



Variación de la biodisponibilidad de los herbicidas metsulfuron - metil y triasulfuron bajo distintas condiciones de encalado en dos suelos volcánicos del sur de Chile

Variation of the bioavailability of metsulfuron-methyl herbicides and triasulfuron under different liming conditions in two volcanic soils of southern Chile

Fuentes, R.^{a*}, Henríquez, J.^a, Pinochet, D.^b, Clunes, J.^b

^a Instituto de Producción y Sanidad Vegetal, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile.

^b Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile.

ARTICLE INFO

Keywords:

Metsulfuron-methyl
Triasulfuron
Liming
Soil adsorption

Original Research Article
Soil Science

*Corresponding author:

Ricardo Fuentes
E-mail address:
rfuentes@uach.cl

ABSTRACT

The use of sulfonylurea herbicides together with calcareous amendments is a common practice in acid soils derived from volcanic ash, especially in cereal crops. The objective of this study was to determine, through bioassays, the bioavailability of metsulfuron-methyl and triasulfuron herbicides by liming in two soils derived from volcanic ash. The soils used were a Hapludand series Malihue and a Paleohumult series Fresia. The indicator species was pea (*Pisum sativum* L.), planted in pots with both soils and under four levels of liming (equivalent to 0, 1.9, 3.7 and 7.4 t ha⁻¹ of Ca(OH)₂) and 11 concentrations of herbicides. In each bioassay a control treatment with non-adsorptive substrate with non-limestone quartz was included. After 8 days of herbicide application, the radical length of the indicator species was measured and the values obtained were adjusted to a non-linear model, the dose that inhibited 50% of the radical development (ID₅₀) in each treatment was determined. The bioavailability of each herbicide corresponded to the quotient between the ID₅₀ obtained in the quartz substrate and the ID₅₀ obtained in each treatment. The results showed that the adsorption of metsulfuron-methyl and triasulfuron decreased as the liming dose increased, increasing their relative bioavailability in both soils. The adsorption of triasulfuron with increasing lime applications was lower than that of metsulfuron-methyl in quantitative terms, but higher in relative terms. These results were corroborated when examining the adsorption coefficients (Kd).

RESUMEN

El uso conjunto de herbicidas sulfonilureas con enmiendas calcáreas es una práctica habitual en suelos ácidos derivados de cenizas volcánicas, especialmente en cultivos de cereales. El objetivo de este estudio fue determinar, a través de bioensayos, la biodisponibilidad de los herbicidas metsulfuron-metil y triasulfuron por efecto del encalado en dos suelos derivados de cenizas volcánicas. Los suelos utilizados fueron un Hapludand serie Malihue y un Paleohumult serie Fresia. La especie indicadora fue arveja (*Pisum sativum* L.), sembrada en macetas con ambos suelos y bajo cuatro niveles de encalado (equivalente a 0; 1,9; 3,7 y 7,4 t ha⁻¹ de Ca(OH)₂) y 11 concentraciones de herbicidas. En cada bioensayo se incluyó un tratamiento testigo con sustrato no adsorptivo con cuarzo sin encalado. A los 8 días de aplicados los herbicidas se midió el largo radical de la especie indicadora y los valores obtenidos fueron ajustados a un modelo no-lineal, determinándose la dosis que inhibió el 50% del desarrollo radical (IC₅₀) en cada tratamiento. La biodisponibilidad de cada herbicida correspondió al cociente entre el IC₅₀ obtenido en el sustrato cuarzo y el IC₅₀ obtenido en cada tratamiento. Los resultados demostraron que la adsorción de metsulfuron-metil y de triasulfuron disminuyó a medida que aumentó la dosis de encalado, aumentando su biodisponibilidad relativa en ambos suelos. La adsorción de triasulfuron con el incremento de las aplicaciones de cal fue inferior a la de metsulfuron-metil en términos cuantitativos, pero mayor en términos relativos. Estos resultados se corroboraron al examinar los coeficientes de adsorción (Kd).

Palabras clave: metsulfuron-metil, triasulfuron, encalado, adsorción del suelo.

INTRODUCCIÓN

Las sulfonilureas son un grupo de herbicidas utilizados en diversos países para el control de malezas anuales en cultivos de cereales (Walker y Welch, 1989), caracterizados por presentar un amplio espectro de acción a muy bajas dosis, una alta especificidad sobre

plantas y una muy baja toxicidad y bioacumulación en organismos vivos (Brown, 1990; Singh y Kulshrestha, 2006). Las sulfonilureas presentan una muy alta actividad herbicida en el suelo y después de una aplicación foliar, siendo absorbidas tanto por el follaje como por el sistema radical, para luego trasladarse bidireccionalmente dentro del floema e inhibir el metabolismo de la

planta (Sarmah y Sabadie, 2002; Anderson *et al.*, 2010). El mecanismo de acción de estos herbicidas consiste en la reducción en la célula, de los niveles de valina, leucina e isoleucina producto de la inhibición de la acetolactato sintasa (ALS), enzima esencial para la biosíntesis de los aminoácidos de cadena ramificada (Hernández-Sevillano *et al.*, 2001). Las condiciones de humedad del suelo favorecen la acción de estos productos, los cuales son aplicados generalmente de post-emergencia, siendo altamente activos en el suelo a pesar de ser utilizados en bajas dosis (Fuentes *et al.*, 2005). La efectividad de herbicidas como el metsulfuron-metil y triasulfuron depende de las condiciones climáticas y de la disponibilidad que estos presentan en el suelo para ser absorbidos por las plantas. Esta disponibilidad está influenciada principalmente por procesos de adsorción-desorción, movilidad y degradación de las sulfonilureas en el suelo (Sekutowski, 2011).

La adsorción de moléculas de herbicidas desde la solución del suelo por los coloides orgánicos e inorgánicos, que presentan en su superficie cargas asociadas a los grupos hidroxilos que son dependientes del pH (Rahman *et al.*, 1996), produce una disminución de la concentración y disponibilidad del producto en la solución del suelo (Abdullah *et al.*, 2001), siendo descrita como un importante factor de la disipación biótica y abiótica de los herbicidas en el suelo (Blacklow y Phe-loung, 1992). Las sulfonilureas presentan una carga electrostática negativa debido a su desprotonización como ácidos débiles, dando lugar a que su presencia en la solución del suelo sea altamente dependiente del pH y el contenido de materia orgánica (Ismail y Ooi, 2012). De esta manera, habrá mayor adsorción de sulfonilureas en suelos con pH más ácidos y mayor contenido de MO (Ren *et al.*, 2011). Por el contrario, al modificar el pH del suelo cercano a la neutralidad, existirá un aumento de la capacidad de intercambio de cationes y dado la carga variable del suelo, se producirá una mayor repulsión de las moléculas cargadas negativamente. Lo anterior implica que habrá una mayor predominancia de la forma aniónica del herbicida, que soluble en agua, aumentando su potencial lixiviación debido a una menor sorción sobre las superficie cargadas de los coloides del suelo (Cáceres *et al.*, 2010b).

