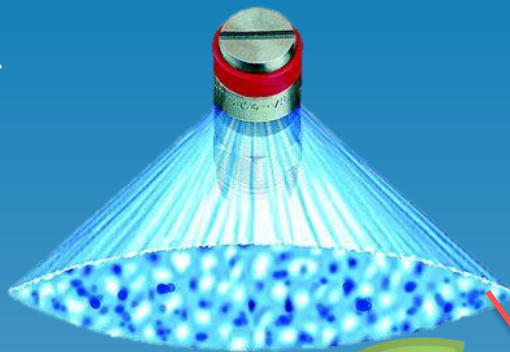




Fotodescomposición

Deriva de gota



Cosecha



Volatilización

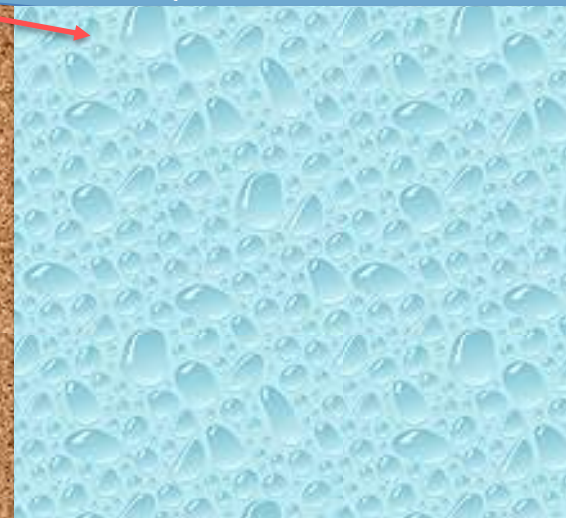
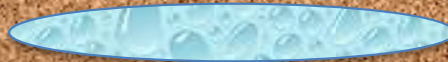
Escurrimiento superficial

