureas, clasificadas como ácidos débiles, la adsorción ocurre en mayor medida en condiciones de pH bajo, debido principalmente a que una gran proporción de producto presente en el suelo se encuentra en su forma molecular, careciendo de carga y por una mayor lipofilicidad de dicha forma en relación con la forma ionizada (PUSINO *et al.*, 2003; OPPONG y SAGAR, 1992). A medida que el pH se incrementa, las moléculas se ionizan, lo cual reduce la lipofilicidad y aumenta la solubilidad en agua, dominando la forma aniónica, la cual es repelida por los coloides del suelo (OPPONG y SAGAR, 1992). Esto se corrobora con lo reportado por WALKER *et al.* (1989) quienes en ensayos con clorsulfuron y metsulfuron-metil determinaron la existencia de una correlación negativa entre el pH del suelo y la adsorción de dichas sulfonilureas. Similares reportes vienen de trabajos realizados por WALKER y WELCH (1989) con metsulfuron-metil, triasulfuron y clorsulfuron.

Otro elemento a considerar en la adsorción es la materia orgánica. Su efecto se puede apreciar de forma indirecta en lo reportado por BLAIR y MARTIN (1988), quienes observaron en ensayos realizados con maíz la existencia de una correlación negativa entre la fitotoxicidad del cultivo frente a clorsulfuron y el contenido de materia orgánica del suelo. Dicha relación es corroborada por JAMES *et al.* (1998), quienes además señalan que la relación existente entre fitotoxicidad y pH es positiva. Tomando estos antecedentes, se

puede explicar la relación inversa entre fitotoxicidad y contenido de materia orgánica a través de la relación expuesta por WALKER *et al.* (1989) y OPPONG y SAGAR (1992), quienes señalan que la adsorción está directamente relacionada con el contenido de materia orgánica y la relación directa entre fitotoxicidad y pH se puede explicar por la relación inversa entre adsorción y pH mencionada anteriormente.

Otros factores a considerar en la adsorción de los herbicidas son la temperatura y la humedad. Para el caso de la temperatura, THIRUNARAYANAN *et al.* (1985) demostraron el efecto de esta sobre la adsorción de clorsulfuron, observando que los valores de K_d a 8° C eran superiores a aquellos a 30° C, concluyendo que las altas temperaturas desfavorecen el proceso de adsorción. Esto podría explicarse por la variación de la solubilidad por efecto de la temperatura, dado que para los herbicidas orgánicos en general, la solubilidad en agua está inversamente relacionada con la adsorción a la materia orgánica (PUSSINO *et al.*, 2003). Con respecto al contenido de humedad, CALVET (1980) señala que para el caso de los herbicidas no iónicos, el agua en la superficie de las arcillas puede competir por los sitios de adsorción, lo cual no ocurriría en el caso de herbicidas iónicos como lo son las sulfonilureas.

Siguiendo la definición de adsorción de FUENTES (2005) una serie de factores han sido mencionados, pero todos corresponden a características del adsorbente. Con respecto a las características del adsorbato, la más importante en la determinación de la adsorción corresponde a la constante de disociación (pK_a) del herbicida (WALKER y WELCH, 1989). Dicha constante representa el nivel de pH en que aproximadamente la mitad del producto aplicado se encuentra en forma iónica y la otra mitad en forma molecular.

En estudios de movilidad realizados por WALKER y WELCH (1989) en clorsulfuron, metsulfuron – metil y triasulfuron, se encontró que la adsorción de dichos compuestos presentó una correlación positiva con sus respectivos valores de constante de disociación. Dicha concordancia se explicaría por la mayor presencia del estado aniónico de aquellas moléculas cuyo pKa es menor, dado que dicha forma (aniónica) es más soluble en agua y a la vez es repelida por los coloides del suelo, permitiendo que sea menos retenida por la fase sólida del suelo. (PUSSINO *et al.*, 2003; OPPONG y SAGGAR, 1992).

2.3.2 Descomposición microbiana e hidrólisis química. Según NAVARRO *et al.* (1992) las degradaciones químicas y microbiológicas están íntimamente ligadas entre sí. En consecuencia es difícil establecer una concreta independencia entre ellas, ya que los factores que pueden influir son mayoritariamente comunes.

La hidrólisis química de las sulfonilureas implica la ruptura del puente sulfonilurea, formando sulfonamida y una amina heterocíclica (BEYER *et al.*, 1989). Estudios en relación a la hidrólisis química de metsulfuron-metil fueron realizados por SABADIE Y BASTIDE (1990). En este experimento se observó que la hidrólisis química de metsulfuron-metil se ve favorecida en soluciones acuosas ácidas ($1 \leq \text{pH} \leq 6$). Esto concuerda con lo señalado por HAY (1990) y puede ser explicado a través de lo expuesto por BROWN (1990), quién señala que a pH ácido, cercano 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.

Las sulfonilureas también están sujetas a degradación de tipo microbiana. Esta ha sido comprobada por numerosos trabajos, entre los que se encuentran los realizados por BROWN (1990) en clorimuron-etil, JAMES *et al.* (1991) en primisulfuron-metil y metsulfurón-metil, OPPONG y SAGAR (1992)

en triasulfuron, SARMAH *et al.* (1998) y JAMES *et al.* (1998) en clorsulfuron y triasulfuron, entre otros. Ellos a través de sus investigaciones, en que compararon la degradación de sulfonilureas en suelos esterilizados y no esterilizados, demostraron que estos productos, al igual que otros herbicidas, siguen un patrón de degradación de tipo bi-exponencial. Ellos explican en sus trabajos dicho fenómeno a través del modelo de dos compartimientos de Hamaker y Goring (1976), citado por DUFFY *et al.*, (1987) y por JAMES *et al.*, (1998). Este modelo explica que al momento de ser aplicadas las sulfonilureas pasan a formar parte de un compartimiento disponible, quedando expuestas a hidrólisis química y a degradación microbiológica. Con el tiempo, los herbicidas pueden pasar a un compartimiento protegido, en donde están menos disponibles para la degradación microbiana y son principalmente degradados por hidrólisis química.

2.3.3 Lixiviación. WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA (1983) la define como la remoción de algún herbicida desde la solución suelo por un movimiento vertical descendente dentro del perfil de suelo, debido al agente agua.

El potencial de lixiviación de los herbicidas depende de varios factores tales como la solubilidad del herbicida, la cantidad y frecuencia de agua caída, la adsorción del suelo, la persistencia del herbicida, la textura y estructura del suelo (MOOMAW *et al.*, 1992)

Con respecto a la solubilidad del herbicida, como se dijo anteriormente, se encuentra relacionada en forma negativa con la adsorción a la materia orgánica (PUSINO *et al.*, 2003). Si se observan los valores de dicha propiedad física de triasulfuron, se aprecia que este compuesto es poco soluble a bajos valores de pH, siendo su solubilidad 32 mg/l a pH 5 y 815 mg/l a pH 7 (PUSINO *et al.*, 2003). Para el caso de metsulfuron - metil, la solubilidad a pH 5 es de

548 mg/l y a pH 7 asciende a 2790 mg/l (WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 1994).

En predicciones de movimiento realizadas por WALKER y WELCH (1989) se obtuvo que triasulfuron, tras 355 días post-aplicación, presentaría residuos distribuidos entre los 10 y 70 cm de profundidad, y en cambio para metsulfuron - metil, se encontrarían distribuidos entre los 50 y 120 cm de profundidad, lo cual sería concordante con la variación de solubilidad mostrada entre ambos productos.

Para el caso de la textura, estudios sobre el comportamiento de triasulfuron realizados por VICARI y CATIZONE (1997b) en lisímetro, revelan que dicho producto presentó mayor movilidad en un suelo franco - arenoso que en un suelo arcillo - limoso. Esto se explicaría mayormente a través de la variación en la capacidad de retención de agua presentada por estos suelos. Para el caso del suelo franco - arenoso el agua percolada durante el experimento fue de 169.8 mm +/- 3.2 mm y para el suelo arcillo - limoso fue de 129.1 mm +/- 2.6 mm, estando presente en el agua percolada el 7.3 y 3.4 % respectivamente de la cantidad del producto inicialmente aplicado.

Otro elemento a considerar en la lixiviación es el tamaño de los agregados. Estudios de laboratorio realizados por VICARI y CATIZONE (1997a), que buscaban analizar el comportamiento de triasulfuron en columnas de suelo, hacen notar que a mayor compactación de dichas columnas, menor es la fitotoxicidad producida por dicho producto. Esto es explicado por un mayor movimiento de triasulfuron a las estratas inferiores de la columna. Ellos atribuyen dicho fenómeno al tamaño de los agregados, dado que para alcanzar el nivel de compactación deseado se debieron utilizar agregados pequeños (< 2 mm), afirmando que mientras mayor es el tamaño de los agregados, el traspaso de herbicida desde la fase sólida a la fase líquida se ve desfavorecido.

El efecto de las precipitaciones sobre la movilidad de triasulfuron fue estudiado por OPPONG y SAGAR (1992), quienes constataron la existencia de una relación directa entre el monto, duración y frecuencia de los eventos de precipitación y la movilidad de dicho herbicida. Estos resultados se corroboran con los obtenidos por BLACKLOW y PHELONG (1992) en trabajos realizados en clorsulfuron y triasulfuron dos zonas agroecológicas de Australia cuya principal diferencia era el monto de precipitación al cual estaban expuestas.

2.4 Efecto del encalado sobre la movilidad de las sulfonilureas

En la investigación realizada bajo condiciones de laboratorio por HENRIQUEZ (2004) en suelos de la Serie Fresia (Palehumult) y Serie Malihue (Hapludand), se pudo apreciar claramente el efecto de distintas dosis de encalado sobre la biodisponibilidad de metsulfuron-metil y triasulfuron. El autor en sus resultados expone que la razón de dicho efecto está dado por el incremento en el pH del suelo, lo que provocó un aumento en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y a la vez un aumento en la repulsión aniónica, presentando el suelo de esta forma una débil adsorción, existiendo un aumento de la presencia de herbicida en la solución. Dichos resultados concuerdan con los obtenidos por WALKER *et al.* (1989) en trabajos realizados con metsulfuron-metil y clorsulfuron, encontrando la existencia de una correlación negativa entre la adsorción de dichos herbicidas y el pH.

Desde el punto de vista de la degradación, un aumento del pH por efecto del encalado provocará una reducción en la degradación química dado que la forma aniónica de las sulfonilureas es más estable, siendo menos susceptible a la hidrólisis química (BROWN, 1990). Para el caso de la degradación microbiológica, JOSHI *et al.* (1985) en trabajos realizados con clorsulfuron, encontraron que esta forma de degradación opera tanto a pH ácido (pH 5.9) como alcalino (pH 8.0), afirmando que a medida que el pH se incrementa, la

principal forma de degradación de dicho herbicida pasaría a ser la acción microbiológica. Otros autores enfatizan en la acción detrimental que el pH tendría sobre la degradación microbiológica, afirmando que cuando dicho valor es mayor que siete, el proceso antes mencionado se vería restringido (Friederickson y Shea (1986), citados por WALKER *et al.*, 1988; THIRUNARAYANAN *et al.*, 1985).

Como fue mencionado anteriormente, los estudios realizados por VICARI y CATIZONE (1997 a y b), OPPONG y SAGAR (1992) y BLACKLOW y PHELONG (1992) muestran la importancia de las características físicas del suelo y las precipitaciones frente a la movilidad de las sulfonilureas. Si a esto se suman los cambios que un aumento de pH provocaría sobre la solubilidad, adsorción y persistencia de dichos productos es posible suponer que el potencial de lixiviación de metsulfuron-metil y triasulfuron aumenta.

3 MATERIAL Y MÉTODO

El experimento realizado se dividió en dos etapas, la primera correspondió a un ensayo en campo, en donde se estableció un cultivo de trigo al cual se le realizaron todos los manejos correspondientes para alcanzar un buen rendimiento, aplicándose ahí ambos herbicidas en estudio, para posteriormente determinar la cantidad de residuos totales de herbicida en diferentes profundidades en el perfil de suelo. La segunda fase del experimento correspondió a la estimación de la capacidad de adsorción de los herbicidas en el suelo y la determinación de residuos totales en las distintas estratas en estudio. Las tareas correspondientes a la segunda fase del experimento fueron realizadas en laboratorio por medio de bioensayos.

3.1 Ensayo de campo

El ensayo se realizó en la Estación Experimental Santa Rosa, de la Universidad Austral de Chile, ubicada entre los paralelos 39° 45 30" y 39° 47 48" latitud sur y entre los meridianos 73° 14 55" y 73° 13 5" Longitud Oeste. Está situada a 3 km al norte de la ciudad de Valdivia (MONTALDO y ALVARADO, 1984). El ensayo se estableció sobre un suelo trumao, perteneciente a la serie Valdivia. Dicha serie se caracteriza por presentar suelos con textura franco arcillo limosa en la estrata de 0 a 16 cm (IREN-UACH, 1976). Las características químicas del suelo donde se estableció el experimento se indican en el Cuadro 1.