Por otra parte, una práctica agrícola habitual en suelos ácidos, como los Andisoles, es el uso de enmiendas calcáreas para modificar el pH del suelo y favorecer las condiciones de desarrollo de los cultivos. La aplicación de cal en suelos ácidos al incrementar el pH causa un aumento de la carga negativa del suelo (Mora y Demanet, 1999) y con ello una mayor capacidad para repeler herbicidas aniónicos como las sulfonilureas, pudiendo aumentar su biodisponibilidad en la solución suelo. El objetivo de este trabajo fue determinar la variabilidad de la biodisponibilidad de los herbicidas triasulfuron y metsulfuron – metil, frente al cambio del pH con

distintas dosis de encalado en dos suelos Andisol bajo condiciones controladas.

MATERIAL Y MÉTODO

Este estudio fue realizado en Laboratorio de Malherbología de la Universidad Austral de Chile. Las muestras de suelo fueron colectadas a 10 cm de profundidad desde la Serie Malihue clasificada como Halpludand y la Serie Fresia clasificada como Palehumult (Luzio y Casanova, 2006). Las muestras de ambos suelos fueron secadas a 35° C durante 7 días, tamizadas a 4 mm y esterilizadas con bromuro de metilo por 48 horas. Luego se realizó la caracterización química y física de los suelos (Cuadro 1).

Ambos suelos fueron separados en cuatro bolsas de polietileno de 10 kg cada una aproximadamente y se les aplicó hidróxido de calcio (Ca (OH)₂) como enmienda calcárea en 4 tratamientos, un control sin aplicación y 3 dosis crecientes de (Ca (OH)₂) de 1,9; 3,7; 7,4 t ha⁻¹. Estas muestras fueron incubadas a 35° C durante 48 horas, con una humedad inicial de un 10% bss. Al término de la incubación se midió el pH de cada tratamiento aplicado. Con las muestras de suelo en

Cuadro 1: Características químicas y físicas de los suelos Malihue y Fresia utilizados en el estudio.

Table 1: Chemical and physical characteristics of the Malihue and Fresia soil used in this study.

Características	Suelo Malihue	Suelo Fresia
Materia orgánica (g 100 g ⁻¹)	16	11
Fósforo Olsen (mg kg ⁻¹)	2,0	3,2
pH (agua)	5,22	5,55
Ca (cmol ₊ kg ⁻¹)	2,191	1,940
Mg (cmol ₊ kg ⁻¹)	0,728	0,252
K (cmol ₊ kg ⁻¹)	0,235	0,066
Na (cmol ₊ kg ⁻¹)	0,10	0,046
Aluminio Intercambiable (cmol ₊ kg ⁻¹)	0,115	1,723
Arena (g 100 g ⁻¹)	10	4,4
Limo (g 100 g ⁻¹)	62,1	32,1
Arcilla (g 100 g ⁻¹)	27,9	63,5
Densidad aparente (g cm ⁻³)	0,65	0,72
Capacidad máxima de retención (g 100 g ⁻¹)	122	78

distintos niveles de pH se subdividieron en unidad experimentales de 150 g de suelo en vasos plásticos de 300 ml, en los cuales se sembraron 5 semillas de arveja (*Pisum sativum* cv. Calle Calle), como especie indicadora, a una profundidad de 15 mm.

Se utilizaron 2 herbicidas del grupo de las sulfonilureas en este experimento, Metsulfuron-metil y Triasulfuron. Ambos herbicidas fueron aplicados en 10 dosis crecientes e iguales para cada suelo. Para el suelo Serie Malihue las dosis fueron de 0,008; 0,02; 0,07; 0,22; 0,66; 1,97; 5,92; 17,76; 53,29; 159,88 mg ia kg suelo seco⁻¹ y para el suelo Serie Fresia fueron de 0,012; 0,036; 0,109; 0,328; 0,98; 2,95; 8,85; 26,57; 79,71; 239,13 mg ia kg suelo seco⁻¹ suelo seco. Como testigo o sustrato inerte se utilizó arena de cuarzo tamizado a 2 mm, debido a que no presenta carga variable se asume que no tiene capacidad de adsorción y por lo tanto, que el 100% de la dosis aplicada se encontraría disponible en la solución del suelo. Tanto las dosis de herbicidas como el control fueron consideradas con cinco repeticiones cada una. Finalmente, cada vaso de 300 ml fue incubado con humedad de 90% de la capacidad máxima de retención, en dos cámaras bioclimáticas en ausencia de luz y a una temperatura constante de 25° C por 8 días, momento en el cual se determinó el largo radical de la especie indicadora en cada una de las unidades experimentales.

Determinación de la adsorción de los herbicidas en los suelos

Para la determinación de la adsorción se utilizó el modelo de bioensayo descrito por Stork y Hannah (1996), quienes usaron la variación del largo radical de una especie vegetal como un indicador biológico de la respuesta a dosis crecientes de herbicida. El conjunto de datos fue ajustados a curvas logísticas, con la cual se determinó la dosis de herbicida que inhibe el 50% del crecimiento radical de arveja (*P. sativum* L.) en los distintos tratamientos con encalado (IC₅₀) y se comparó con el valor de IC₅₀ del sustrato inerte de cuarzo. Los supuestos considerados en el uso del testigo cuarzo fueron que este sustrato era inerte, no presentaría adsorción, no tendría una degradación biológica significativa y que la disipación del herbicida es insignificante durante el periodo de evaluación. De esa manera, se asumió que la diferencia entre los IC₅₀ del testigo y los IC₅₀ de los tratamientos, expresada en ng ia kgs.s.⁻¹, representarían la cantidad de herbicida adsorbido por el suelo en cada una de las condiciones de encalado y por ende sería una estimación del porcentaje de herbicida biodisponible en solución suelo. Además, se estimó el coeficiente de adsorción (Kd), calculando la cantidad adsorbida por unidad de peso de suelo seco (ng ia kgs.s.⁻¹), dividido por la concentración de la solución (ng ia L⁻¹), descrito por Walker *et al.* (1989).

La cantidad adsorbida se obtiene de la diferencia entre el IC₅₀ del testigo con el IC₅₀ del tratamiento.

Análisis estadístico

Cada bioensayo se manejó en un diseño experimental completamente al azar con tratamientos dispuestos en un arreglo factorial correspondiente a dos tipos de herbicidas por cuatro niveles de enmienda calcárea por 11 dosis de herbicidas con cinco repeticiones. En cada bioensayo se agregó un testigo cuarzo para cada herbicida. Los valores de largo radical de cada tratamiento fueron ajustados a la siguiente función logística descrita por Stork y Hannah (1996):

$$y = a + c / (1 + e^{b(x - m)}) \quad (1)$$

Donde; **y** es el largo radical relativo del bioensayo; **a+c** y **a** son los coeficientes de las mayores y menores asíntotas de la curva, respectivamente; **b** es el coeficiente de la gradiente de la curva, **m = ln (IC₅₀ + 1)** es el punto de inflexión horizontal a mitad de camino entre **a+c** y **a**, y **x** es la transformación logarítmica de la concentración de herbicida aplicada. De esa manera, usando el programa GRAPHPAD PRISM 4.0 se ajustaron las regresiones y se determinó la dosis que inhibieron el 50% del crecimiento radical de la planta indicadora (IC₅₀) en los distintos tratamientos. Luego de obtenidos las distintos IC₅₀ por repetición se les aplicó un análisis de varianza multifactorial con el programa STATGRAPHIC 2.0 y se determinaron diferencias significativas entre los valores medios de IC₅₀ de los distintos tratamientos (Tukey 5%).