Lixiviación

Degradación microbiana

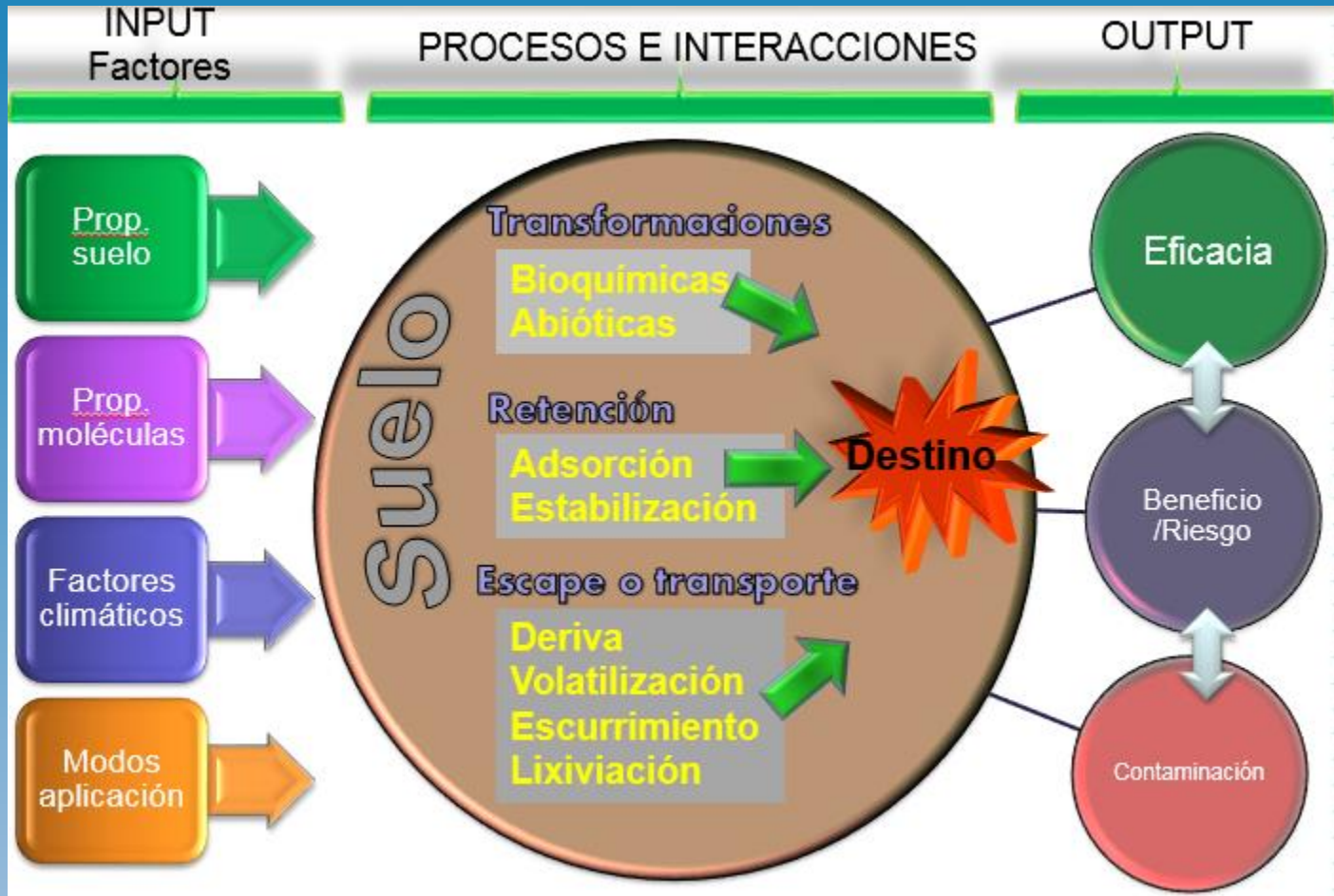
Adsorción

Deg. química



Aplicación de herbicidas: Destino

Procesos dinámicos y pueden ocurrir en simultáneo



Cambios en el mercado argentino de fitosanitarios entre 2013 y 2016

| HERBICIDE | MODE OF ACTION | 2013 vs 2016 (%) |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Glifosato | EPSPs inhibitor | -5 |
| Cletodim | ACCcase inhibitor | 72,74 |
| Paraquat | Interferencia fotosistema I | 40,07 |
| Haloxifop | ACCcase inhibitor | 27,54 |
| 2,4 D | Syntetic Auxins | 24,51 |
| Acetoclor | Cells division inhibitors(VLCFAs) | 20,55 |
| Atrazine | Fotosistema II | 19,93 |
| Dicamba | Syntetic Auxins | 17,20 |
| Diclosulam + Chlorimuron | ALS inhibitor | 41,10 |
| Flumioxazin + Sulfentrazone | PPO inhibitor | 77,30 |

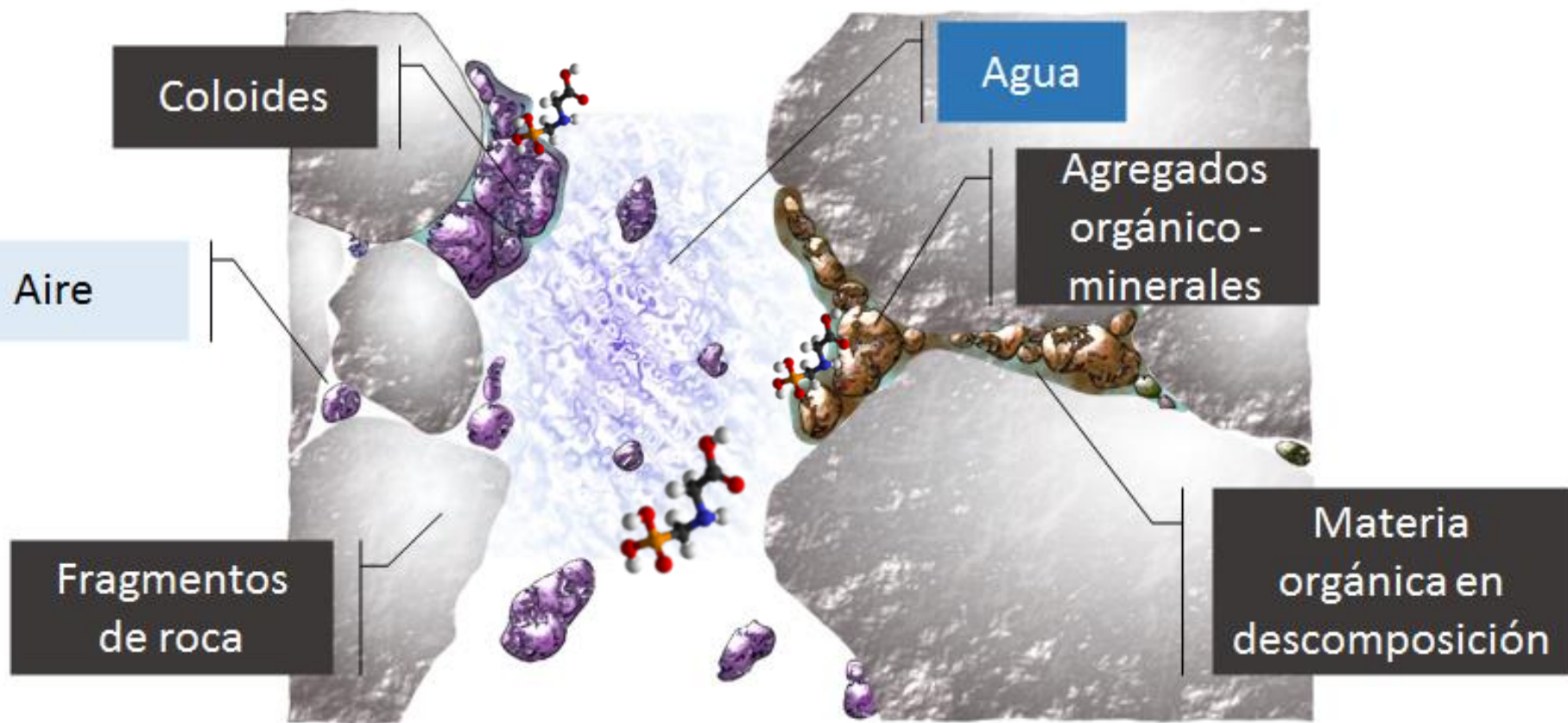
Fuente: Pampas Group para CASAFE. Argentina.