Con respecto a la elección del lugar sobre el cual se estableció el ensayo se consideró uniformidad en términos de suelo, manejo y composición botánica.

3.1.1 Características del ensayo de campo. Se estableció un cultivo de trigo cv. As Baer el 14 de agosto del año 2005, sembrado a una distancia de 0.2 m entre hilera. La dosis de siembra fue equivalente a 160 kg/ha (aproximadamente 360 semillas por m²). El carbonato de calcio fue aplicado e incorporado al suelo 60 días antes de la siembra, registrándose el valor de pH (a la aplicación de cal y a la siembra) y contenido de materia orgánica del suelo (a la aplicación de cal y al muestreo).

CUADRO 1 Características químicas del suelo en donde se estableció el ensayo de campo.

Característica	Unidad	Valor
pH en agua (1:2.5)		5.00
Materia Orgánica	(%)	14.80
N-Mineral (N-NO ₃ +NH ₄)	(mg/kg)	19.60
Fósforo Olsen	(mg/kg)	16.70
Potasio intercambiable	(mg/kg)	106.00
Sodio intercambiable	(cmol+/kg)	0.03
Calcio intercambiable	(cmol+/kg)	0.35
Magnesio intercambiable	(cmol+/kg)	0.08
Suma de bases	(cmol+/kg)	0.73
Aluminio intercambiable	(cmol+/kg)	0.64
CICE	(cmol+/kg)	1.37
Saturación de aluminio	(%)	46.90

Con respecto a la fertilización, se aplicó el equivalente a 450 kg de P₂O₅ (Súper Fosfato Triple), 180 kg de N (Nitrato magnésico), 80 kg de K₂O (Muriato de potasio), 30 Kg de S (Sulpomag), Boronato de calcita (10 Kg/ha) y micronutrientes (10 kg/ha). Además se agregó el insecticida clorpirifos en una dosis de 2.25 kg/ha (LORSBAN 15 G, 15 kg PC/ha). Se aplicó todo el

fertilizante, a excepción del nitrogenado, junto con el insecticida sobre las parcelas previo a la siembra y luego fue incorporado con el vibro cultivador. El fertilizante nitrogenado se aplicó un tercio a la siembra y el resto parcializado a partir del estado de tres hojas en adelante.

Es importante señalar que durante el transcurso del ensayo de campo se registraron temperatura y precipitaciones diarias hasta el día del muestreo.

3.1.2 Diseño experimental. El diseño experimental utilizado fue el de parcelas divididas, con cuatro repeticiones, tres tratamientos (0, 5 y 10 toneladas de $\text{Ca}(\text{CO})_3/\text{ha}$), tres sub-tratamientos (profundidad 0-10 cm, profundidad 20-30 cm y profundidad 40-50 cm) y tres sub-sub tratamientos: metsulfuron-metil (4.8 g/ha), triasulfuron (7.5 g /ha) y una sub-parcela testigo sin tratamiento herbicida.

La unidad experimental (sub-sub tratamiento) correspondió a una parcela de 10 hileras de cultivo de ancho (0.2 m entre hilera) por dos metros de largo.

3.1.3 Aplicación del herbicida. Ambos herbicidas (metsulfuron-metil y triasulfuron) fueron aplicados en el estado de dos a cuatro hojas del cultivo (60 días post siembra). La aplicación de herbicida al ensayo en campo se realizó por medio de un equipo de espalda, con tanque de CO_2 , a fin de que la presión del equipo sea constante durante la operación.

3.1.3.1 Calibración del equipo. Para calibrar el equipo fue necesario realizar el procedimiento en una superficie (topografía) similar a la de aplicación para poder calcular el gasto de agua del equipo en una superficie conocida, para luego realizar los cálculos pertinentes que permitan conocer la cantidad de producto herbicida a aplicar al ensayo.

En esta etapa se fijó y registró la altura de aplicación, además de lograr un avance uniforme del operario durante el trabajo. Ambos parámetros fueron replicados al momento de realizar la aplicación del herbicida.

3.1.3.2 Aplicación de metsulfuron-metil y triasulfuron. La aplicación se realizó de acuerdo a los parámetros fijados durante la calibración (velocidad de avance y altura de barra herbicida).

La aplicación del herbicida se realizó en una sola pasada del equipo sobre la sub-parcela, debiendo pasar el centro de la barra herbicida entre la quinta y la sexta hilera de cultivo (centro de la unidad experimental). Para evitar pérdidas o daños por deriva se utilizaron bastidores de polietileno, de tres metros de largo por un metro de alto.

Al momento de hacer el cambio de producto, el lavado de estanque del equipo se realizó con agua, haciendo un triple lavado y para el sistema de cañerías fue hecho con una solución jabonosa y posterior enjuague, haciendo pasar agua por su interior hasta que las boquillas dejen de botar espuma.

El volumen de agua utilizado correspondió a 180 litros por hectárea, aplicado con cuatro boquillas tipo abanico, que en conjunto tenían un ancho de trabajo de 1.92 m, considerando una altura de trabajo de 0.5 m desde las boquillas a la parte alta del cultivo.

3.2 Estimación de la capacidad de adsorción y análisis de residuos

Una vez realizadas todas las labores de la fase de campo se dio paso a la estimación de la capacidad de adsorción y análisis de residuos. Con muestras obtenidas de las unidades experimentales testigo (sin herbicida) se construyó una curva estándar con diferentes concentraciones de cada herbicida

utilizado para cada dosis de cal y profundidad en estudio. De ellas se extrajo información sobre la variación de la capacidad de adsorción del suelo sobre los herbicidas por efecto de las distintas dosis de cal, así como también a partir de ellas se infirió la concentración de residuos totales de las muestras provenientes de las unidades experimentales con tratamiento herbicida.

3.2.1 Muestreo de suelo. El muestreo de suelo se realizó 50 días post aplicación del herbicida a profundidades de 0-10, 20-30 y 40-50 cm. De cada unidad experimental se extrajo una muestra compuesta constituida de seis sub-muestras seleccionadas al azar por cada profundidad estudiada. Para el caso de las sub-parcelas testigo, nueve sub-muestras conformaron la muestra compuesta de cada profundidad estudiada.

Las sub-muestras fueron extraídas por medio de barrenos de tarro especialmente contruidos para dicho efecto. Estos contaban con un largo de cilindro de 50 cm, el cual fue graduado en 10 secciones de cinco centímetros.

Una vez tomadas las muestras, estas pasaron a almacenaje en la cámara de frío de la Estación Experimental Santa Rosa, en donde permanecieron a 4° C mientras se realizaban los preparativos para el montaje del experimento.

3.2.2 Bioensayos. La estimación de la capacidad de adsorción del suelo y detección de residuos se realizó en el laboratorio de semillas de la Universidad Austral de Chile y se hizo a través de bioensayos.

Los bioensayos realizados fueron de acuerdo al método propuesto por STORK y HANNAH (1996), modificado y validado en suelos derivados de cenizas volcánicas por SHIBAR (2000). Este método considera la variación del largo radical de una especie vegetal (*Pisum sativum* L. cv. Perfection Freezer)

como un indicador biológico de la respuesta a distintas dosis conocidas de herbicida. Para el caso del presente estudio se incorporó una modificación al método obtenida de bioensayos realizados por M^c DOWELL *et al.* (1996). Esta modificación consistió en el uso de placas Petri para la incubación de las semillas pre-germinadas de arveja en lugar del uso de macetas originalmente propuesto (Stork y Hannah, 1996, modificado por SHIBAR, 2000), lo cual redujo el tiempo y espacio de incubación, el volumen de sustrato utilizado y además facilitó la medición del largo radical, debido a que esta operación pudo ser realizada directamente al colocar una regla sobre la tapa de la placa.

3.2.2.1 Estimación de la capacidad de adsorción. Para la estimación de la capacidad de adsorción se construyó una curva estándar que relacionó el crecimiento radical de la especie indicadora con diferentes concentraciones de herbicida. Se determinó una curva estándar para cada herbicida, profundidad y dosis de cal a estudiar. Para la construcción de las curvas estándar se utilizó suelo de las muestras provenientes de las unidades experimentales testigo (sin tratamiento herbicida). Dichas muestras fueron tamizadas a tres milímetros para eliminar agregados y restos vegetales que pudiesen estar presentes. Además se determinó su humedad inicial y capacidad máxima de retención de agua.

De cada muestra testigo se obtuvieron 8 sub-muestras a las cuales se les aplicó solución herbicida en dosis conocidas a fin de alcanzar las concentraciones expuestas en el Cuadro 2. Es importante señalar que el contenido de humedad de todas las sub-muestras fue estandarizado al 65% de su capacidad máxima de retención de humedad.

Cuadro 2 Concentraciones de ingrediente activo en las sub-muestras de suelo utilizadas para la elaboración de las curvas estándar.

Sub-muestra	Concentración de ingrediente activo (µg/kg ss)
1	40,00
2	20,00
3	10,00
4	5,00
5	2,50
6	1,25
7	0,63
8	0,00

Una vez aplicadas las distintas concentraciones de herbicida a las muestras y estandarizada su humedad se dejó estabilizar el suelo por un periodo de 24 horas, a fin de que la solución herbicida reaccione y se homogenice en todo el volumen de suelo. Posteriormente se procedió con el llenado de placas, el cual se realizó de forma manual. Se llenaron tres placas (repeticiones) por cada dosis de herbicida aplicada.

Para la siembra se contó con semillas de arveja pre-germinadas (48 horas). Por cada repetición se sembraron en línea cuatro semillas, lo más cercano posible al borde de la placa, procurando que sus ápices radiculares queden en dirección al borde opuesto de dicho recipiente (Figura 1). Al momento de tapar se evitó dejar el ápice de la radícula en contacto con la tapa de las placas, teniendo la precaución de no aplastarlo o dañarlo durante dicho proceso. Una vez sembradas, estas (placas) fueron selladas con cinta adhesiva

y colocadas en bandejas plásticas cuidando mantenerlas en un ángulo de 45° de inclinación, lo cual favorece el geotropismo positivo de la radícula y permite que esta crezca sobre la superficie del suelo.

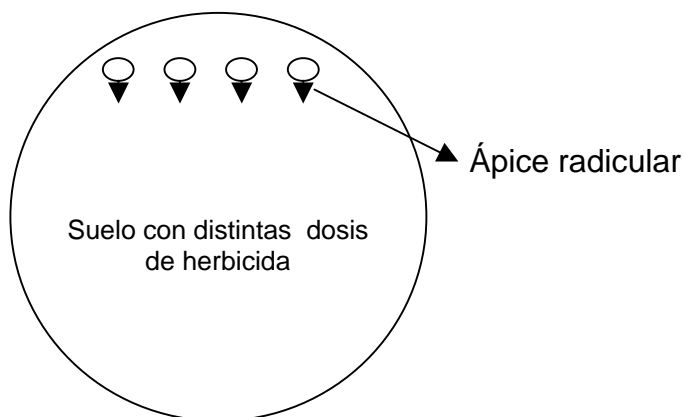


FIGURA 1 Esquema de placa Petri sembrada con semillas de arveja pre germinadas

Una vez sembradas, las placas pasaron a una cámara de incubación, en oscuridad, por un periodo de 72 horas a una temperatura de 25° C. Cumplido dicho periodo, se procedió con la medición de raíces y posterior registro de su longitud. El crecimiento radical se expresó en función del crecimiento radical del testigo sin herbicida.

Los valores obtenidos anteriormente se ajustaron a un modelo no-lineal en función de la dosis de herbicida versus la disminución relativa del largo radical, según lo propuesto por STORK y HANNAH (1996). La función utilizada fue $y=b+(a-b)/(1+10^{(m(c-x))})$, donde **y** es el largo radical relativo del bioensayo, los coeficientes **a** y **b** son las mayores y menores asíntotas de la curva respectivamente, el coeficiente **m** es la pendiente de la curva, el coeficiente **c** =

Log IC50, corresponde al logaritmo de la dosis que inhibe el 50% del crecimiento radical, y x corresponde al logaritmo de la dosis de herbicida aplicada. De esa manera, usando el programa GRAPHPAD PRISM 4.0 se ajustaron los valores al modelo señalado y se determinó la dosis que inhibe el 50% del crecimiento radical (IC50) en los distintos tratamientos (Figura 2). Al proyectar el 50% de disminución radical hacia el eje de las ordenadas (X), se obtuvo la dosis que inhibe el 50% del crecimiento radical (IC50).