RESULTADOS

Suelo Malihue

El pH observado en el suelo Malihue después de aplicado las dosis equivalentes a 0, 1,9, 3,7 y 7,4 t ha⁻¹ de Ca (OH)₂ fue de 5,22, 5,49, 5,72 y 6,18, respectivamente. Los valores obtenidos indicarían que para aumentar el pH de este suelo en 0,1 unidades se necesitarían un equivalente de de Ca (OH)₂ entre 0,70 a 0,77 t ha⁻¹.

En el Cuadro 2 se presentan los coeficientes de regresión y los coeficientes de determinación obtenidos al ajustar los valores observados de largo radical por efecto de las diferentes dosis de metsulfuron-etil y triasulfuron al modelo descrito por Stork y Hannah (1996) en el suelo Malihue. Los coeficientes de determinación obtenidos fueron superiores a 0,96, confirmando que este modelo permite una buena estimación de la relación entre la variación del largo radical y la dosis de ambos herbicidas utilizados.

El valor de IC₅₀ mas bajo obtenido en el tratamiento control (cuarzo), comparado con los tratamientos de suelo tratados con cal, estaría validando el supuesto

que en este sustrato no existiría ningún tipo de adsorción de herbicida, ya que es un material inerte (sin reactividad), por tanto la dosis de herbicida aplicada se encontraría al 100% disponible en la solución suelo. Al analizar gráficamente la respuesta del largo radical a las diferentes dosis (Figura 1 y 2) se observa que, tanto en metsulfuron-metil como en triasulfuron, el efecto inhibitorio del crecimiento radical de la arveja

se logra con menor dosis de herbicida en el tratamiento con cuarzo respecto a los tratamientos con suelo, requiriéndose en estos últimos mayores dosis de producto para lograr el mismo efecto en la medida que se reducen las dosis de cal.

Al comparar estadísticamente los valores de IC_{50} obtenidos entre las diferentes dosis de encalado y el sustrato de cuarzo (Cuadro 3) se observa que, tanto para

Cuadro 2: Coeficientes de regresión y determinación del modelo de curvas de respuesta utilizados para metsulfuron-metil y triasulfuron bajo distintas dosis de encalado en el suelo Malihue.

Table 2: Regression and determination coefficients of the response curve model used for metsulfuron-methyl and triasulfuron under different doses of liming in Malihue soil.

Herbicida	Coeficientes(*)	Dosis de $Ca(OH)_2$ t ha ⁻¹				
		0	1,9	3,7	7,4	Cuarzo
Metsulfuron-metil	m(IC_{50})	10,13	9,16	8,58	8,17	7,29
	a	31,85	19,49	29,03	21,72	12,67
	c	68,15	80,51	70,97	78,28	87,33
	b	0,46	1,01	0,84	0,61	0,61
	r ²	0,97	0,98	0,96	0,98	0,99
Triasulfuron	m(IC_{50})	9,51	9,27	8,91	7,91	5,68
	a	23,92	20,83	17,66	18,17	12,63
	c	76,08	79,17	82,34	81,83	87,37
	b	0,89	0,75	0,55	0,49	0,71
	r ²	0,99	0,98	0,97	0,98	0,99

(*) r²: coeficiente de determinación; IC_{50} : Concentración de herbicida que inhibe el 50% del crecimiento radical.

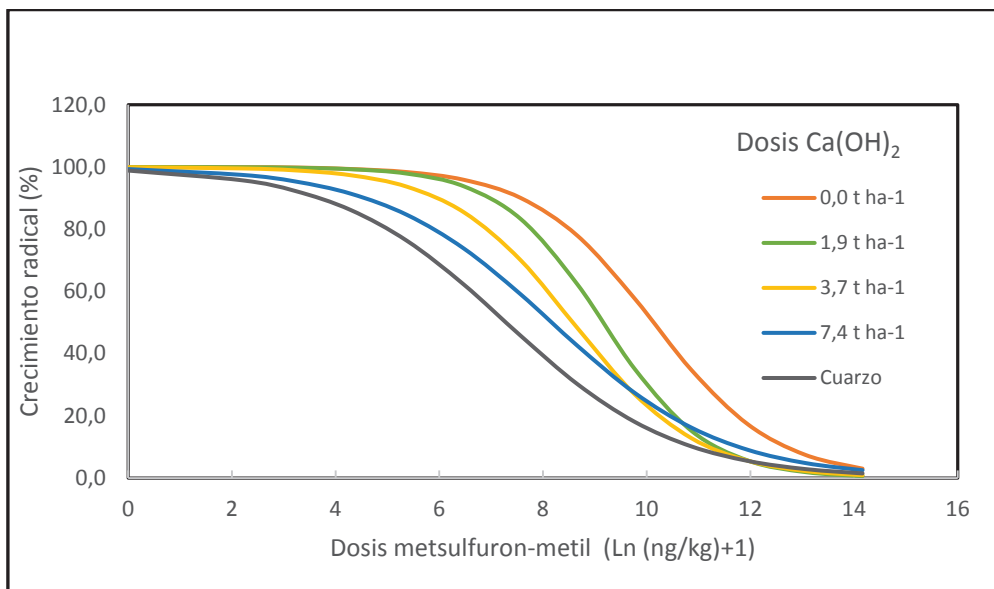


Figura 1: Curva respuesta para metsulfuron-metil bajo diferentes dosis de $Ca(OH)_2$ en cuarzo y en el suelo Malihue.

Figure 1: Response curves for metsulfuron-methyl under different doses of $Ca(OH)_2$ in quartz and in Malihue soil.

metsulfuron-metil como para triasulfuron, todos los valores registrados en el sustrato cuarzo fueron significativamente inferiores comparados con los tratamientos del suelo tratados con cal. Por otra parte, los valores de IC_{50} en los tratamientos con suelo disminuyeron significativamente con el aumento de la dosis de $Ca(OH)_2$ y todos fueron superiores al IC_{50} obtenidos en el cuarzo. Las dosis que inhibieron el 50% del crecimiento radical variaron según la dosis de cal aplicada al suelo, verificándose que a mayor dosis de encalado, se necesitaría la aplicación de una menor dosis de herbicida en el suelo para lograr el mismo efecto inhibitorio. De esta manera,

se observó que el herbicida metsulfuron-metil necesitó en el suelo sin encalado de una dosis muy alta ($25.134 \text{ ng ia kg}^{-1}$) para lograr el mismo efecto causado con una dosis de $3.544 \text{ (ng ia kg}^{-1})$ conseguido con un encalado de $7,4 \text{ t ha}^{-1}$ de $Ca(OH)_2$. Al expresar la dosis de IC_{50} en una dosis equivalente en una hectárea de suelo con una profundidad de 10 cm y una densidad aparente de $0,6 \text{ cm}^{-3}$ para el suelo Malihue (Cuadro 3), se puede observar que una dosis de 15 g ha^{-1} inhibiría el 50% del crecimiento radicular de la especie usada como indicadora, sin embargo al aplicar una dosis de encalado de $7,4 \text{ t ha}^{-1}$ de $Ca(OH)_2$ la dosis se reduciría a 2 g ha^{-1} .