Ministerio de Agroindustria
Presidencia de la Nación



Adsorción



Fuentes de cargas negativas

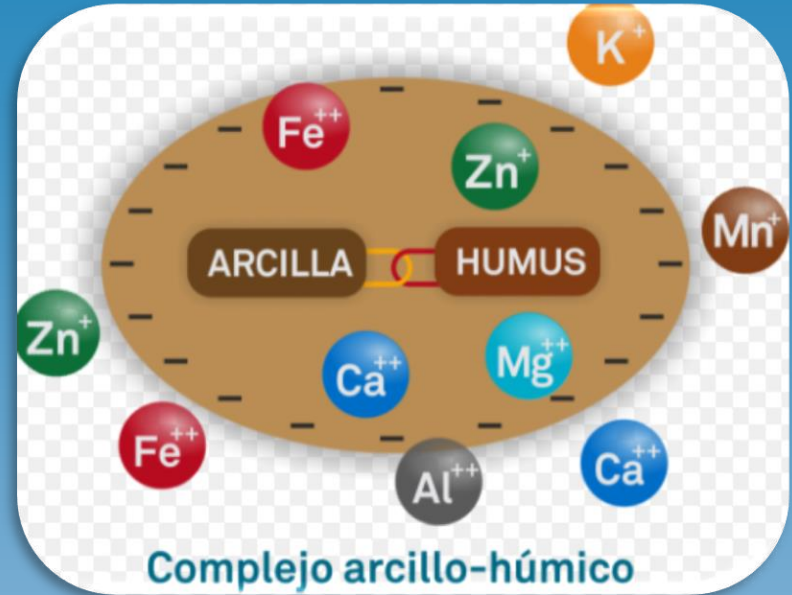


Óxidos e hidróxidos

Hematites
u oligisto
(un tipo de
óxido de hierro)



Óxidos de Fe, hidróxidos de aluminio que desarrollan cargas positivas que traen aniones



CIC: cantidad total de cargas negativas que están disponibles sobre la superficie de las partículas en el suelo