Luego de obtenidos los distintos IC50 para cada dosis de cal y para cada profundidad, sus valores fueron analizados de acuerdo al resultado arrojado por el análisis de regresión del modelo no lineal empleado, detectando las posibles diferencias de acuerdo a la metodología propuesta por MOTULSKY y CHRISTOPOULOS (2003)

3.2.2.2 Determinación de residuos. Se determinó la concentración total de residuos de cada herbicida, en las diferentes profundidades y dosis de carbonato de calcio utilizadas. La determinación se realizó a partir de las muestras obtenidas de las unidades experimentales a las cuales se les aplicó herbicida, utilizando el mismo método de muestreo descrito anteriormente. Estas muestras, al igual que las utilizadas en la construcción de las curvas estándar, fueron sometidas a tamizaje a tres milímetros y determinación de humedad inicial.

La humedad se estandarizó al 65% de la máxima capacidad de retención de humedad, al igual que en la construcción de las curvas estándar. El llenado de placas, incubación y lectura de datos se realizaron de acuerdo a lo descrito en la sección anterior. Es importante señalar que la incubación de las muestras problema se llevó a cabo en forma simultánea con aquellas correspondientes a su respectiva curva estándar.

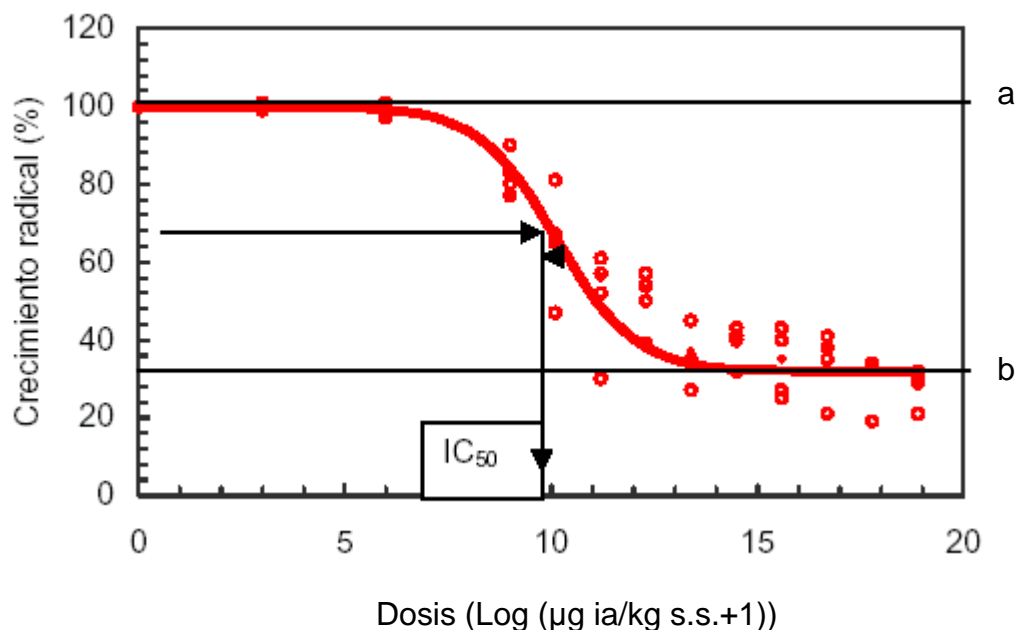


FIGURA 2 Disminución relativa del largo radical en presencia de dosis crecientes de herbicida (Modificado de HENRIQUEZ, 2004).

Los datos obtenidos para cada dosis de cal, profundidad y herbicida fueron ingresados en la función no-lineal ajustada de la correspondiente curva estándar. De esta forma se infirió la concentración de herbicida en las muestras problema. Con los resultados obtenidos en cada tratamiento se hizo un análisis de Kruskal y Wallis, mediante el programa STATGRAPHICS plus 5.1, tanto para el total de residuos en los 50 cm de profundidad (sumatoria de residuos de las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm) como en cada una de las estratas estudiadas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Temperatura y ocurrencia de precipitaciones durante el experimento.

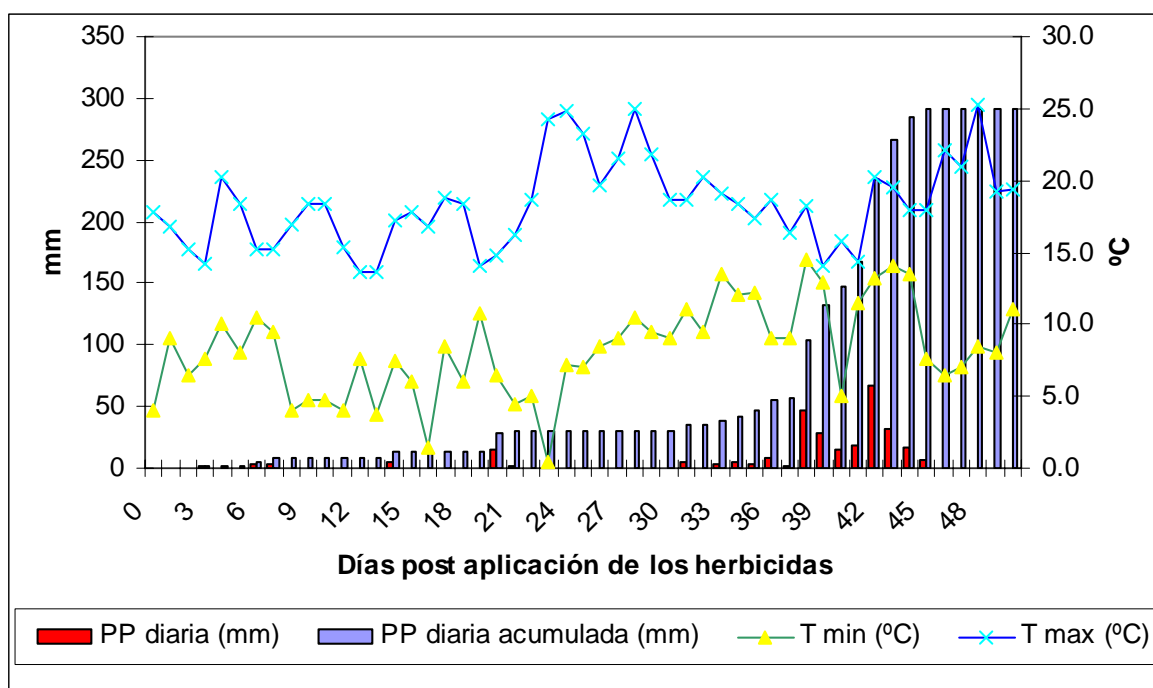


FIGURA 3 Precipitación diaria, precipitación diaria acumulada y temperatura diaria (mínima y máxima) registrada para el periodo en el cual se desarrolló el ensayo de campo.

Los datos de precipitación y temperatura para el periodo en el cual se desarrolló el experimento fueron obtenidos en la estación meteorológica de la Universidad Austral de Chile (Figura 3). Los datos meteorológicos presentados corresponden a precipitación diaria, precipitación diaria acumulada y temperatura diaria (mínima y máxima). Diversos autores, entre los que destacan THIRUNARAYANAN *et al.* (1985), OPPONG y SAGGAR (1992) y VICARI *et al.*

(1994) señalan la importancia de dichos datos al momento de analizar los resultados en estudios de movilidad de herbicidas.

En la Figura 3 se presenta la distribución de las precipitaciones durante el transcurso del experimento, observándose escasa homogeneidad, estando las lluvias concentradas hacia el final del ensayo de campo. Al hacer un breve análisis de los datos es posible afirmar que en el mes de octubre cayó un total de 13,2 mm y en noviembre 277,5 mm, lo cual corresponde al 4,5 y 95,5% de las precipitaciones ocurridas entre la aplicación del producto y el muestreo (50 días después de aplicación de herbicida). Es interesante notar que el 82,1% de las precipitaciones del mes de noviembre se concentraron en la semana previa al muestreo, cayendo en ese periodo un total de 227,7 mm, lo cual corresponde al 78,3% de la precipitación total caída entre la aplicación de los herbicidas y el muestreo. Por último, es posible destacar que el día que más llovió durante el desarrollo del experimento fue en el mes de noviembre. Ese día se registró un total de 66,9 mm, lo cual corresponde al 24,1% de las precipitaciones caídas en dicho periodo y el 23% del total de agua caída durante el transcurso del experimento.

Con respecto a la temperatura, durante el mes de octubre estas variaron entre 1,5 y 20,2° C, con mínimas y máximas promedio de 6,5 y 16,7° C. En el mes de noviembre las temperaturas oscilaron entre 0,5 y 25, con una mínima media de 9,2 y una máxima media de 19°C. Al hacer una comparación entre las mínimas y máximas medias, es posible apreciar que las temperaturas van en aumento, lo cual si bien no tendría un efecto sobre la movilidad, es posible afirmar que existiría una dinamización de los procesos degradativos a nivel superficial en forma similar para los tres tratamientos de encalado.

Entonces, frente a los antecedentes anteriormente presentados, es posible suponer que durante el ensayo de campo la mayor parte del producto

aplicado debió haber permanecido en superficie y la mayor movilidad se presentó hacia el final del experimento en terreno, pudiendo esto haber tenido algún efecto sobre los resultados esperados.

4.2 Enmiendas calcáreas

El producto aplicado como enmienda calcárea para la modificación artificial del pH del suelo fue CaCO_3 . Los valores de pH (10 cm) obtenidos al día de la siembra fueron 5,0, 5,7 y 6,0 para los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal/ha. Estos valores responden a lo reportado por WALKER y WELCH (1989) y por COVENTRY *et al.*, (1997), quienes afirman que mientras mayor es la dosis de cal aplicada, mayor es la variación artificial del pH en el suelo. Los valores encontrados son similares a los medidos por FUENTES *et al.* (2005) en un suelo de características similares, con iguales dosis de carbonato de calcio y medidos en igual lapso de tiempo (60 días post aplicación de cal).

4.3 Metsulfuron-metil

A continuación se presentan los resultados obtenidos para metsulfuron-metil. Primero se analizará la capacidad de adsorción del herbicida al suelo a través del estudio de las curvas estándar obtenidas, para luego analizar la movilidad del producto a través del perfil de suelo por efecto de la variación del pH.

4.3.1 Capacidad de adsorción de metsulfuron-metil en el perfil de suelo

Para comenzar, es necesario ver como el modelo descrito por STORK y HANNAH (1996) explica la relación entre las distintas dosis de herbicida y el crecimiento radical de la especie indicadora en la curva estándar ajustada para metsulfuron-metil. Esto se puede ver en el Cuadro 3, en la columna del

coeficiente de determinación del modelo utilizado. Para este caso los valores fluctuaron entre 0,95 y 0,99, lo que indicaría que el modelo se ajustó de manera satisfactoria a la relación entre ambas variables.

CUADRO 3 Coeficientes de determinación y valores de IC₅₀ para metsulfuron-metil en las distintas profundidades y dosis de cal, con sus respectivos errores estándar e intervalos de confianza al 95%

Profundidad (cm)	Dosis de Cal (ton/ha)	r ²	IC ₅₀ (*) (Log(µg i.a. kg s.s.)+1)	Error estándar	Intervalo de confianza		
0-10	0	0,99	0,659 a	0,015	0,574	-	0,745
	5	0,98	0,656 ab	0,057	0,508	-	0,803
	10	0,99	0,575 b	0,033	0,536	-	0,613
20-30	0	0,95	2,145 a	1,782	-2,438	-	6727,000
	5	0,96	3,619 a	15,42	-36,010	-	43,250
	10	0,96	1,376 a	0,441	0,244	-	2509,000
40-50	0	0,99	2,181 a	0,743	0,272	-	4090,000
	5	0,99	2,957 a	34,47	-85,660	-	91,570
	10	0,98	1,978 a	0,805	-0,091	-	4047,000

* Diferencias detectadas mediante la prueba de t, al 95%, según la metodología propuesta por MOTULSKY y CHRISTOPOULOS (2003). En la columna IC₅₀, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos.

El valor de IC₅₀ presentado en el Cuadro 3 hace alusión a la dosis total de herbicida, expresado como el Log((Dosis µg i.a./kg s.s.)+1), que inhibe el 50% del crecimiento radical de la especie indicadora. Esta dosis corresponde a la sumatoria de dos fracciones, la biodisponible y la adsorbida. La primera (fracción biodisponible) es aquella parte del producto que puede ser detectada

por el indicador biológico y que por ende causa una reducción en el largo radical. La segunda (fracción adsorbida) es aquella que es retenida por el suelo mediante atracción electrostática, no estando disponible en la solución para ser absorbida por las plantas. De esta manera al considerar que la reducción en el largo radical es causada solo por la fracción biodisponible y a la vez teniendo en cuenta que el valor IC_{50} corresponde a la dosis total (fracción biodisponible + fracción adsorbida) que inhibe el 50% del crecimiento radical es posible afirmar que la dosis biodisponible que inhibe el 50% del crecimiento radical es siempre la misma, y las posibles variaciones que se presenten son producto de diferencias en la fracción adsorbida. Es por eso que en este estudio al valor IC_{50} también se le llamará capacidad de adsorción.