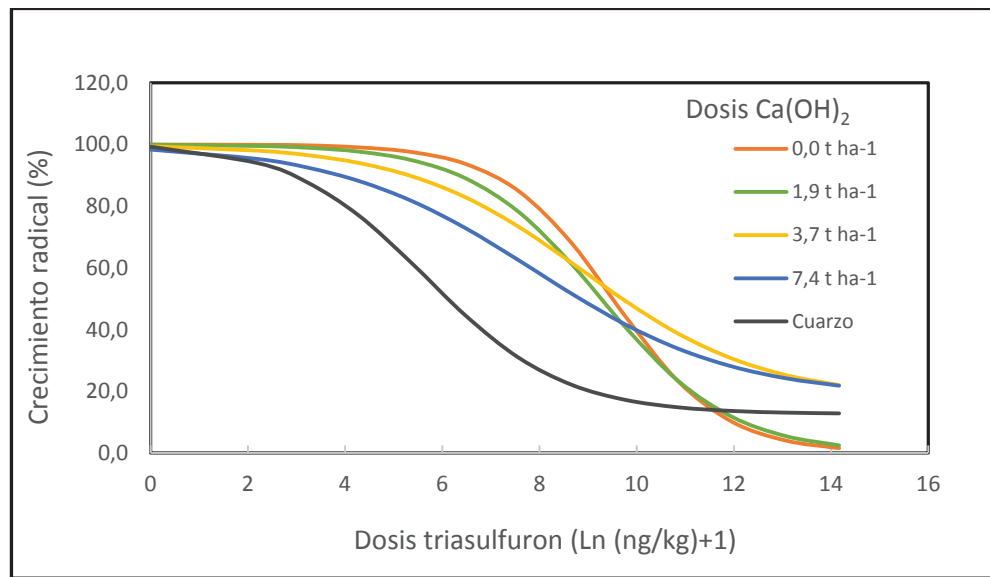


Figura 2: Curva respuesta para triasulfuron bajo diferentes dosis de $Ca(OH)_2$ en cuarzo y en el suelo Malihue.

Figure 2: Response curves for metsulfuron under different doses of $Ca(OH)_2$ in quartz and in Malihue soil.

Cuadro 3: Valores del IC_{50} y de concentración de metsulfuron-metil y triasulfuron con diferentes dosis de encalado en el suelo Malihue.

Table 3: IC_{50} and concentration values of metsulfuron-methyl and triasulfuron with different doses of liming in Malihue soil.

Herbicida (unidad)	Dosis de $Ca(OH)_2$ (t ha^{-1})				
	0	1,9	3,7	7,4	Cuarzo
Metsulfuron-metil IC_{50} ($\text{Ln (ng kg}^{-1} + 1)$)	10,13 a*	9,17 b	8,59 c	8,17 d	7,29 e
(ng kgs.s^{-1})	25.134	9.586	5.353	3.544	1.469
(g ha^{-1})	15	6	3	2	1
Triasulfuron IC_{50} ($\text{Ln (ng kg}^{-1} + 1)$)	9,51 a	9,27 b	8,91 c	7,91 d	5,68 e
(ng kgs.s^{-1})	13.520	10.708	7.414	2.732	292
(g ha^{-1})	8	6	4	2	0,2

* = Letras diferentes en la fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$) por el test de Tukey.

Por otra parte, considerando la diferencia entre los valores de concentración equivalente de IC₅₀ en el tratamiento con encalado menos el IC₅₀ del tratamiento testigo cuarzo (Cuadro 3), es posible determinar la cantidad de herbicida adsorbido. De esta forma se determinó que cuantitativamente la adsorción de metsulfuron-metil en el tratamiento sin cal (pH=5,22) fue máxima, alcanzando un total de 23.665 ng kg⁻¹ para luego decrecer bruscamente con la aplicación de 7,4 t ha⁻¹ de cal (pH= 6,18) hasta presentar una adsorción equivalente a 2.075 ng kg⁻¹, significando una reducción de adsorción relativa de 94,2 a 58,5%. En cuanto a la adsorción de triasulfuron, esta fue inferior a metsulfuron-metil en términos cuantitativos, presentando valores que variaron de 13.428 ng kg⁻¹ en el tratamiento testigo cuarzo a 2.440 ng kg⁻¹ en el tratamiento con la máxima dosis de cal, pero mayor en términos relativos, dado que la adsorción se redujo de 99,3% a 89,3%, respectivamente en los mismos tratamientos de encalado. Los porcentajes de adsorción expresados en forma inversa, en términos de biodisponibilidad relativa o porcentaje de herbicida disponible en la solución suelo, se presentan en la Figura 3. En estos resultados se observa que la biodisponibilidad relativa de metsulfuron-metil existente en el tratamiento sin aplicación de cal se incrementó desde un 5,8 % hasta un 15,3%, 27,4% y 41,5% con las aplicaciones de cal equivalentes a 1,9, 3,7 y 7,4 t ha⁻¹ de Ca (OH)₂, respectivamente. En el caso del triasulfuron, en general, la biodisponibilidad relativa fue menor que para metsulfuron-metil, aumentando de 2,2% en el tratamiento sin encalado a 10,7% con la dosis más alta de aplicación de cal. Estos resultados se

validan al examinar los coeficientes de adsorción (Kd) presentados en el Cuadro 4, en que se observa que a medida que aumentó la dosis de encalado disminuyó el valor del Kd, variando entre 0,88 a 0,08 en metsulfuron –metil y entre 2,89 a 0,53 para triasulfuron.

Suelo Fresia

Los valores de pH obtenidos en este suelo como producto de las las aplicaciones de 0, 1,9, 3,7 y 7,4 t de cal ha⁻¹ fueron 5,55, 6,17, 6,66 y 7,22, respectivamente. El requerimiento de cal para elevar el valor de pH en este suelo fue menor que en el suelo Malihue, necesi-tándose solo entre 0,31 a 0,44 t cal ha⁻¹ para aumentar en 0,1 unidades el pH del suelo.

Los coeficientes de regresión y de determinación obtenidos al ajustar los valores observados al mode-

Cuadro 4: Valores de Kd para metsulfuron - metil y triasulfuron por efecto de diferentes dosis de encalado con Ca(OH)₂ en el suelo Malihue.

Table 4: Kd values for metsulfuron - methyl and triasulfuron caused by different doses of liming with Ca(OH)₂ in Malihue soil.