30 o más

Suelos orgánicos
Suelos arcillosos

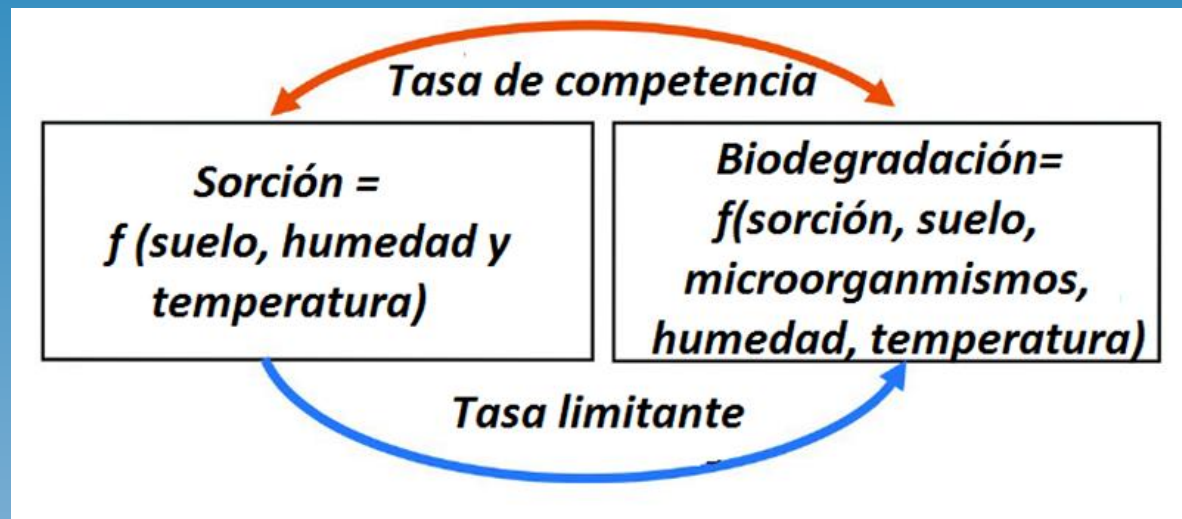
<

CIC

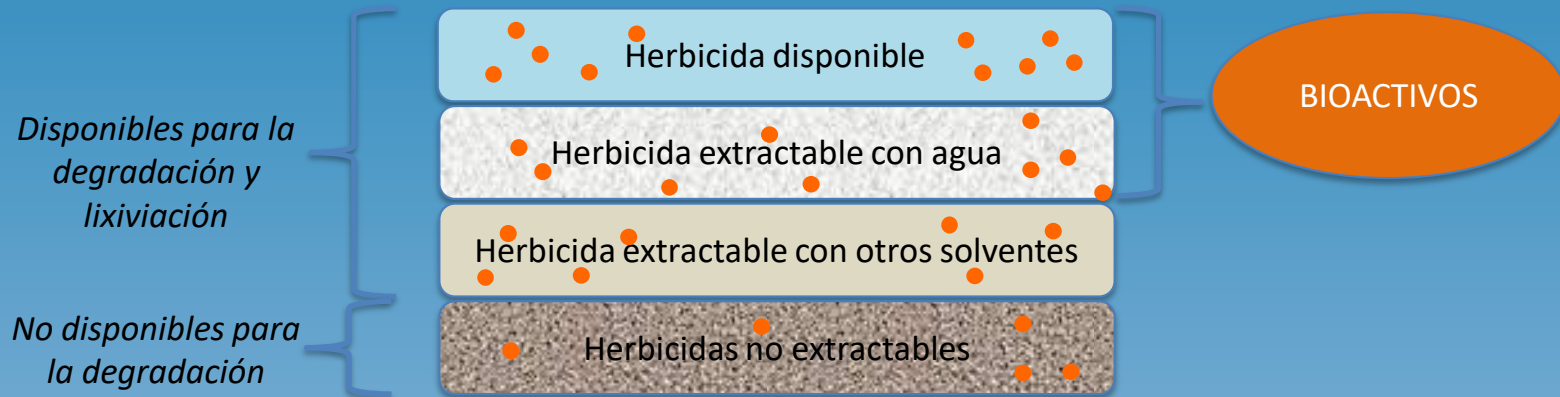
< 5 o menos

Suelos arenosos

Principales procesos y su relación mutua que determina el destino de los herbicidas en el ambiente y factores involucrados (Chen et al. 2014).



¿Por qué se pueden acumular residuos de herbicidas en el suelo?



Residuos Ligados o No extractables: que están estrechamente asociados con el suelo o los sedimentos y que sólo pueden liberarse lentamente o bajo condiciones extremas en las que es probable que la integridad de los residuos sea alterada. Mineralización de la MO por ejemplo.

Brady y col. 2014



Competencia del agua por sitios de adsorción

$$\% \text{ de Herbicida en la Solución del Suelo} = \frac{100}{\frac{1 + Kd}{\theta v}}$$

¿Cuánto tiempo permanecen intactos en el suelo?

Persistencia: Período durante el cual los herbicidas permanecen intactos en el ambiente a concentraciones cuantificables.

Disipación: Desaparición del sistema suelo las concentraciones medibles de residuos de herbicidas.

La disipación de los compuestos es el resultado de la combinación de procesos de degradación química y biológica (ej. hidrólisis, fotólisis, etc.) y migración hacia los diferentes componentes del Sistema (ej. volatilización, lixiviación, consumo por las plantas).

Degradación: Es la transformación de los compuestos como resultado de procesos químicos y biológicos (ej. hidrólisis, fotólisis, metabolismo microbiano).

La degradación ocurre gradualmente y en la mayoría de los casos forma diferentes productos de **degradación o metabolitos**. Una degradación completa implica la formación de CO₂, agua, alguna sal o bien parte de las moléculas pasan a formar parte de las estructuras del humus o biomasa.

Vida media: Tiempo que tarda la concentración inicial en reducirse a la mitad

¿Cuánto tiempo permanecen intactos en el suelo? Vida media (DT50) días

| Herbicida | <10 muy corta | Herbicida | 10-20 corta | Herbicida | 30-90 moderada | Herbicida | >180 muy larga |
|---------------|---------------|---------------|--------------|----------------|----------------|-----------|----------------|
| carfentrazone | 1 | acetoclor | 12 | sulfentrazone | 32 (110-280) | paraquat | 1000 |
| setoxidim | 5 | glifosato | 14 (2.6-141) | clorimurón | 40 | | |
| fenoxaprop | 9 | dicamba | 14 | clorsulfurón | 40 | | |
| Fluroxipir | 7 | fluazifop | 15 | flurocloridona | 40 | | |
| 2,4-D (Acido) | 10 | flumioxazin | 17.6 | triclópir | 46 | | |
| | | metolaclor | 20-40 | atrazina | 60 | | |
| | | sulfomenturón | 20 | prometrina | 60 | | |
| | | diclofop | 20 | metsulfurón | 60 | | |
| | | | | fomesafén | 86-100 | | |
| | | | | clopyralid | 71 | | |
| | | | | simazina | 90 | | |
| | | | | imazapir | 90 | | |
| | | | | imazetapir | 90 | | |
| | | | | picloram | 90 (20 – 300) | | |
| | | | | pendimentalin | 90 | | |
| | | | | Topramezone | 218 | | |
| | | | | Biciclopirona | 213 | | |

¿Cuáles son los factores que influyen en la degradación de los herbicidas en el suelo?