Los valores de capacidad de adsorción presentados en el Cuadro 3 indican que para el caso de la primera profundidad en estudio (0-10 cm) fue posible detectar diferencias significativas en la capacidad de adsorción entre los tratamientos de 0 y 10 toneladas de cal por hectárea, no siendo posible detectar diferencias en el parámetro IC_{50} correspondiente a los tratamientos de 0 y 5 y los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha.

Para explicar las diferencias detectadas entre los valores de IC_{50} , es necesario recurrir a la definición de adsorción de pesticidas al suelo de FUENTES (2005). Dicho autor señala que la adsorción depende tanto de las características del adsorbente (suelo), así como del adsorbato (herbicida). En esta sección del estudio, dado que el herbicida utilizado es solo metsulfuron-metil, se puede afirmar que las características del adsorbato (herbicida) no constituyen una fuente de variación en la adsorción de dicho producto al suelo, siendo necesario recurrir al análisis de las características del adsorbente (suelo) que tienen efecto sobre la adsorción de las sulfonilureas. Entre estas características, las más importantes corresponden al pH (WALKER *et al.*, 1989; WALKER y WELCH, 1989; OPPONG y SAGAR, 1992; PUSSINO *et al.*, 2003),

el contenido de materia orgánica del suelo (BLAIR y MARTIN, 1988; JAMES *et al.*, 1998) y la temperatura (THIRUNARAYANAN *et al.*, 1985).

Al llevar lo expuesto en el párrafo anterior al caso puntual de este estudio, es posible afirmar que dado que los tres tratamientos de encalado estuvieron sometidos a las mismas variaciones de temperatura durante el desarrollo del experimento, se puede descartar a este elemento como una posible fuente de variación que permitiese explicar las diferencias en la capacidad de adsorción detectadas a nivel superficial. Con respecto a la materia orgánica, los valores promedio medidos en superficie para los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal/ha fueron 14,1, 14,5 y 14,5% respectivamente, no existiendo grandes variaciones. Entonces, el último elemento al cual recurrir para dar una explicación a las diferencias detectadas en los valores de IC_{50} es el pH, ratificando así los resultados obtenidos por HENRIQUEZ (2004), quién determinó en dos series de suelo del sur de Chile que mientras mayor es la dosis de encalado, menor es la adsorción de metsulfuron-metil al suelo.

La variación observada en la capacidad de adsorción del suelo hacia metsulfuron-metil se explicaría debido a que una mayor dosis de encalado está asociada a un aumento en el valor de pH (WALKER y WELCH, 1989; COVENTRY *et al.*, 1997; BORIE *et al.*, 1999; MORA y DEMANET, 1999; HENRIQUEZ, 2004; FUENTES *et al.*, 2005), lo que provoca un aumento en la capacidad de intercambio catiónico y un aumento de la repulsión aniónica en suelos de carga variable (BRADY y WEIL, 2000). Al asociar esto a lo señalado por WALKER y WELCH (1989), quienes afirman que a valores de pH altos metsulfuron-metil se comportaría como una molécula aniónica, se explicaría que existe repulsión electrostática entre los coloides del suelo y la molécula herbicida, existiendo menor adsorción y mayor disponibilidad de producto en la solución suelo.

Al ver los valores de capacidad de adsorción para las estratas restantes, queda en evidencia que no se detectaron diferencias en profundidad entre las distintas dosis de encalado. A este nivel la capacidad de adsorción ya no está influenciada por la aplicación superficial de enmiendas calcáreas, si no por características propias del suelo. Estos resultados estarían indicando similitud a nivel de estrata en los parámetros más influyentes en la adsorción de sulfonilureas como lo son el contenido de materia orgánica (BLAIR y MARTIN, 1988; WALKER *et al*, 1989; OPPONG y SAGAR, 1992; JAMES *et al*, 1998) y el pH del suelo (WALKER *et al*, 1989; WALKER y WELCH, 1989; OPPONG y SAGAR, 1992; PUSSINO *et al*, 2003; HENRIQUEZ, 2004), siendo esto concordante con los valores de pH y contenido de materia orgánica medidos en profundidad, que correspondieron a 5,2, 5,1 y 5,1 para el pH y 9,2, 9,4 y 9,3% para el contenido de materia orgánica en la estrata de 20-30 cm y 5,8, 5,8 y 5,7 para el pH y 4,3, 4,4 y 4,0% para el contenido de materia orgánica en la estrata de 40-50 cm.

4.3.2 Movilidad de metsulfuron-metil

Como fue señalado en párrafos anteriores, el 78% de la precipitación se concentró en la semana previa al término del ensayo de campo, permitiendo esto que la mayor parte del herbicida permaneciera en superficie durante casi todo el periodo comprendido entre la aplicación de metsulfuron-metil y el muestreo. Esto trajo como consecuencia que los resultados obtenidos fueran fuertemente influenciados por los procesos degradativos superficiales, los cuales están controlados principalmente por el pH del suelo (WALKER *et al*, 1989).

En la Figura 4 se presenta la sumatoria de los residuos totales detectados en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm para cada nivel de cal aplicado.

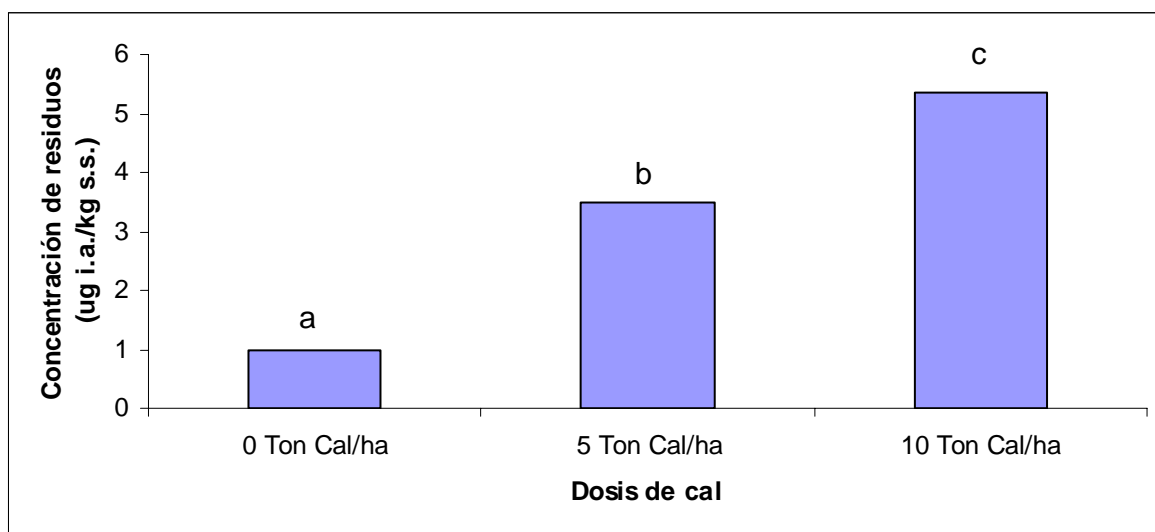


FIGURA 4 Concentración de residuos totales de metsulfuron-metil detectados en los primeros 50 cm de suelo (estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm) entre los distintos niveles de cal aplicados. Letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos, determinadas según prueba de Kruskal y Wallis.

Al observar la figura queda en evidencia que mientras mayor es la dosis de encalado, mayor es la presencia de residuos totales detectados en el día 50 post aplicación de herbicida. Esto indicaría que a medida que el pH del suelo aumenta por efecto de la aplicación de enmiendas calcáreas, aumentaría también la persistencia de metsulfuron-metil. Esto sería concordante con lo señalado por JOSHI *et al.* (1985), quienes en ensayos realizados con otra sulfonilurea (clorsulfuron) encontraron que al estar esta en suelos alcalinos presentó mayor persistencia (fue menos degradada) que al encontrarse en suelos ácidos. Similares reportes vienen de los bioensayos realizados por STORK y HANNAH (1996), quienes reportaron tendencias similares a las encontradas en este estudio con sulfonilureas tales como clorsulfuron, metsulfuron-metil y triasulfuron. Estos resultados además son concordantes con lo señalado por WALKER *et al.* (1989) y por WALKER y WELCH (1989) quienes

argumentan que a medida que el pH se hace más ácido, la persistencia de herbicidas pertenecientes a la familia de las sulfonilureas se reduce.

El fundamento de la relación entre el pH y las cantidades de producto detectado se encuentra en lo señalado por SABADIE y BASTIDE (1990) quienes afirman que en soluciones acuosas ácidas la degradación química de metsulfuron - metil se ve favorecida. A esto se agrega lo señalado por BROWN (1990) quien argumenta que a valores de pH ácidos, cercanos al pKa metsulfuron – metil, el puente sulfonilurea se encontraría en estado neutral, siendo 250 a 1000 veces más susceptible a hidrólisis química que en su forma aniónica.

Con respecto a la degradación microbiana, es difícil poder hacer una estimación de cual es su aporte a la degradación total del producto. Lo que si es posible afirmar es que la degradación total está positivamente correlacionada con la biomasa microbial (WALKER *et al.*, 1989), estando a su vez esta última correlacionada en forma positiva con la materia orgánica, que sería su hábitat (HURLE y WALKER, 1980; BURKHARD y GUTH, 1981; WALKER *et al.*, 1989; FUENTES, 2005). Esto indicaría que al haber permanecido el producto en superficie (promedio 14,3% M.O. en la estrata 0-10 cm), el aporte de la degradación microbial a la degradación total fue mayor a que si hubiese ocurrido en profundidad (9,3 y 4,2% M.O. para las estratas de 20-30 y 40-50 cm).

Por último, según el modelo propuesto por Hamaker y Goring (1976), citado por DUFFY *et al.* (1987) y por JAMES *et al.* (1998), es también posible suponer que en la degradación total del tratamiento de 0 ton de cal la hidrólisis química jugó un papel importante en la degradación tanto de la fracción adsorbida como en solución, y que los microorganismos solo actuaron en la fracción en solución. Para el caso de los tratamientos de 5 y 10 ton de cal,

tratamientos en los cuales la adsorción fue menor, la hidrólisis química debió haber sido menor dada la mayor cantidad de producto presente en estado iónico (BROWN, 1990) y la acción microbiana debe haberse visto restringida en relación al tratamiento de 0 ton cal al haber un pH mas alto (THIRUNARAYANAN *et al.*, 1985; FREDRICKSON y SHEA, 1986).

Al observar la Figura 5 es posible apreciar como se distribuyó metsulfuron-metil en el perfil de suelo. En ella se ve que mientras más alta es la dosis de cal, mayor es la concentración de residuos presentes en las estratas 20- 30 y 40-50 cm en los tres tratamientos.

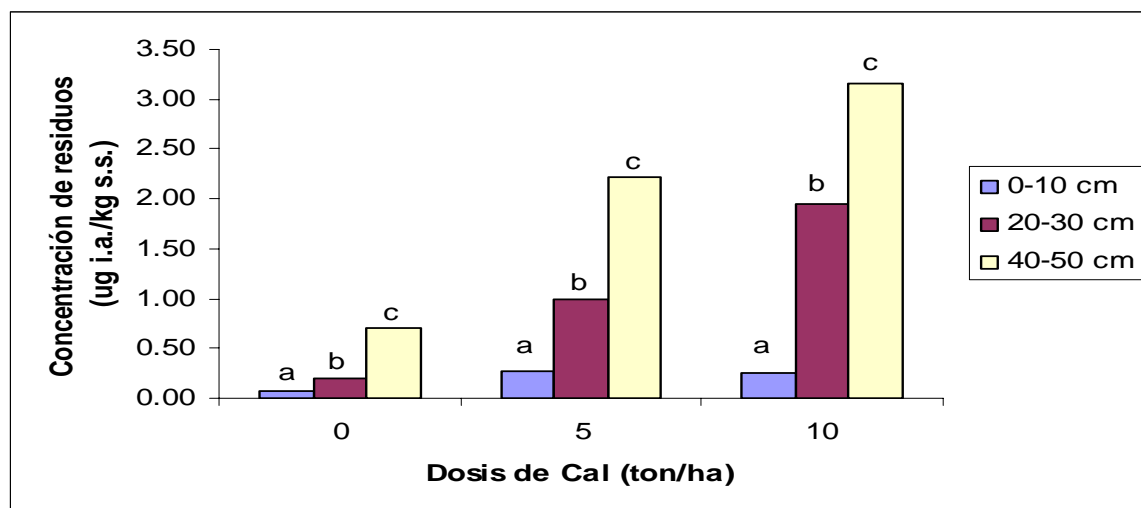


FIGURA 5 Distribución de residuos totales de metsulfuron-metil entre profundidades por efecto de distintas dosis de cal. Letras distintas denotan diferencias significativas, según test de Kruskal y Wallis.