Herbicidas	Dosis de Ca(OH) ₂ (t ha ⁻¹)			
	0	1,9	3,7	7,4
Metsulfuron - metil	0,88	0,30	0,14	0,08
Triasulfuron	2,89	2,28	1,56	0,53

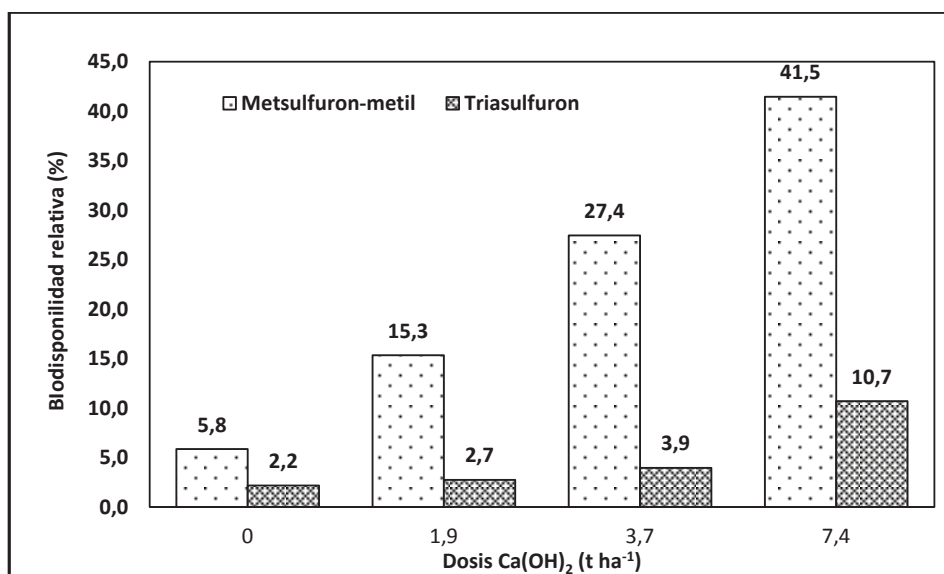


Figura 3: Biodisponibilidad relativa de metsulfuron-metil y triasulfuron bajo diferentes dosis de Ca(OH)₂ en el suelo Malihue.
Figure 3: Relative bioavailability of metsulfuron-methyl and triasulfuron under different doses of Ca (OH)₂ in Malihue soil.

lo utilizado para ambos herbicidas se muestran en el Cuadro 5. Estos resultados indican que el modelo no-lineal empleado se ajustó adecuadamente a los valores obtenidos, con coeficientes de determinación que variaron entre 0,93 y 1,0 (Cuadro 5). Los valores IC_{50} disminuyeron a medida que aumentó la dosis de encalado. El control de cuarzo presentó el valor de IC_{50} más

bajo entre todos los tratamientos empleados, necesi-tándose una menor dosis de aplicación para alcanzar el 50% del daño a nivel de raíz en ambos productos. Esto confirmaría la naturaleza no adsortiva del cuarzo. Por otra parte, al igual que en el suelo Malihue, en este suelo el análisis gráfico de la curva del testigo cuarzo (Figuras 4 y 5) confirman la mayor sensibilidad del

Cuadro 5: Coeficientes de regresión y determinación del modelo de curvas de respuesta utilizados para metsulfuron-metil y triasulfuron bajo distintas dosis de encalado en el suelo Fresia.

Table 5: Regression and determination coefficients of the response curve model used for metsulfuron-methyl and triasulfuron under different doses of liming in Fresia soil.

Herbicida	Coeficientes(*)	Dosis de $Ca(OH)_2$ t ha ⁻¹				
		0	1,9	3,7	7,4	Cuarzo
Metsulfuron-metil	m(IC_{50})	10,16	9,29	8,64	8,51	7,30
	a	40,48	37,90	25,66	15,46	21,66
	c	59,52	62,10	74,34	84,54	78,34
	b	1,52	0,82	1,09	0,71	0,68
	r ²	0,96	0,93	0,98	0,99	0,99
Triasulfuron	m(IC_{50})	9,53	9,01	8,41	8,12	5,69
	a	26,65	23,75	19,42	11,30	18,23
	c	73,35	76,25	80,58	88,70	81,77
	b	1,57	1,06	0,65	0,50	0,76
	r ²	0,97	0,99	0,96	1,00	0,99

(*) r²: coeficiente de determinación; IC_{50} : Concentración de herbicida que inhibe el 50% del crecimiento radical.

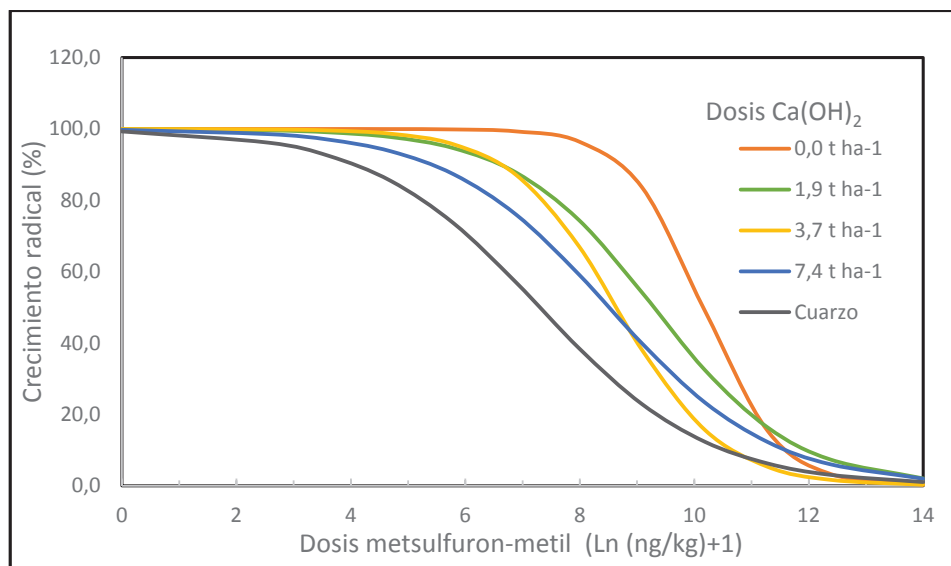


Figura 4: Curva respuesta para metsulfuron-metil bajo diferentes dosis de $Ca(OH)_2$ en cuarzo y en el suelo Fresia.

Figure 4: Response curves for metsulfuron-methyl under different doses of $Ca(OH)_2$ in quartz and in Fresia soil.

sistema radical de la planta indicadora a las diferentes dosis de ambos herbicidas, presentando una mayor toxicidad de estos productos al comparar este testigo con los tratamientos con suelo, fundamentalmente por la nula adsorción que presentaría el cuarzo, encontrándose completamente disponible en la solución del suelo.

En el Cuadro 6 se presentan la comparación de los IC₅₀ determinados para todos los tratamientos en el suelo Fresia. En general se observó que, para ambos herbicidas, los valores de IC₅₀ obtenidos en el cuarzo fueron significativamente inferiores a los presentados en los tratamientos con suelo, ratificando nuevamente el efecto inerte del sustrato testigo. Los valores de IC₅₀ para

metsulfuron-metil fueron superiores a los obtenidos para triasulfuron, demostrando un mayor efecto tóxico de este último herbicida a menores dosis. Al igual que en el suelo Malihue, existió una relación inversa entre el valor del IC₅₀ y la dosis de cal aplicada. Sin embargo, en ambos herbicidas solo existieron diferencias significativas entre los encalados 0, 1,9 y 3,7 t ha⁻¹ y no se detectaron diferencias entre 3,7 t ha⁻¹ y 7,4 t ha⁻¹ (Cuadro 6). Esto se explicaría porque al utilizar las dosis más altas de encalado se habrían alcanzado niveles de pH menores en el suelo Malihue (5,72 y 6,18) que en el suelo Fresia (6,66 y 7,22), no existiendo variaciones significativas en la carga electrostática en este último suelo.