Inherentes al compuesto

- Estructura química y el peso molecular
- Naturaleza química de las moléculas
- Solubilidad

Inherentes a las condiciones edafo-climáticas

- Temperatura
- Precipitaciones, humedad del suelo
- Tipo de suelo (textura, pH, MO)
- Actividad microbiana

Interacción Compuesto x Suelo

- Adsorción al suelo (K_d , K_f)

**Una LARGA PERSISTENCIA
es interesante respecto al control de malezas
de los herbicidas residuales**

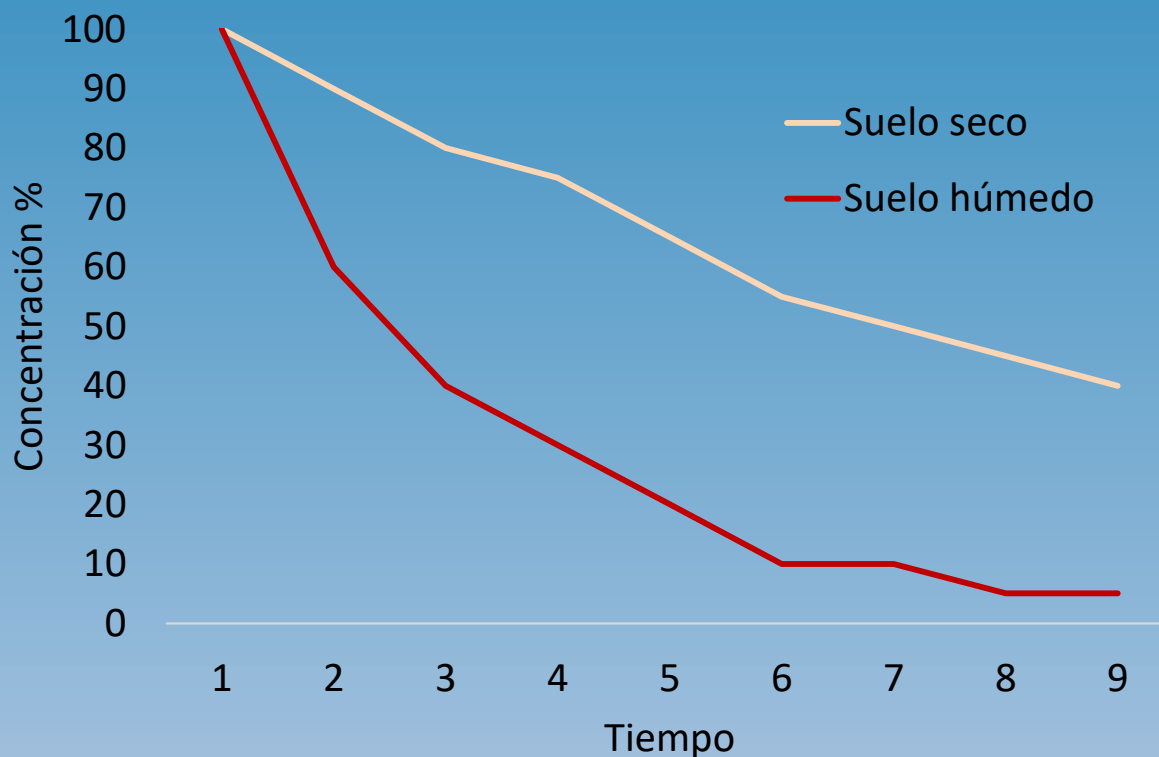
Sin embargo.....

Una LARGA PERSISTENCIA implica:

- **Posibles fitotoxicidad en la rotación de cultivos (Carryover)**
 - **Acumulación de residuos en el suelo (Stacking)**
- **Fuente de residuos de herbicidas con destinos inciertos (agua subterránea, cuerpos de agua superficial, etc.)**

Carryover: Residuos de herbicidas en el suelo en concentraciones fitotóxicas para los cultivos siguientes

Condiciones de humedad edáfica y su efecto sobre la degradación



Carryover

Residuos de herbicidas en el suelo en concentraciones fitotóxicas para los cultivos siguientes.