Al comparar el patrón de distribución entre los tratamientos, se observa que es similar, existiendo diferencias significativas en las cantidades de producto detectadas entre las distintas profundidades para cada tratamiento. Al buscar la explicación a dicho comportamiento es necesario revisar los principales elementos que influyen en la movilidad de las sulfonilureas, que son

la adsorción (OPPONG y SAGAR, 1992; BLACKLOW y PHELOUNG, 1992), las precipitaciones (OPPONG y SAGAR, 1992; BLACKLOW y PHELOUNG, 1992; VICARI *et al.*, 1994; VIACRI y CATIZONE, 1997 (a y b); GRAU, 1999), además de la degradación del producto en el suelo (PUSSINO *et al.*, 2003).

De los elementos anteriormente mencionados, la precipitación fue similar para los tres tratamientos, no constituyendo una fuente de variación. Con respecto a la adsorción, los resultados obtenidos en el estudio de las curvas estándar y comparación de sus respectivos valores de IC₅₀ muestran que esta varió de acuerdo a lo descrito por HENRIQUEZ (2004), siendo menor la adsorción en la medida en que las dosis de encalado se incrementaron. En lo referente a degradación, se evidenció una clara tendencia que indica un aumento en los residuos detectados en la medida que la dosis de encalado se incrementó, siendo esto también reportado por autores tales como los de JOSHI *et al* (1985), STORK y HANNAH (1996) y THURN-VALSASSINA (2001), siendo los resultados de este último autor obtenidos en tres series de suelo del sur de Chile.

Como es posible apreciar tanto la adsorción de metsulfuron-metil como su degradación variaron de acuerdo a lo reportado en la literatura, siendo los resultados expuestos en la figura 5 consecuencia tanto de la variación así como la interacción entre ambos factores, siendo necesario separar y ponderar el efecto de cada uno sobre los resultados obtenidos. Para el caso de la adsorción, su efecto sobre las muestras con herbicida colectadas en terreno puede ser visto mediante la transformación de los residuos retenidos en superficie a valores relativos, tomando como referencia el total de residuos detectados para cada dosis de cal, de esta manera se estaría eliminando el efecto degradación (cantidad), pudiendo entonces comparar estadísticamente estos valores. Para el caso de la degradación, como fue obtenida directamente de las muestras con herbicida colectadas en terreno (a diferencia de la

adsorción, cuyos resultados se obtuvieron a partir del estudio de las curvas estándar en laboratorio), no es necesario hacer más comparaciones que las ya realizadas.

Al efectuar la transformación de los residuos presentes en superficie a valores relativos de acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior y comparar los resultados obtenidos en los tratamientos de 0 y 10 ton de cal/ha (los cuales presentaron diferencias significativas en sus valores de IC_{50} , ver Cuadro 3), es posible ver que la proporción media de producto retenido en la estrata 0-10 cm fue de 6,5 y 4,6% respectivamente, no detectándose diferencias significativas en la proporción de herbicida retenido en superficie al ser estos valores sometidos a un contraste de medias mediante prueba de t, lo cual estaría indicando que si bien las diferencias en adsorción pueden haber estado presentes, no fueron determinantes en la distribución mostrada por metsulfuron-metil a través del perfil de suelo en los distintos tratamientos de encalado.

Basados en lo anterior, y teniendo en cuenta que según lo expuesto en la Figura 4 existieron diferencias significativas en la cantidad de producto presente en el día 50 post aplicación de herbicida, es posible afirmar que bajo las condiciones en las que este experimento se llevó a cabo, el elemento determinante en la variación de la movilidad de metsulfuron-metil por efecto del encalado es la es la cantidad de producto presente al momento de ocurridas las precipitaciones por sobre la variación en la adsorción, siendo ambos fenómenos inducidos por la aplicación de enmiendas calcáreas.

4.4 Triasulfuron

A continuación se presentan los resultados obtenidos para triasulfuron. Primero se analizará la capacidad de adsorción del herbicida al suelo a través del estudio de las curvas estándar obtenidas, para luego analizar la movilidad

del producto a través del perfil de suelo por efecto de la variación del pH, inducida por la aplicación de enmiendas calcáreas.

4.4.1 Capacidad de adsorción de triasulfuron en el perfil de suelo

En el Cuadro 4 se presentan los valores de coeficiente de determinación para el modelo utilizado. Como es posible apreciar, los valores oscilaron entre 0,94 y 0,99. Esto indicaría que el modelo no lineal propuesto por STORK y HANNAH (1996) representa de manera satisfactoria la reducción del crecimiento radical frente a dosis variables de herbicida.

CUADRO 4 Coeficientes de determinación y valores de IC₅₀ para triasulfuron en las distintas profundidades y dosis de cal, con sus respectivos errores estándar e intervalos de confianza al 95%

Profundidad (cm)	Dosis de Cal (ton/ha)	r ²	IC ₅₀ (Log (µg i.a. kg s.s.)+1)	Error estándar	Intervalo de confianza	
0-10	0	0,97	1,002 a	0,098	0,749	- 1,255
	5	0,98	1,029 a	0,103	0,765	- 1,293
	10	0,98	1,071 a	0,102	0,809	- 1,332
20-30	0	0,95	4,518 a	58,490	-145,900	- 154,900
	5	0,98	3,899 a	34,590	-85,040	- 92,830
	10	0,99	2,598 a	3,274	-5,818	- 11,010
40-50	0	0,99	3,811 a	35,480	-87,400	- 95,020
	5	0,94	2,436 a	12,500	-29,690	- 34,570
	10	0,95	2,471 a	4,567	-9,271	- 14,210

*Diferencias detectadas mediante la prueba de t, al 95%, según la metodología propuesta por MOTULSKY y CHRISTOPOULOS (2003). En la columna IC₅₀, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos.

Al revisar los valores de capacidad de adsorción (Cuadro 4, columna IC_{50}), es posible notar que no se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos en ninguna de las profundidades estudiadas.

Con respecto a la primera profundidad (0-10 cm), lo esperable hubiese sido que en la medida en que se incrementa la dosis de encalado disminuya la adsorción entre triasulfuron y el suelo, de acuerdo a lo descrito por HENRIQUEZ (2004). Sin embargo los resultados obtenidos no concuerdan con los de la investigación citada. Al buscar una explicación, lo más lógico sería atribuirlo al error experimental inherente a las mediciones biológicas en sistemas de suelo bajo condiciones de campo, pues si bien las mediciones de HENRIQUEZ (2004) fueron realizadas mediante el uso de bioensayos, la aplicación de las enmiendas calcáreas fue realizada bajo condiciones de laboratorio, siendo además el tiempo de reacción de esta (enmienda calcárea) en el suelo extremadamente corto en relación al presente experimento. Por lo tanto, si bien no fue posible detectar diferencias en el parámetro IC_{50} entre los distintos tratamientos de encalado, es posible esperar que existan y sean de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Con respecto a las profundidades restantes, los niveles de adsorción fueron similares entre tratamientos. A este nivel la capacidad de adsorción ya no está influenciada por la aplicación superficial de carbonato de calcio, si no por las características del suelo. Estos resultados sugieren similitud a nivel de estrata en los parámetros más influyentes en la adsorción de sulfonilureas como lo son el contenido de materia orgánica y el pH del suelo, lo cual es concordante con los valores registrados de estos parámetros (página 28, final del primer párrafo).

4.4.2 Movilidad de triasulfuron

Durante el desarrollo del experimento en su etapa de campo, las precipitaciones (al igual que en el estudio realizado en forma paralela con metsulfuron-metil) se concentraron hacia el final de esta fase (78% de la precipitación total del experimento), por lo tanto es posible suponer que triasulfuron permaneció en la primera estrata estudiada (0-10 cm) durante gran parte del experimento. Esto trajo como consecuencia que los resultados obtenidos fueran fuertemente influenciados por los procesos degradativos superficiales, los cuales están controlados principalmente por el pH del suelo (WALKER *et al.*, 1989).

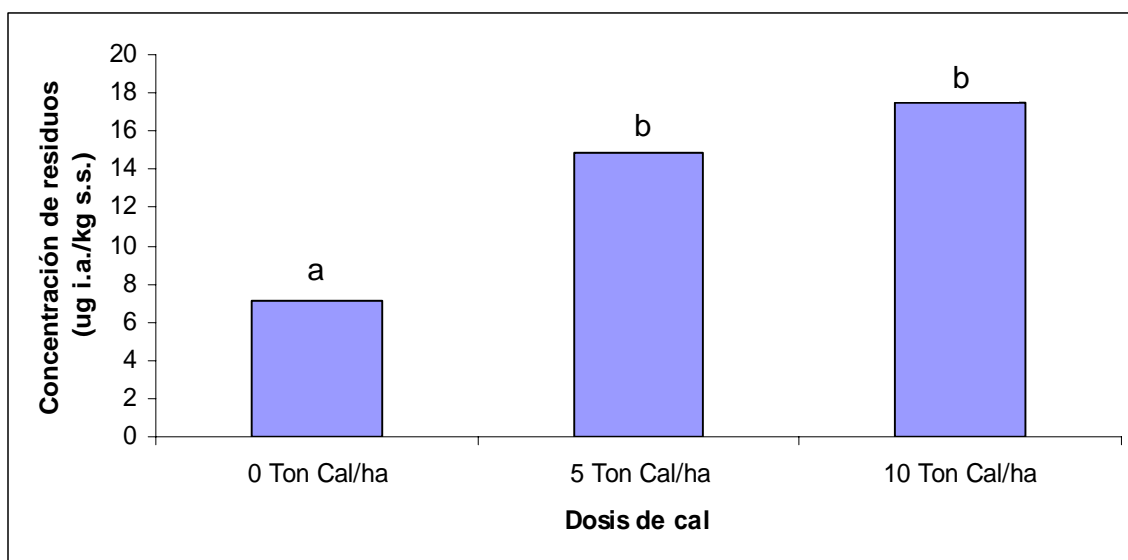


FIGURA 6 Concentración de residuos totales de triasulfuron detectados en los primeros 50 cm de suelo (estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm) entre los distintos niveles de cal aplicados. Letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos, determinadas según prueba de Kruskal y Wallis.

Al ver los residuos totales de triasulfuron en el día 50 post aplicación de herbicida (Figura 6), es posible notar, al igual que en metsulfuron-metil, que

mientras mayor es la dosis de encalado, mayor es la cantidad de residuos totales detectados en el día 50 post aplicación de herbicida. La diferencia con el caso anterior (metsulfuron-metil) es que estas diferencias solo son significativas entre los tratamientos de 0 y 5 ton, no existiendo diferencias entre los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha.

Al buscar una explicación a los resultados obtenidos, lo lógico es acudir a los valores de pH, dada la influencia de este parámetro sobre la degradación tanto química como microbiológica de las sulfonilureas (JOSHI *et al.*, 1985; THIRUNARAYANAN *et al.*, 1985; FREDRICKSON y SHEA, 1986; BROWN, 1990; SABADIE y BASTIDE, 1990). Es así que los valores de pH registrados a la siembra fueron de 5.0, 5.7 y 6.0 para los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal por hectárea, pudiendo apreciar que la variación de pH entre los tratamientos de encalado no fue proporcional. Lo anterior tendría como consecuencia, según lo señalado por OPPONG y SAGAR (1992)¹, que triasulfuron durante el desarrollo del experimento en su fase de campo habría presentado un 74, 92.7 y 95.4%² de sus moléculas en estado disociado (anión) en los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal. Esto tendría como consecuencia una mayor degradación de tipo química para el tratamiento de 0 ton de cal/ha, dada la mayor proporción de producto presente en estado molecular (BROWN, 1990; SABADIE y BASTIDE, 1990) y un mayor aporte absoluto de la degradación microbiana a la degradación total en relación a los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha, dado que la actividad microbiana puede verse severamente restringida a valores de pH cercanos a la neutralidad (THIRUNARAYANAN, 1985; FRIEDERICKSON y SHEA, 1986). Con respecto a los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha, la hidrólisis química debe haber sido levemente menor en el tratamiento de 10 ton,

¹ Triasulfuron al estar en soluciones acuosas con pH 4.4, 5.4 y 6.4 presentaría el 50, 90 y 99% de sus moléculas en forma de anión.