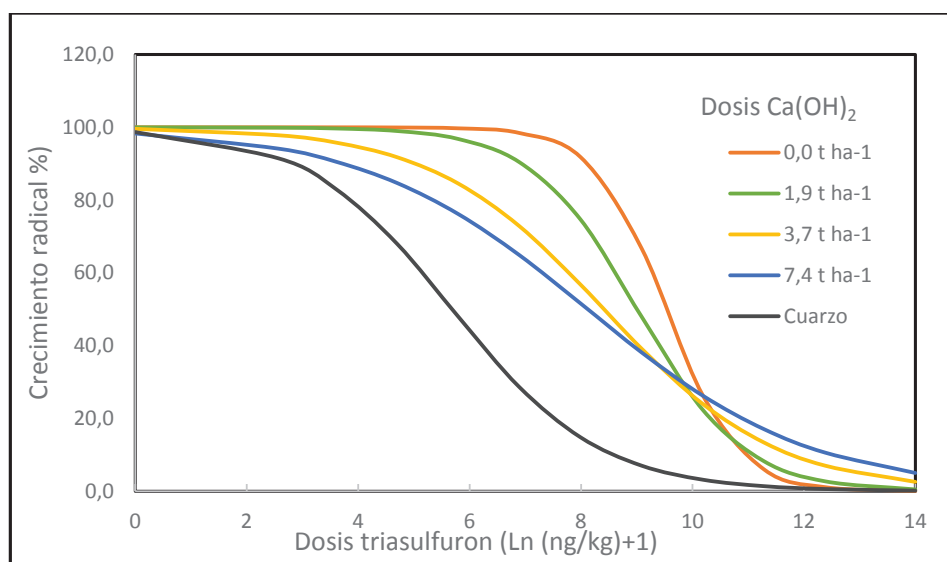


Figura 5: Curva respuesta para triasulfuron bajo diferentes dosis de Ca(OH)₂ en cuarzo y en el suelo Fresia.

Figure 5: Response curves for metsulfuron under different doses of Ca(OH)₂ in quartz and in Fresia soil.

Cuadro 6: Valores del IC₅₀ y de concentración de metsulfuron-metil y triasulfuron con diferentes dosis de encalado en el suelo Fresia.

Table 6: IC₅₀ and concentration values of metsulfuron-methyl and triasulfuron with different doses of liming in Fresia soil.

Herbicida (unidad)	Dosis de Ca(OH) ₂ t ha ⁻¹				Cuarzo
	0	1,9	3,7	7,4	
Metsulfuron-metil IC ₅₀ (Ln (ng kg ⁻¹ +1))	10,17 a*	9,30 b	8,64 c	8,52 c	7,31 d
(ng kgs.s. ⁻¹)	25.977	10.880	5.667	5.006	1.491
(g ha ⁻¹)	18	8	4	4	1
Triasulfuron IC ₅₀ (Ln (ng kg ⁻¹ +1))	9,53 a	9,01 b	8,40 c	8,12 c	5,69 d
(ng kgs.s. ⁻¹)	13.783	8.204	4.480	3.368	296
(g ha ⁻¹)	10	6	3	2	0,2

* = Letras diferentes en la fila indican diferencias significativas (p < 0,05) por el test de Tukey

En este suelo, al igual que en el suelo Malihue, el incremento del valor de pH del suelo causado por el aumento de las dosis de cal redujo la proporción adsorbida de ambos herbicidas en los coloides del suelo. Al comparar la diferencia entre los valores de concentración equivalente de IC_{50} en el tratamiento con encalado menos el IC_{50} del tratamiento testigo cuarzo (Cuadro 6), se determinó que cuantitativamente la adsorción de metsulfuron-metil en el tratamiento sin cal (pH=5,55) alcanzó un total de 24.486 $ng\ kg^{-1}$ y 3.515 $ng\ kg^{-1}$ con la aplicación de 7,4 $t\ ha^{-1}$ de cal (pH= 7,22), significando una reducción de adsorción relativa de 94,3% a 70,2%, respectivamente. La adsorción de triasulfuron fue cuantitativamente inferior a metsulfuron-metil, presentando valores que variaron de 13.487 $ng\ kg^{-1}$ en el tratamiento testigo cuarzo a 3.072 $ng\ kg^{-1}$ en el tratamiento con la máxima dosis de cal, pero mayor en términos relativos, dado que la adsorción se redujo de 97,9% a 91,2%, respectivamente.

Los valores de biodisponibilidad relativa en la solución del suelo obtenidos para ambos herbicidas se muestran en la Figura 6, en ellos se observa que al comparar el suelo Fresia con una incorporación equivalente a 7,4 t de cal ha^{-1} (pH=7,22) con el suelo sin aplicación de cal (pH=5,25), se acrecentó la biodisponibilidad de metsulfuron-metil de 5,7% a 29,8%, incremento inferior al observado en el suelo Malihue. En el caso de triasulfuron existió la misma tendencia, solo que el incremento fue menor aumentando su biodisponibilidad solo de 2,1% a 8,8%, valores similares a los presentados en el suelo Malihue. El coeficiente de adsorción

(Kd) disminuyó a medida que se usó mayor dosis de encalado, variado entre 0,90 a 0,13 en metsulfuron – metil y entre 2,91 a 0,66 para triasulfuron (Cuadro 7). Esto comprobaría como la cantidad de herbicida presente en la solución del suelo aumenta con relación a la cantidad adsorbida en el suelo en la medida que sube el pH del suelo con el aumento de la dosis de encalado. Considerando que ambos herbicidas son aniónicos y que tienen una tasa de hidrólisis pH dependiente, estos resultados estarían ratificando el hecho que aplicaciones de cal aumentarían la proporción de herbicida en la solución, como consecuencia de una menor ionización por una reducción de su tasa de hidrólisis al producirse un aumento de pH.

Cuadro 7: Valores de Kd para metsulfuron - metil y triasulfuron por efecto de diferentes dosis de encalado con $Ca(OH)_2$ en el suelo Fresia.

Table 7: Kd values for metsulfuron - methyl and triasulfuron caused by different doses of liming with $Ca(OH)_2$ in Fresia soil.