Metsulfurón en soja



Diclosulam: Colza, Cebada, Girasol, Sorgo



Diclosulam

Yoder et al. 2000. *Aerobic Metabolism of Diclosulam on U.S. and South American Soils. J. Agric. Food Chem.* 48, 4335–4340

Table 1. Selected Characteristics of Soils Used for Diclosulam Aerobic Soil Metabolism

| ID | location | texture | pH | % OC | soil moisture ^a |
|-----------------------|--------------|-----------------|-----|------|----------------------------|
| Norfolk ^b | Florence, SC | sandy loam | 5.2 | 0.97 | 6.94 |
| Commerce ^b | Wayside, MS | silty clay loam | 7.8 | 0.99 | 21.31 |
| Tama ^b | Henry, IL | silt loam | 5.9 | 1.91 | 21.21 |
| Norfolk II | Wilson, NC | sandy loam | 6.0 | 1.19 | 11.04 |
| Junin | Argentina | sandy loam | 6.0 | 2.50 | 22.68 |
| Pergamino | Argentina | silt loam | 5.6 | 3.59 | 27.35 |
| Tucuman | Argentina | silt loam | 6.4 | 2.77 | 25.74 |
| Cascavel | Brazil | clay | 5.3 | 3.05 | 22.83 |
| Londrina | Brazil | sandy clay loam | 6.0 | 2.43 | 22.99 |

Table 2. Final Distribution of Activity for Diclosulam Degradation on Aerobic Soil

| soil | last point (days) | % diclosulam | % CO ₂ | % bound |
|---------------|-------------------|--------------|-------------------|---------|
| Junin | 119 | 13.0 | 22.0 | 12.0 |
| Tucuman | 119 | 11.0 | 26.0 | 12.0 |
| Cascavel | 140 | 30.8 | 1.9 | 34.4 |
| Londrina | 140 | 13.5 | 8.9 | 50.3 |
| Norfolk (AN) | 140 | 11.8 | 15.5 | 38.4 |
| Commerce (AN) | 140 | 5.7 | 31.1 | 51.2 |
| Tama (AN) | 140 | 21.1 | 7.1 | 43.0 |
| Pergamino | 168 | 24.0 | 10.0 | 13.0 |
| Norfolk (TP) | 182 | 8.5 | 6.6 | 23.7 |
| Commerce (TP) | 182 | 3.9 | 26.7 | 42.0 |
| Tama (TP) | 182 | 15.7 | 8.2 | 42.5 |
| Norfolk II | 365 | 2.7 | 46.9 | 31.7 |

Table 3. Percent of Applied Diclosulam Remaining as a Function of Time

| day | Norfolk | Commerce | Tama | Norfolk II | Junin | Pergamino | Tucuman | Cascavel | Londrina |
|-----|---------|----------|------|-----------------|-------|-----------|---------|----------|----------|
| 0 | 95 | 90 | 103 | 98 | 103 | 97 | 103 | 91 | 89 |
| 1 | 86 | 92 | 93 | -- ^a | — | — | — | — | — |
| 3 | 87 | 86 | 90 | — | — | — | — | — | 74 |
| 7 | 73 | 76 | 74 | -- | 79 | 67 | 67 | 90 | 70 |
| 14 | 56 | 62 | 66 | 53 | 61 | 65 | 61 | 70 | 51 |
| 21 | — | — | — | — | 69 | 66 | 57 | — | — |
| 28 | 41 | 44 | 56 | 35 | 55 | 39 | 41 | 64 | 40 |
| 42 | 31 | 29 | 44 | — | — | — | — | — | — |
| 56 | 28 | 23 | 39 | — | 34 | 41 | 33 | 52 | 27 |
| 70 | 22 | 16 | 30 | — | — | — | — | — | — |
| 84 | 18 | 12 | 28 | 11 | — | — | — | — | — |
| 91 | — | — | — | — | 20 | 33 | 20 | — | — |
| 112 | 14 | 8 | 22 | — | — | — | — | — | — |
| 119 | — | — | — | — | 13 | 19 | 11 | — | — |
| 140 | 12 | 6 | 21 | — | — | — | — | 31 | 14 |
| 168 | — | — | — | — | — | 24 | — | — | — |
| 182 | 9 | 4 | 16 | 6 | — | — | — | — | — |
| 280 | — | — | — | 4 | — | — | — | — | — |
| 365 | — | — | — | 3 | — | — | — | — | — |

^a No sample was analyzed at this time point.

Table 4. Rates of Sorption and Degradation of Diclosulam on Nine Soils

| soil | k_1^a (days ⁻¹) | k_2^b (days ⁻¹) | k_3^c (days ⁻¹) | r^2 | P value ^d | DT ₅₀ (days) | DT ₉₀ (days) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Norfolk | 0.0116 | 0.0111 | 0.0609 | 0.997 | <0.001 | 18 | 152 |
| Commerce | 0.0025 | 0.0091 | 0.0367 | 0.992 | <0.001 | 22 | 93 |
| Tama | 0.0041 | 0.0043 | 0.0283 | 0.987 | <0.001 | 34 | 302 |
| Norfolk II | 0.0063 | 0.0093 | 0.0669 | 0.996 | <0.001 | 16 | 136 |
| Junin | 0.0600 | 0.0312 | 0.0737 | 0.714 | 0.005 | 32 | 136 |
| Pergamino | 0.0049 | 0.0096 | 0.1029 | 0.877 | <0.001 | 35 | 210 |
| Tucuman | 0.0266 | 0.0225 | 0.0608 | 0.855 | <0.001 | 24 | 132 |
| Cascavel | 0.0165 | 0.0085 | 0.0267 | 0.997 | <0.001 | 54 | 373 |
| Londrina | 0.0340 | 0.0140 | 0.0677 | 0.787 | 0.036 | 16 | 174 |
| | | | | | | av = 28 | 190 |
| | | | | | | SD ^e = 12 | 91 |