² Los valores calculados asumen que la relación entre los valores reportados por OPPONG y SAGAR (1992) es lineal.

esto considerando que la proporción de producto presente en estado de anión fue mayor para este tratamiento. Con respecto al aporte de la degradación microbial, lo único que puede ser señalado es reiterar que el aporte absoluto de la degradación microbial a degradación total fue menor en los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha en relación al tratamiento al cual no se le aplicó enmienda calcárea, esto por los motivos expuestos anteriormente, explicando así las diferencias en los residuos de triasulfuron detectados en el día 50 post aplicación de herbicida.

Si bien lo señalado en el párrafo anterior explica las diferencias en cantidades detectadas no explicaría el por qué la diferencia entre los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha no son significativas, habiendo para esto dos posibles razones. La primera estaría en la variabilidad propia de las mediciones biológicas realizadas bajo condiciones de campo, lo cual en muchas ocasiones hace que valores promedio que a simple vista pueden ser muy distintos, estadísticamente no lo sean, producto de la elevada variación entre repeticiones de un mismo tratamiento. La segunda sería atribuible al tipo de prueba realizada, dado que esta corresponde a un test de tipo no paramétrico, el cual para ser llevado a cabo no requiere cumplir con los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia de error, lo cual tiene como consecuencia una significativa pérdida de sensibilidad en la detección de posibles diferencias, sobre todo cuando el número de observaciones a comparar es inferior a 12 (MOTULSKY y CHRISTOPOULOS, 2003).

Al comparar la cantidad de residuos totales de triasulfuron presentes en el día 50 post aplicación de herbicida entre los niveles de encalado aplicados, es posible notar que en los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha la cantidad de residuos detectados fue 2,1 y 2,4 veces mayor que en el tratamiento de 0 ton de cal/ha. Al hacer la misma comparación, pero en metsulfuron metil, se encuentra que los residuos detectados en los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha

correspondieron a 3,6 y 5,6 veces la cantidad de residuos encontrados en el tratamiento sin aplicación de cal. A partir de esto es posible inferir que bajo las condiciones en las cuales se desarrolló este experimento, y teniendo en cuenta que a valores de pH cercanos a 7 los procesos degradativos, tanto químicos como microbiológicos, se ven restringidos (THIRUNARAYANAN *et al.*, 1985; FREDRICKSON y SHEA, 1986; BROWN, 1990) y en la medida en que estos valores (pH) se vuelven más ácidos la degradación total (química y microbiológica) aumenta (JOSHI *et al.*, 1985; BROWN, 1990; SABADIE y BASTIDE, 1990), es posible afirmar que triasulfuron presentó mayor persistencia que metsulfuron-metil al momento de exponer a ambos productos a condiciones que resultan favorables para la disipación de herbicidas pertenecientes al grupo de las sulfonilureas.

Lo señalado en el párrafo anterior no sería concordante con los resultados de persistencia reportados para metsulfuron-metil y triasulfuron en tres series de suelo del sur de Chile (Cudico, Lanco y Malihue) por THURN-VALSASSINA (2001), pero si lo son con los resultados de persistencia obtenidos por WALKER *et al.* (1989) para metsulfuron-metil y por WALKER y WELCH (1989) para triasulfuron en el sitio de Soakwaters en Inglaterra. En los tres sitios restantes (Hunts Mill, Cottage Field y Wharf Ground) estudiados por los autores anteriormente citados no se encontraron diferencias en la persistencia de ambos herbicidas. Llama la atención de que en los sitios en que la degradación fue similar, los valores de pH del suelo oscilaron entre 6.5 y 7.5, y en el suelo en que triasulfuron presentó mayor persistencia, el pH fue de 5.8, acercándose más a los valores obtenidos en este estudio, los cuales como ya fue señalado oscilaron entre 5.0 y 6.0.

En la Figura 7 se grafica la distribución que presentó triasulfuron en el día 50 post aplicación de herbicida. En ella se observa que en los tratamientos de 5 y 10 toneladas de cal por hectárea la distribución del producto siguió un patrón

similar entre ellas y el presentado por metsulfuron-metil, es decir, de menor a mayor concentración en la medida que aumenta la profundidad. El tratamiento de 0 ton de cal presentó una distribución distinta a lo observado hasta el momento, concentrándose la mayor proporción del producto en las dos primeras estratas y llegando a la última solo una pequeña fracción.

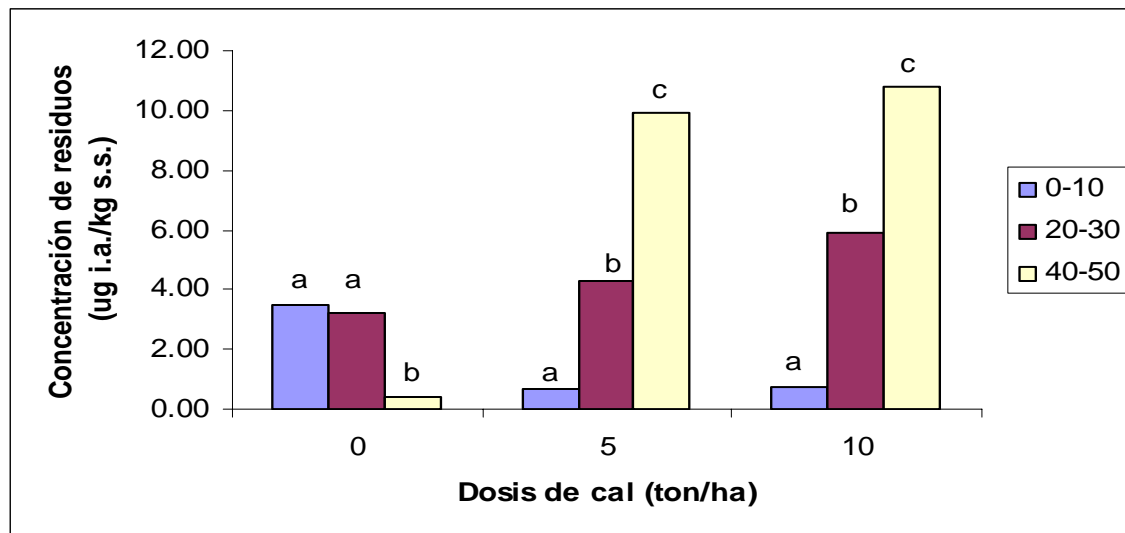


FIGURA 7 Distribución de residuos totales de triasulfuron entre profundidades por efecto de distintas dosis de cal. Letras distintas denotan diferencias significativas, según test de Kruskal y Wallis.

Al buscar una explicación al patrón de distribución exhibido por triasulfuron en los distintos tratamientos de encalado es necesario nuevamente revisar los principales elementos que influyen en la movilidad de las sulfonilureas, que son la adsorción (OPPONG y SAGAR, 1992; BLACKLOW y PHELOUNG, 1992), las precipitaciones (OPPONG y SAGAR, 1992; BLACKLOW y PHELOUNG, 1992; VICARI *et al.*, 1994; VIACRI y CATIZONE, 1997 (a y b); GRAU, 1999), además de la degradación del producto en el suelo (PUSSINO *et al.*, 2003).

De los elementos mencionados, la precipitación fue similar para los tres tratamientos, no constituyendo una fuente de variación dentro de este estudio. Con respecto a la adsorción, el estudio de las curvas estándar y comparación de sus respectivos valores de IC_{50} mostraron que no existió variación en la capacidad de adsorción del suelo hacia triasulfuron por efecto del encalado, pero al ver los resultados expuestos en la figura 7 queda en evidencia que en las muestras con herbicida colectadas en terreno si se cumple lo señalado por HENRIQUEZ (2004), lo cual haría suponer que existió algún error en la elaboración de los estándar, el cual no permitió detectar dichas diferencias en el estudio de los valores IC_{50} , pudiendo este error haber sido homogéneo en todas las curvas estándar elaboradas para triasulfuron, lo cual desde el punto de vista comparativo no tendría efecto alguno sobre los resultados obtenidos, o bien el error puede haber estado presente solo en algunos de los estándar, pero dado que el efecto tratamiento en este caso es muy fuerte, este error no habría impedido que los resultados obtenidos se manifiesten en esta fase del estudio.

En lo referente a degradación, se evidenció una tendencia que indica un aumento en los valores promedio de los residuos detectados en la medida en que la dosis de encalado se incrementó, siendo estas diferencias significativas solo entre los tratamientos de 0 y 5 ton de cal/ha. Diversos autores, entre los que destacan JOSHI *et al* (1985) y STORK y HANNAH (1996), describen tendencias similares a las reportadas en este estudio para los herbicidas pertenecientes a la familia de las sulfonilureas, es decir que su persistencia aumenta en la medida en que los valores de pH se acercan a la neutralidad.

Como es posible apreciar tanto la adsorción de triasulfuron como su persistencia variaron de acuerdo a lo señalado en la literatura, siendo los resultados expuestos en la figura 7 consecuencia tanto de la variación así como la interacción entre ambos factores, siendo necesario evaluar el efecto de cada uno de ellos sobre los resultados obtenidos. Para el caso de la adsorción, su

efecto sobre las muestras con herbicida colectadas en terreno puede ser visto mediante la transformación de los residuos retenidos en superficie a valores relativos en relación al total de residuos detectados para cada dosis de cal, de esta manera se estaría eliminando el efecto degradación (cantidad), pudiendo entonces comparar estadísticamente estos valores. Para el caso de la degradación, como fue obtenida directamente de las muestras con herbicida colectadas en terreno (a diferencia de la adsorción, cuyos resultados se obtuvieron a partir del estudio de las curvas estándar en laboratorio), no es necesario hacer más comparaciones que las ya realizadas.

Al efectuar las transformaciones de los residuos presentes en superficie a valores relativos de acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior y comparar los resultados obtenidos en los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal/ha, es posible ver que la proporción media de producto retenido en la estrata 0-10 cm fue de 49.8, 4.2 y 4.3% respectivamente, siendo posible detectar diferencias estadísticamente significativas entre el tratamiento de 0 y los de 5 y 10 ton de cal/ha, no siendo posible detectar diferencias entre estos dos últimos al ser los datos sometidos a un contraste de medias mediante prueba de t, lo cual estaría indicando que la diferencia en adsorción estaría determinando la distribución presentada por triasulfuron en el tratamiento de 0 ton de cal/ha, no siendo esta importante en los tratamientos de 5 y 10 ton de cal/ha.

Al analizar la distribución presentada por triasulfuron en el tratamiento de 0 ton de cal/ha y compararla con la presentada por metsulfuron-metil bajo el mismo nivel de encalado es posible notar que existen diferencias claras. Como ya fue señalado en secciones anteriores, la movilidad de las sulfonilureas se encuentra determinada por elementos tales como adsorción y degradación (OPPONG y SAGAR, 1992; PUSSINO *et al.*, 2003), además de la lixiviación (OPPONG y SAGAR, 1992), siendo estos factores influenciados por las características del suelo (pH, contenido de materia orgánica), las

precipitaciones y las características individuales de los herbicidas, siendo necesario recurrir a estas últimas para poder explicar las diferencias presentadas.

Entre las características de los herbicidas que resultan más importantes en determinar su comportamiento en el perfil de suelo están la solubilidad en agua, el coeficiente de distribución (K_d) y la constante de disociación (pK_a). WEED SCIENCE SOCIETY of AMERICA (1994) afirma que la solubilidad en agua de triasulfuron a pH 5,0 y 7,0, a 25°C es de 32 y 815 mg/l y la de metsulfuron-metil de 548 y 2790 mg/l, lo que indicaría que a igual pH sería esperable encontrar una mayor proporción de metsulfuron-metil en solución que de triasulfuron. Esto a su vez estaría influenciando el valor de coeficiente de distribución (K_d) de estos productos, que es la relación entre los gramos de herbicida adsorbidos por gramo de suelo (adsorción) en relación a los gramos de herbicida por gramo de agua (solución), es así que mientras mayor es la solubilidad de un herbicida, mayor será la proporción de este que se encuentre en solución y por ende menor la proporción adsorbida (PUSSINO *et al*, 2003), haciendo esto que el valor K_d sea menor, siendo posible a partir de esto inferir que, dada la mayor solubilidad de metsulfuron-metil, su valor K_d será menor, siendo esto corroborado por mediciones realizadas por WALKER y WELCH (1989) y WALKER *et al.* (1989) en cuatro sitios de Inglaterra, en que encontraron que los valores K_d para metsulfuron-metil fueron de 0,156, 0,126, 0,132, 0,131 y para triasulfuron 0,344, 0,231, 0,533 y 0,269 para los sitios de Hunt Mill, Cottage Field, Soakwaters y Wharf Ground.