Herbicidas	Dosis de $Ca(OH)_2$ ($t\ ha^{-1}$)			
	0	1,9	3,7	7,4
Metsulfuron – metil	0,90	0,34	0,15	0,13
Triasulfuron	2,91	1,71	0,90	0,66

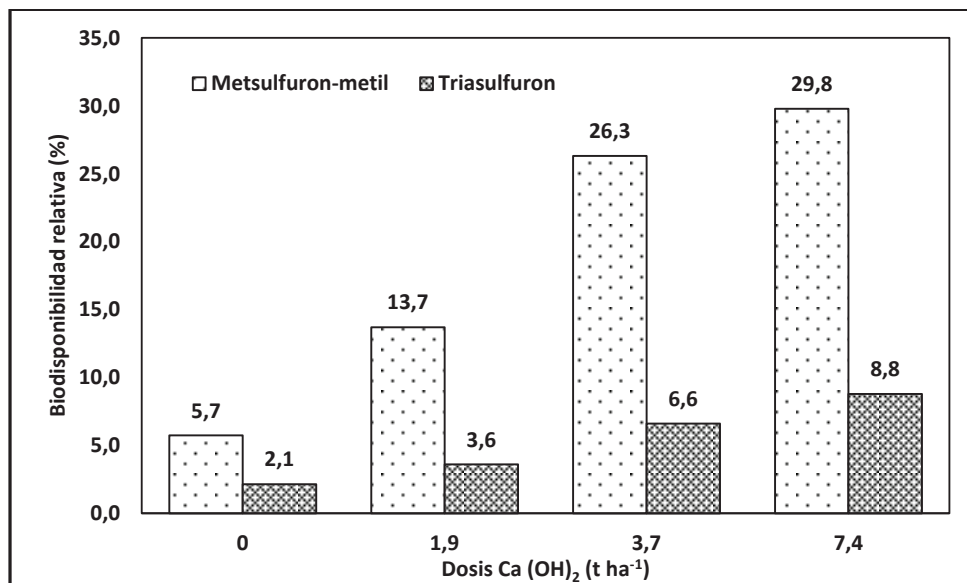


Figura 6: Biodisponibilidad relativa de metsulfuron-metil y triasulfuron bajo diferentes dosis de $Ca(OH)_2$ en el suelo Fresia.
Figure 6: Relative bioavailability of metsulfuron-methyl and triasulfuron under different doses of $Ca(OH)_2$ in Fresia soil.

DISCUSIÓN

La capacidad tampón de pH varía entre tipos de suelos y dentro de un mismo suelo, dependiendo de su capacidad de intercambiar cationes, es decir, depende del tipo y contenido de arcilla predominante y el contenido de materia orgánica del suelo (Halvin *et al.*, 1999; Pinochet *et al.*, 2005). Ambos suelos presentaron diferencias en su capacidad tampón de pH, observándose que el suelo Malihue, comparado con el suelo Fresia, requirió una mayor dosis de encalado para incrementar en una unidad el pH del suelo, resultados que fueron concordantes con las diferencias observadas en los valores de IC_{50} . Para el suelo Malihue los valores de IC_{50} fueron superiores a los reportados por la literatura para herbicidas del grupo de las sulfonilureas (Günther *et al.*, 1989; Stork y Hannah, 1996) con metodologías similares, situación que puede deberse a la naturaleza adsorptiva del suelo, el cual corresponde a un suelo trumao que se caracteriza por tener arcillas reactivas (alofán) y alto contenido de materia orgánica (Luzio, 2010). El incremento de la dosis de encalado trae consigo una mayor capacidad de intercambio de cationes, lo que aumenta las cargas negativas en la superficie coloidal (Rahman *et al.*, 1996) provocando un fenómeno de repulsión electrostática de las moléculas de metsulfuron-metil hacia la solución del suelo. Ren *et al.* (2011), determinaron que los suelos pueden ser más susceptibles a pérdidas por lixiviación de sulfonilureas si las enmiendas aplicadas aumentan el pH del suelo. Por lo tanto, en suelos derivados de cenizas volcánicas la aplicación de enmiendas orgánicas o calcáreas que incrementen el pH permitirán disminuir la retención del herbicida dado por el aumento en la capacidad de intercambio catiónico desde la superficie cargada (Kotoula-Syka *et al.*, 1993). De esta manera, el suelo Malihue bajo condición de pH básico necesita una menor dosis de herbicida para lograr el 50% de la inhibición del crecimiento radical.

En el suelo Fresia las diferencias entre la concentración que inhibe el 50% el sistema radical de la planta indicadora en el cuarzo y en el tratamiento con mayor encalado (Cuadro 3 y 5) es mayor que en el suelo Malihue, en ambos herbicidas; esto podría explicarse por el nivel de fósforo inicial mayor en el suelo Fresia, lo que tiende a disminuir los sitios activos de adsorción por acción de los iones fosfato presentes en el suelo a pesar de su capacidad de adsorción dada por la fracción coloidal predominante (Cáceres *et al.*, 2010b). Esto derivaría en una mayor biodisponibilidad del herbicida por un aumento de la repulsión aniónica de sus moléculas cargadas negativamente (Cuadro 6). Por otro lado, en el suelo Fresia las curvas de las dosis más altas de encalado (3,7 y 7,4 t ha⁻¹) tienden a estar más cerca del control debido a que alcanzaron pH más altos (6,66 y 7,22), lo cual influye en la carga variable del suelo, pro-

vocando un aumento de las cargas negativas (Cáceres *et al.*, 2010a; Singh y Singh, 2012). Este fenómeno puede estar dado por la saturación de las cargas electrostáticas del suelo y las diferencias de adsorción entre el control y las dosis más altas de encalado, debido probablemente a otro tipo de adsorciones específicas. Por lo tanto, esto indicaría que el herbicida metsulfuron-metil en condiciones naturales presenta una alta adsorción en el suelo, y que logra quedar rápidamente disponible a medida que el encalado se incrementa en el suelo. Según Günther *et al.* (1989), los IC_{50} de metsulfuron-metil y triasulfuron son mayores en suelos con alto contenido de materia orgánica.

La clara tendencia observada a la disminución de la adsorción de herbicida y el aumento de su biodisponibilidad en solución a medida que incrementa el pH coincide por lo reportado por Ren *et al.* (2011), situación que podría mejorar la eficacia del herbicida para controlar malezas (Fuentes *et al.*, 2005) o simplemente puede ser lixiviado a capas más profundas de suelo o al agua subterránea (Cáceres *et al.*, 2010b). En el suelo Fresia, la adsorción de ambos herbicidas se estabilizaría a pH sobre 6,66. Este resultado podría ser explicado por el hecho que cuando el pH supera 6,8, por debajo de este valor las sulfonilureas se encuentran bajo la forma no disociada con carga neutral a levemente positiva, lo suficiente para estar adsorbida a las arcillas y materia orgánica del suelo cargados negativamente. Por el contrario con valores superiores a 6,8 sus moléculas liberan protones (H⁺) consecuentemente se cargan negativamente y son repelidas tanto por los minerales como la materia orgánica del suelo (Walker *et al.*, 1989) o, estando disponibles para la absorción de las plantas por un mayor periodo mayor de tiempo es decir incrementan su residualidad.

Los pH alcanzados en ambos suelos con encalados de 7,4 t ha⁻¹ de Ca (OH)₂ son muy altos especialmente para el suelo Fresia, lo cual provocaría una gran repulsión aniónica. Esto reafirma la posibilidad de que existan adsorciones específicas o competencia adsorptivas con otros iones tales como los fosfatos o complejos orgánicos provenientes de la materia orgánica del suelo. Por lo tanto, una alta carga variable tanto de las arcillas como de la materia orgánica del suelo, provocaría un aumento de la biodisponibilidad de herbicida al aumentar el pH con dosis crecientes de enmiendas calcáreas, lo que es importante ya que un encalado ayudaría a mejorar la eficiencia de ambos herbicidas.