^a k_1 is the sorption rate constant, ^b k_2 is the desorption rate constant, ^c k_3 is the degradation rate constant, ^d P value is the probability

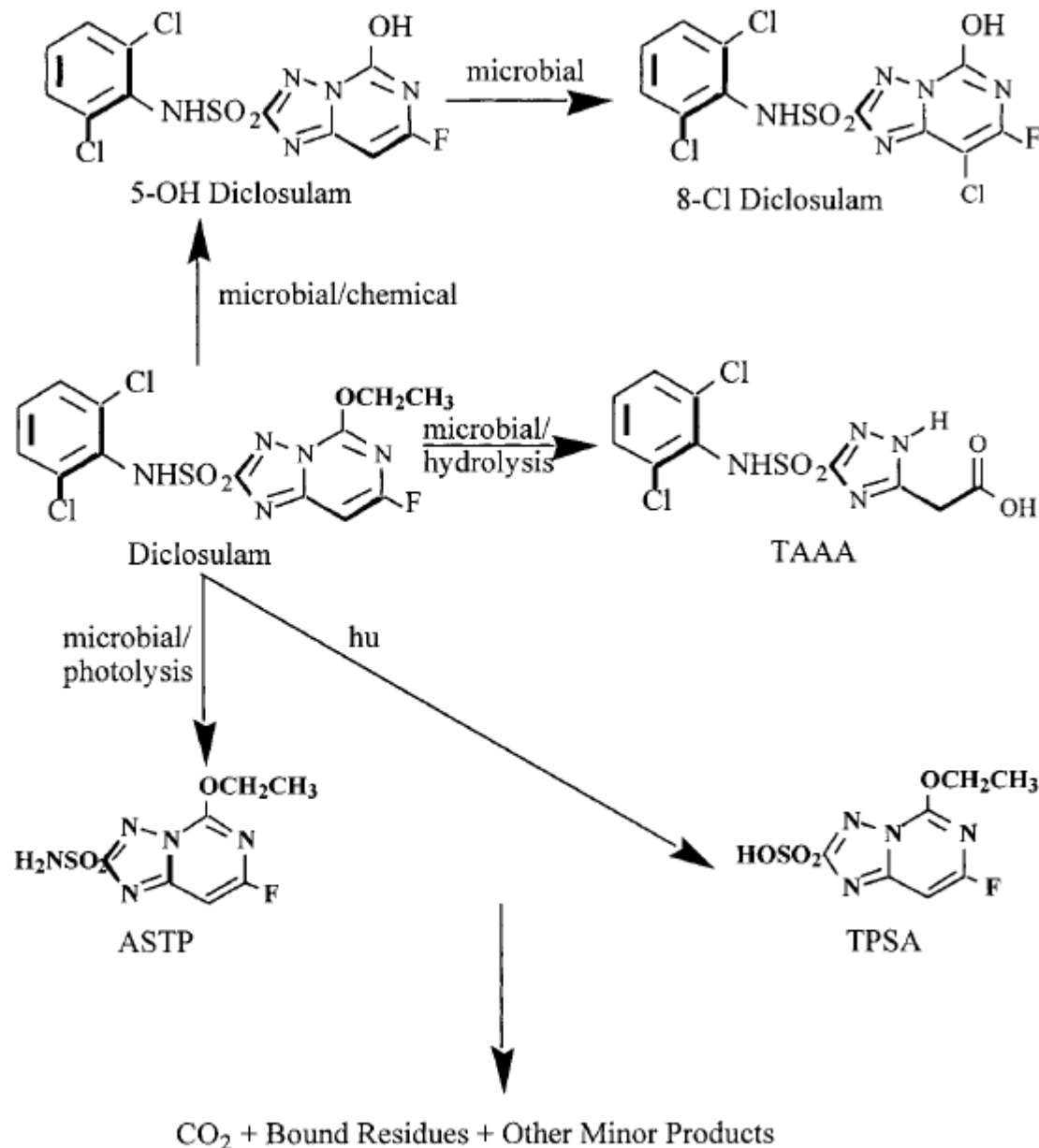


Figure 1. Structures of diclosulam and its metabolites and proposed pathway for the degradation.

Imidazolinonas

La cebada resultó ser la más sensible a las imidazolinonas, particularmente al imazapir, que a los otros cereales de invierno. Imazapir a una tasa doble (160 gha-1) redujo el rendimiento de cebada en un 45% cuando las semillas se sembraron 165 d después de la aplicación del herbicida y con 240 mm de lluvia después de la aplicación del herbicida.