Por último, al analizar los valores de constante de disociación (pK_a), WEED SCIENCE SOCIETY of AMERICA señala que a pH 7 estos corresponden a 3,3 y 4,6 para metsulfuron-metil y triasulfuron, esto significa que a pH 3,3 y 4,6 estos herbicidas se encontrarán disociados en un 50%. Por lo tanto a los valores de pH medidos en este estudio, es posible afirmar que

triasulfuron presentó una mayor proporción de producto en estado molecular (neutro), lo cual implica que una mayor proporción del producto será adsorbido por la matriz coloidal del suelo (debido a menor repulsión aniónica) en relación a metsulfuron-metil, pudiendo de esta manera explicar las diferencias presentadas entre ambos herbicidas sin la aplicación de enmiendas calcáreas.

Entonces, para concluir, al ver como triasulfuron se distribuyó en el perfil de suelo, para el caso del tratamiento de 0 ton de cal/ha se puede afirmar que su distribución estaría principalmente influenciada por la capacidad de adsorción del suelo, pero para el caso de los tratamientos de 5 y 10 ton de cal, si bien las diferencias en capacidad de adsorción pueden haber estado presentes, estas fueron mínimas, basado en la distribución del producto en el suelo y al ver la proporción de producto en superficie en relación al total de residuos detectados en el día 50 post aplicación de herbicida, atribuyendo entonces su distribución principalmente a la cantidad de producto en superficie.

5 CONCLUSIONES

De acuerdo a las condiciones en que se realizó el ensayo se puede concluir que:

Se estimó que el uso de enmiendas calcáreas reduce la adsorción de metsulfuron-metil y triasulfuron en la estrata superficial.

El uso de enmiendas calcáreas tuvo efecto sobre la movilidad de los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron, observándose mayor movilidad en la medida que el valor de pH se incrementó.

Sin la aplicación de enmiendas calcáreas, metsulfuron-metil y triasulfuron exhibieron un patrón de movilidad diferenciado, presentando metsulfuron-metil una mayor proporción de residuos en profundidad, al contrario de triasulfuron, que concentró la mayor proporción de residuos detectados en superficie.

Con aplicación de enmiendas calcáreas, metsulfuron-metil y triasulfuron presentaron un patrón de movilidad similar, estando las cantidades de producto presentes en cada estrata determinadas por las características propias de cada herbicida.

Por tanto, se acepta la hipótesis que el incremento del pH en un suelo ácido de carga variable por medio de encalado aumenta la movilidad de metsulfuron-metil y triasulfuron.

6 RESUMEN

El uso de enmiendas calcáreas en suelos ácidos de carga variable presentes en el sur de Chile es una práctica que se ha intensificado a lo largo del tiempo. Por otra parte, en el cultivo del trigo de manera creciente se utilizan las sulfonilureas en el control de malezas latifoliadas. El objetivo de la presente investigación fue evaluar en un cultivo de trigo, bajo condiciones de campo, el efecto de la aplicación al suelo de distintos niveles de carbonato de calcio sobre la movilidad de metsulfuron-metil y triasulfuron.

El suelo utilizado presentó en los primeros 20 cm un pH de 5.0, un contenido de materia orgánica de 14.8% y un saturación de aluminio de 46.9%. El diseño experimental empleado fue el de parcelas divididas con tres tratamientos, correspondientes a las dosis de 0, 5 y 10 toneladas de cal por hectárea, tres sub-tratamientos, correspondientes a las profundidades de 0-10, 20-30 y 40-50 cm, y dos sub-sub-tratamientos correspondientes a los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron. El pH medido (10 cm) a la siembra correspondió a 5.0, 5,7 y 6.0 para los tratamientos de 0, 5 y 10 ton de cal/ha.

Las precipitaciones se concentraron hacia el final del ensayo de campo, ocurriendo el 78% de ellas la semana previa a la toma de muestras. Dicho fenómeno condicionó que los herbicidas aplicados permanezcan en superficie, siendo directamente afectados por la variación de pH inducida por la aplicación de enmiendas calcáreas.

La capacidad de adsorción estimada en el día 50 post aplicación de herbicida varió de acuerdo a lo descrito en la literatura en los distintos niveles de encalado para los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron.

Los residuos de metsulfuron-metil y triasulfuron detectados en el día 50 post aplicación de herbicida respondieron a la variación de pH en superficie, detectándose mayor concentración a medida que los valores de pH se incrementaron. La distribución de ambos productos en el perfil de suelo fue de acuerdo a los residuos en superficie al momento de ocurridas las precipitaciones, encontrándose mayor cantidad de residuos en profundidad en aquellos tratamientos que presentaron valores de pH más altos en el transcurso del experimento.

Los resultados de este estudio muestran que la aplicación de cal a un suelo ácido de carga variable provoca un aumento en la movilidad de metsulfuron-metil y triasulfuron en el perfil de suelo, pero dadas las condiciones en que se desarrolló el experimento, el aumento en la movilidad no estuvo dado por diferencias en la adsorción de los productos al suelo, si no por las diferencias en degradación y por ende en los residuos presentes hacia el momento en que se concentró precipitación. Las diferencias en movilidad estuvieron influenciadas por diferencias en la capacidad de adsorción solo en triasulfuron, en el tratamiento al cual no le fue aplicada la enmienda calcárea utilizada, siendo su capacidad de adsorción mayor que en los tratamientos de 5 y 10 ton de cal por hectárea.

SUMMARY

Lime application on acidic soils of volcanic origin with high organic matter content is a practice that has intensified with time in the south of Chile. On the other hand, on wheat crops, the use of sulphonylurea herbicides in the control of broad leaved weeds has increased. The objective of this investigation was to assess the effect of application of different levels of lime in the mobility of metsulfuron-metil and triasulfuron through the soil profile, being these herbicides applied over a wheat crop.

The soil used in this experiment had a pH value of 5.0 in the first 20 cm, an organic matter content of 14.8 % and an aluminium saturation of 46.9 %. The experimental design used was a split plot, with three treatments, corresponding these to the doses of 0, 5 and 10 tons of lime per hectare, three sub treatments, corresponding to the depths of 0-10, 20-30 and 40-50 cm, and two sub sub treatments, the herbicides metsulfuron-metil and triasulfuron. The pH values measured at sowing date were 5.0, 5.7 and 6.0 for the doses of 0, 5 and 10 tons of lime per hectare.

Rainfall concentrated towards the end of the field trial, with 78% of these occurring the week prior to sampling. This phenomenon conditioned that the herbicides remained in surface, being directly exposed and affected by the variation of pH induced by the application of lime.

Soil's sorption capacity, assessed on the 50th day post herbicide application, changed according with what has been described in previous trials.

Total residues of metsulfuron-methyl and triasulfuron responded to pH variation in surface, being able to find higher concentrations as pH values

increased. The distribution of both products through the soil profile was according to the amount of residues in surface at the time rainfall concentrated, being able to finding higher concentrations of the products used in depth in those treatments in that pH was higher in the course of the experiment.

The results of this study show that using lime on acidic soils of volcanic origin with high organic matter content increases mobility of metsulfuron-metil and triasulfuron through the soil profile, but given the conditions in which the experiment was developed, higher mobility was not because of differences in sorption, instead, differences can be attributed to differential degradation and as a consequence, in the amount of residues present on surface towards the moment in which the precipitation concentrated. The differences in mobility were influenced by adsorption only in triasulfuron when no lime was applied, being its sorption capacity greater than in the treatments of 5 and 10 tons of lime per hectare.

7 BIBLIOGRAFÍA

- ASOCIACIÓN NACIONAL DE FABRICANTES E IMPORTADORES DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS AGRÍCOLAS (AFIPA). 2003. Manual fitosanitario 2002-2003. Fundación para el Desarrollo Frutícola (FDF), Santiago, Chile. 1214 p.
- BEYER, E., DUFFY, M., HAY, J. y SCHLUETER, D. 1989. Sulfonylurea herbicides. In: Herbicides chemistry, degradation and mode of action. Vol. 3. Dekker Inc. Nueva York, EEUU. pp. 117-190.
- BLAIR, A y MARTIN, T. 1987. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. *Pesticide Science* 22: 195-219.
- BLACKLOW, W. y PHELOUNG, P. 1992. Sulfonylurea herbicides applied to acidic sandy soils: movement, persistence, and activity within the growing season. *Australian Journal of Agricultural Research* 43: 1157-1167.
- BORIE, F., GALLARDO, F., MORA, M. y GARCÍA, J. 1999. Sensibilidad y tolerancia a la acidez de cultivos en condiciones de campo. *Frontera Agrícola* 5: 19-28.
- BRADY, N. y WEIL, R. 2000. *Elements of the nature and properties of Soils*. Mexico. Prentice-Hall Hispanoamericana. 559 p.
- 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 hydrolysis 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.
- COVENTRY, D., SLATTERY, W., BURNETT, V. y GANNING, G. 1997. Longevity of wheat yield response to lime in south – eastern Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture* 37: 571 – 575.
- DUFFY, M. HANAFEY, M., LINN, D., RUSSEL, M. y PETER, C. 1987. Predicting sulfonylurea herbicide behavior under field conditions. *Proceedings 1987 British Crop Protection Conference: Weeds*. pp. 541-547.
- FREDRICKSON, D. y SHEA, P. 1986. Effect of soil pH on degradation, movement and plant uptake of chlorsulfuron. *Weed Science* 34: 328-332.
- FUENTES, R. 1992. 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.
- FUENTES, R., JEREZ, G. y PINOCHET, D. 2005. Efecto de enmiendas calcáreas sobre la eficacia de metsulfuron-metil en el control de malezas en trigo. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición de Plantas* 5: 1-7.

- FUENTES, R. 2005. Dinámica ambiental y agronómica de los herbicidas en el suelo. In: Curso Sustentabilidad, efecto ambiental y agronómico de los herbicidas aplicados al suelo. Universidad Santiago del Estero, Facultad de Agronomía y Agroindustria, Argentina. 33 p.
- GRAU, J. 1999. Movilidad de metsulfuron - metil y triasulfuron en dos series de suelo de la Región de los Lagos. Tesis Lic. Agr. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 55 p.
- HAY, J. 1990. Chemistry of sulfonylurea herbicides. Pesticide Science 29: 247-261.
- HENRIQUEZ, J. 2004. Variación de la biodisponibilidad del metsulfuron – metil y triasulfuron bajo distintas condiciones de encalado en dos suelos de la Décima Región de Chile. Tesis Lic. Agr. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 63 p.
- 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.
- INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS NATURALES y UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE. 1978. Suelos de la provincia de Valdivia. Santiago, Chile. 178 p.
- JAMES, T. 1995. Degradation of primisulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in soil. Weed Research 35: 113-120.

- JAMES, T., HOLLAND P. y RAHMAN A. 1999. Degradation of the sulfonylurea herbicides chlorsulfuron and triasulfuron in a high organic matter volcanic soil. *Weed Research* 39: 137-147.
- JOSHI, M.; BROWN, H. y ROMESSER, J. 1985. Degradation of chlorsulfuron by soil microorganisms. *Weed Science* 33: 888-893.
- M^c DOWELL, R., DASTGHEIB, F. y CONDRON, L. 1996. Persistence of acetolactate synthase inhibiting herbicides in a Canterbury soil. Paper from the 49th conference proceedings of the New Zealand Plant Protection Society Incorporated. 4 p.
- MOOMAW, R., KLEIN, R., MARTIN, A., ROETH, F., SHEA, P., WICKS, G. y WILSON, R. 1992. Factors that affect soil-applied herbicides. (On line). <<http://www.ianr.unl.edu/pubs/Pesticidas/g1081.htm>>. (16 de junio del 2006). 8 p.
- MONTALDO, P. y ALVARADO, F. 1984. Dinámica en poblaciones de malezas en un sistema trigo – malezas. Valdivia, Chile. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile. *Agricultura Técnica* 44: 263 – 268.
- MORA, M. y DEMANET, R. 1999. Uso de enmiendas calcáreas en suelos acidificados. *Frontera Agrícola* 5: 43-58.
- MOTULSKI, H. y CHRISTOPOULOS, A. 2003. Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression. GraphPad Software Inc., San Diego, California, Estados Unidos. 351 p.

- NAVARRO, S., BARRA, A. y CAMARA, M. 1992. Persistencia de los plaguicidas en los suelos agrícolas. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Murcia. España. 105 p.
- OPPONG, F y SAGAR, G. 1992. The activity and mobility of triasulfuron in soil as influenced by organic matter, duration, amount and frequency of rain. *Weed Research* 32: 157 – 165.
- OPPONG, F y SAGAR, G. 1992. Degradation of triasulfuron in soil under laboratory conditions. *Weed Research* 32: 167-173.
- PUSINO, A., FIORI, M., BRASHI, I. y GESSA, C. 2003. Adsorption and desorption of triasulfuron by soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 5350-5354.
- SABADIE, J. y BASTIDE, J. 1990. Degradation of metsulfuron-methyl in various minerals. *Weed Research* 30(1): 1-8.
- SARMAH, A., KOOKANA, R. y ALSTON, A. 1999. Degradation of clorsulfuron and triasulfuron in alkaline soils under laboratory conditions. *Weed Research* 39: 83-94.
- SHIBAR, B. 2000. Biodisponibilidad de metsulfuron – metil y triasulfuron en seis suelos de la zona sur de Chile. Tesis Lic. Agr. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias 66 p.
- STORK, P. y HANNAH, M. 1996. A bioassay method for formulation testing and residue studies of sulfonylurea and sulfonanylide herbicides. *Weed Research* 36: 271 – 281.