La estructura química molecular de las sulfonilureas (metsulfuron-metil y triasulfuron) no difieren mucho una de otra (Anderson *et al.*, 2010), pero la tendencia de adsorción en el suelo, es que el metsulfuron-metil este más biodisponible que el triasulfuron en el suelo en ambos suelos. Por otro lado, la disminución del Kd en ambos herbicidas en los dos suelos estudiados, indica que el metsulfuron-metil se adsorbe menos

que el triasulfuron (Kotoula-Syka *et al.*, 1993). Esto se explica porque la constante de disociación (pKa) del metsulfuron-metil es menor que el triasulfuron, por lo tanto al mismo pH el metsulfuron-metil se encuentra más ionizado y mayormente repelido por las cargas negativas del suelo (Walker *et al.*, 1989).

CONCLUSIONES

El requerimiento de cal para elevar el valor de pH en el suelo Fresia (Paleohumult) fue menor que en el suelo Malihue (Hapludand), ya que al utilizar las dosis más altas de encalado se alcanzaron los niveles de pH menores en el suelo Malihue que en el suelo Fresia. Los valores de IC₅₀ para cada herbicida fueron similares en ambos suelos, sin embargo los valores de metsulfuron-metil fueron siempre superiores a los obtenidos para triasulfuron demostrando el mayor efecto tóxico de triasulfuron a menores dosis. La adsorción electrostática del metsulfuron-metil y el triasulfuron disminuye a medida que aumenta la dosis de encalado con Ca(OH)₂, en ambos suelos estudiados, aumentando su biodisponibilidad en la solución suelo. La adsorción en el suelo Fresia tendió a estabilizarse a pH 6,66 lograda con una encaladura equivalente a 3,7 t ha⁻¹, estabilización que no se observó en el suelo Malihue. La adsorción de triasulfuron con el incremento de las aplicaciones de cal fue inferior a metsulfuron-metil en términos cuantitativos, pero mayor en términos relativos. En el caso del triasulfuron, en general, la biodisponibilidad relativa fue menor que para metsulfuron-metil, en ambos suelos, aumentando con el incremento de la dosis de aplicación de cal. Estos resultados se corroboraron al examinar los coeficientes de adsorción (Kd).

REFERENCIAS

- ABDULLAH, A., SINNAKANNU, S., TAHIR, N. 2001. Adsorption-desorption behaviour of metsulfuron-methyl in selected Malaysian agriculture. *Fresenius Environment Bulletin* 10: 94-97.
- ANDERSON, D. M., CAROLAN, V. A., CROSLAND, S., SHARPLES, K. R., CLENCH, M. R. 2010. Examination of the translocation of sulfonilurea herbicides in sunflower plants by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry imaging. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24(22): 3309-3319.
- BLACKLOW, W., PHELOUNG, P. 1992. Sulfonilurea herbicides applied to acid sand soils: Movement, persistence and activity within the growing season. *Australian Journal of Agricultural Research* 43: 1205-1216.
- BROWN, H. 1990. Mode of action, crop selectivity, and soil relation of sulphonylurea herbicides. *Pesticide Science* 29: 263-281.
- CÁCERES, L., ESCUDEY, M., FUENTES, E., BÁEZ, M. E. 2010a. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* 179(1): 795-803.
- CÁCERES, L., FUENTES, R., ESCUDEY, M., FUENTES, E., BÁEZ, M. E. 2010b. Metsulfuron-methyl sorption/desorption behavior on volcanic ash-derived soils. Effect of phosphate and pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(11): 6864-6869.
- FUENTES, R., JEREZ, G., 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 Vegetal* (1): 1-7.
- GÜNTHER, P., RAHMAN, A., PESTEMER, W. 1989. Quantitative bioassays for determining residues and availability to plants of sulphonylurea herbicides. *Weed Research* 29: 141-146.
- HAVLIN, J. L., BEATON, J. D., TISDALE, S. L., NELSON, W. L. 1999. *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management*. Prentice Hall, New Jersey, USA.
- HERNÁNDEZ-SEVILLANO, E., VILLARROYA, M., ALONSO-PRADOS, J. L., GARCÍA-BAUDÍN, J. M. 2001. Bioassay to Detect MON-37500 and Triasulfuron Residues in Soils 1. *Weed Technology* 15(3): 447-452.
- ISMAL, B. S., OOI, K. E. 2012. Adsorption, desorption and mobility of metsulfuron-methyl in soils of the oil palm agroecosystem in Malaysia. *Journal of Environmental Biology* 33(3): 573.
- KOTOULA-SYKA, E., ELEFTHEROHORINOS, I.G., GAGIANAS, A.A., SFICAS, A.G. 1993. Phytotoxicity and persistence of chlor-sulfuron, metsulfuron-methyl, triasulfuron and tribenuron-methyl in three soils. *Weed Research* 33: 355-367.
- LUZIO, W., CASANOVA, M. 2006. Avances en el conocimiento de los suelos de Chile. Editorial Universidad de Chile - Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Santiago, Chile.
- LUZIO, W. 2010. *Suelos de Chile*. Impreso Maval, Universidad de Chile, Santiago.
- MORA, M.L., DEMANET, R. 1999. Uso de enmiendas calcáreas en suelos acidificados. *Frontera Agrícola* 5: 43-58.
- PINOCHET, D., RAMÍREZ, F., SUÁREZ, D. 2005. Variación de la capacidad tampón en suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agricultura Técnica* 65(1): 55-64.
- RAHMAN, A., JAMES, T.K., CORNWELL, M.J. 1996. Influence of lime on activity and persistence of tribenuron and thifensulfuron in soil. 49th Conference Proceedings of the New Zealand Plant Protection. pp. 202-206.
- REN, W., WANG, M., ZHOU, Q. 2011. Adsorption characteris-

- tics and influencing factors of chlorimuron-ethyl in two typical chinese soils. *Soil Science Society of America Journal* 75(4): 1394-1401.
- SARMAH, A. K., SABADIE, J. 2002. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(22): 6253-6265.
- SEKUTOWSKI, T. 2011. Application of bioassays in studies on phytotoxic herbicide residues in the soil environment. In: *Herbicides and Environment*. Kortekamp, A. (Ed.) In-Tech. Open Access Publisher. pp. 253-272.
- SINGH, S. B., KULSHRESTHA, G. 2006. Soil persistence of triasulfuron herbicide as affected by biotic and abiotic factors. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 41(5): 635-645.
- SINGH, N., SINGH, S. B. 2012. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 47(3): 168-174.
- STORK, P., HANNAH, M. 1996. A bioassay method for formulation testing and residue studies of sulfonylurea and sulfonamide herbicides. *Weed Research* 36: 271-281.
- WALKER, A., COTTERILL, E., WELCH, S. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron - metil in soils from different depths. *Weed Research* 29: 281-383.
- WALKER, A., WELCH, S. 1989. The relative movement and persistence in soils of chlorsulfuron, metsulfuron- metil and triasulfuron. *Weed Research* 29: 375-383.