- THIRUNARAYANAN, K., ZIMDAHL, R. y SMIKA, D. 1985. Chlorsulfuron adsorption and degradation in soil. *Weed Science* 33: 558-563.
- 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.
- VICARI, A. y CATIZONE, P. 1997. Triasulfuron behavior in soil. I. Laboratory studies. *Italian Journal of Agronomy* 1 (1): 31-38.
- VICARI, A. y CATIZONE, P. 1997. Triasulfuron behavior in soil. II. Lysimeter and field studies. *Italian Journal of Agronomy* 1 (1): 39-46.
- WALKER, A., COTTERILL, G. y WELCH, S. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl 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 – methyl and triasulfuron. *Weed Research* 29 : 375-383.
- WEED SCIENCE SOCIETY of AMERICA. 1983. *Herbicide handbook of the Weed Science Society of America*. 5th edition. Champaign, Illinois. U.S.A. 515 p.
- WEED SCIENCE SOCIETY of AMERICA. 1994. *Herbicide handbook*. Ed. William Ahrens. 7th edition. U.S.A. 352 p.

ANEXOS

ANEXO 1 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 0 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0	100	100	100
0,21	87,93	95,95	96,13
0,35	81,72	93,28	97,08
0,54	63,66	89,48	91,80
0,78	36,00	86,77	90,40
1,04	20,79	68,87	78,23
1,32	18,21	59,00	56,28
1,61	17,24	43,96	26,66

ANEXO 2 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 5 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0	100	100	100
0,21	94,01	102,90	97,14
0,35	72,04	91,08	95,68
0,54	73,18	95,00	96,20
0,78	44,47	77,88	87,31
1,04	26,67	67,98	78,42
1,32	16,14	60,19	69,33
1,61	16,21	39,81	35,10

ANEXO 3 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de metsulfuron-metil en suelo extraído del tratamiento de 10 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0	100	100	100
0,21	91,37	94,35	99,82
0,35	81,83	87,71	94,04
0,54	77,03	93,00	94,80
0,78	44,85	75,82	93,93
1,04	29,47	60,71	88,84
1,32	19,39	45,86	73,46
1,61	21,60	34,10	54,71

ANEXO 4 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 0 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0,00	100,00	100,00	100,00
0,21	97,37	91,30	94,08
0,35	91,38	103,31	90,88
0,54	89,09	83,46	95,33
0,78	79,41	85,20	87,79
1,04	43,65	74,33	78,46
1,32	36,43	52,39	58,03
1,61	15,61	27,85	24,42

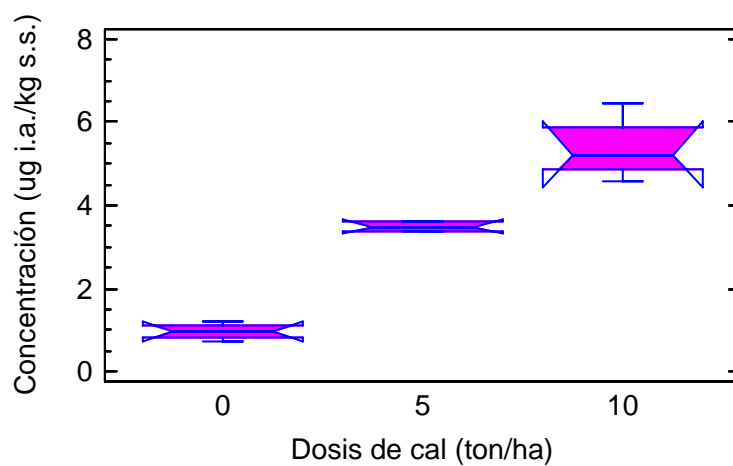
ANEXO 5 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 5 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0	100	100	100
0,21	90,77	94,24	88,19
0,35	84,70	98,19	96,37
0,54	86,61	97,19	90,22
0,78	80,15	83,73	101,87
1,04	47,54	81,46	92,85
1,32	22,13	55,82	76,65
1,61	13,39	27,01	26,80

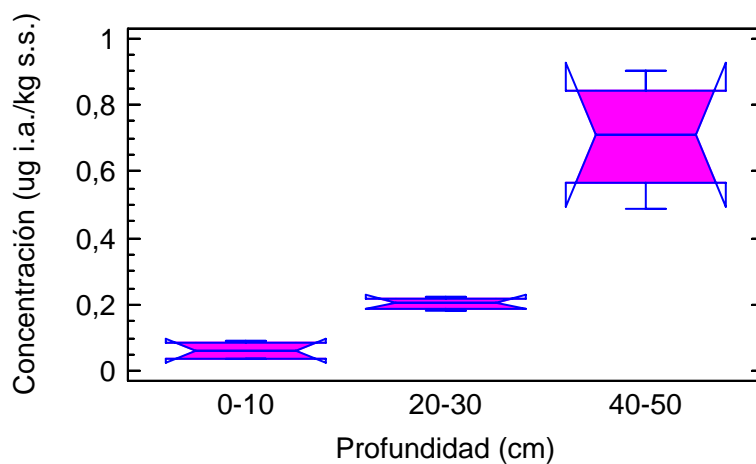
ANEXO 6 Reducción relativa de raíces de *pisum sativum* L. frente a dosis crecientes de triasulfuron en suelo extraído del tratamiento de 10 ton de cal por hectárea en la profundidad 0-10, 20-30 y 40-50 cm.

Dosis (μg i.a./Kg s.s.)	Profundidad (cm)		
	0-10	20-30	40-50
0	100	100	100
0,21	93,56	96,37	97,31
0,35	88,39	92,51	91,08
0,54	81,27	95,03	96,74
0,78	80,65	93,03	103,03
1,04	51,18	88,15	91,55
1,32	21,18	65,18	58,55
1,61	11,27	31,15	47,90

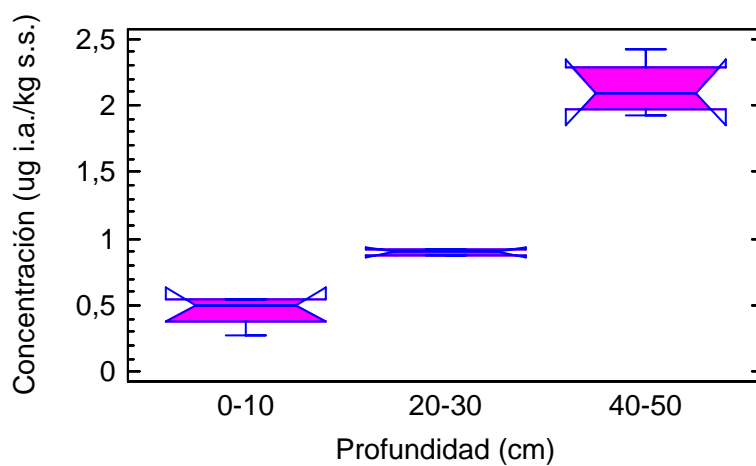
ANEXO 7 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos totales de metsulfuron-metil detectados en los primeros 50 cm de suelo entre los distintos niveles de cal aplicados.



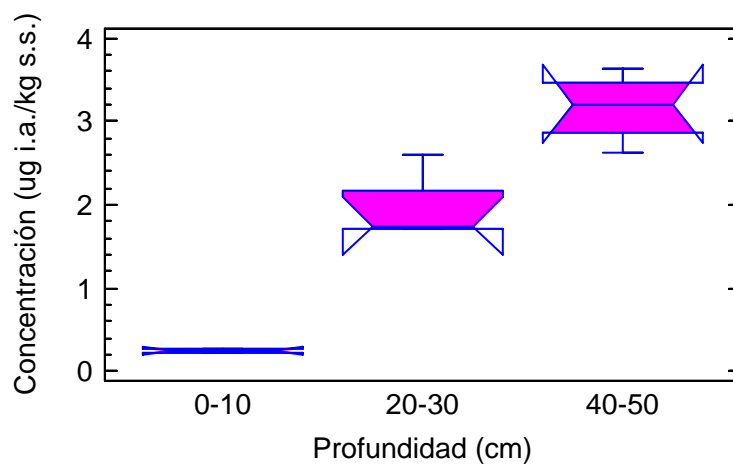
ANEXO 8 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 0 ton de cal por hectárea.



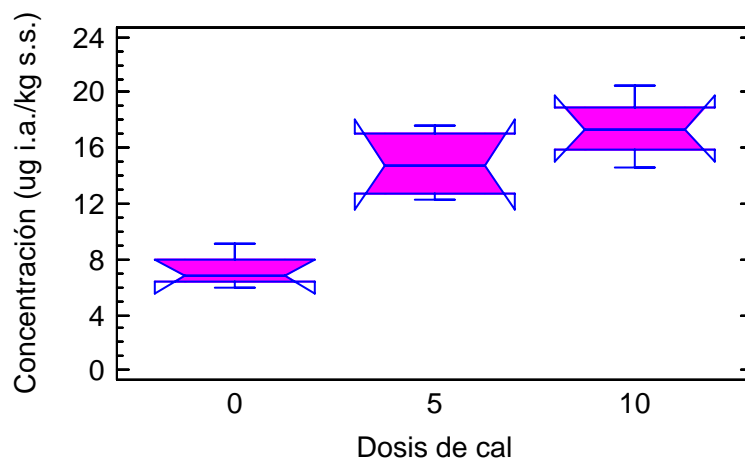
ANEXO 9 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 5 ton de cal por hectárea.



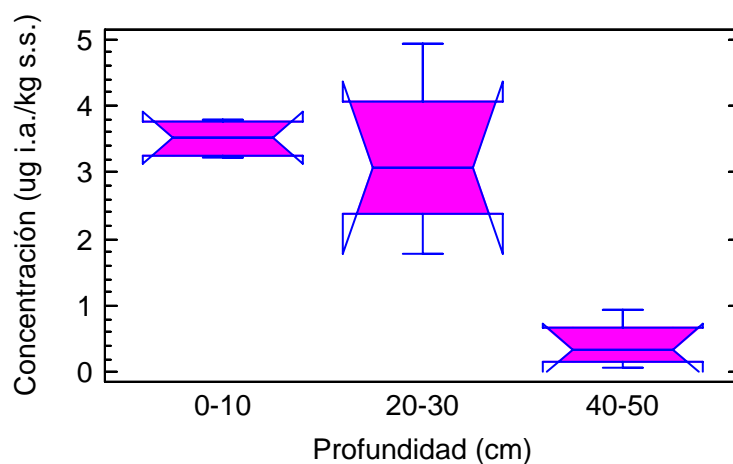
ANEXO 10 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de metsulfuron-metil presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 10 ton de cal por hectárea.



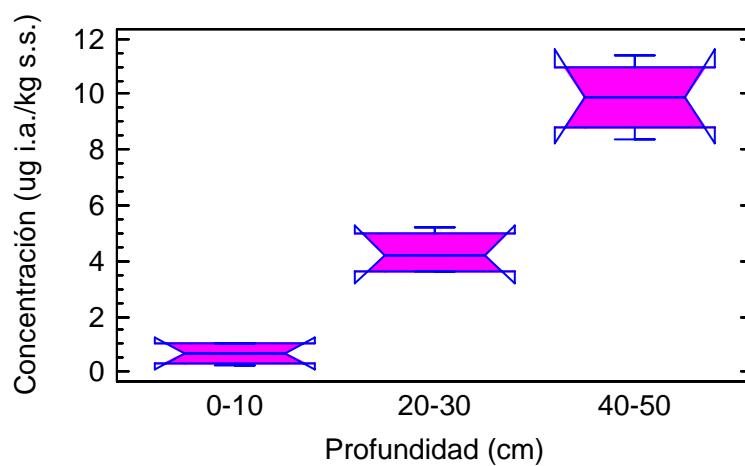
ANEXO 11 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos totales de triasulfuron en los primeros 50 cm de suelo entre los distintos niveles de cal aplicados.



ANEXO 12 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 0 ton de cal por hectárea.



ANEXO 13 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 5 ton de cal por hectárea.



ANEXO 14 Análisis de Kruskal y Wallis para los residuos de triasulfuron presentes en las estratas 0-10, 20-30 y 40-50 cm en el tratamiento de 10 ton de cal por hectárea.