Se recomiendan en general precipitaciones mayores de 300 mm a las dosis recomendadas para la siembra de cereales de invierno (Scursoni et al 2017)

¿Por qué la “**unidosis**” para todo el país?

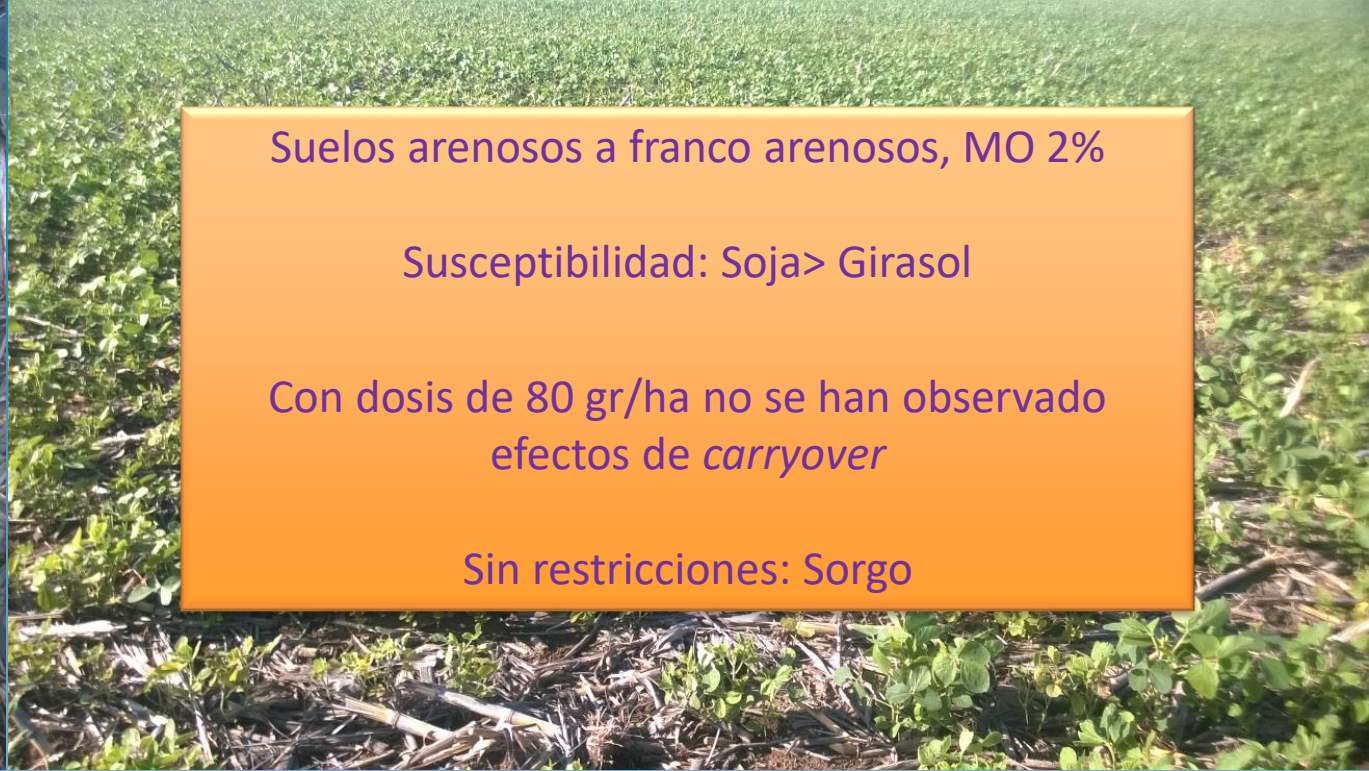
Las condiciones edafo-climáticas son factores claves en el resultado de los herbicidas?

- Temperatura
- Precipitaciones, humedad del suelo
- Tipo de suelo (textura, pH, MO)
- Actividad microbiana

Eficacia+Eficiencia



Topramezone en soja



Suelos arenosos a franco arenosos, MO 2%

Susceptibilidad: Soja > Girasol

Con dosis de 80 gr/ha no se han observado efectos de *carryover*

Sin restricciones: Sorgo

| Herbicida | Vida media DT ₅₀ (días) Lab a 20 °C | Coefficiente de adsorción K _{oc} | Solubilidad en agua K _{sp} (mg/l) | pK _a | PV (mm Hg) x 10 ⁻⁶ |
|-------------|---|---|--|-----------------|-------------------------------------|
| Topramezone | 218 | 171 | 100000 | 4.06 | 3.8x10 ⁻⁶ |

Topramezone - soja



Topramezone - Girasol





4. Usar las dosis recomendadas

Biciclopirone.

Soja la especie **más sensible**.

Con doble dosis mostró fitotoxicidad inicial, pero no hubo reducción de rendimiento

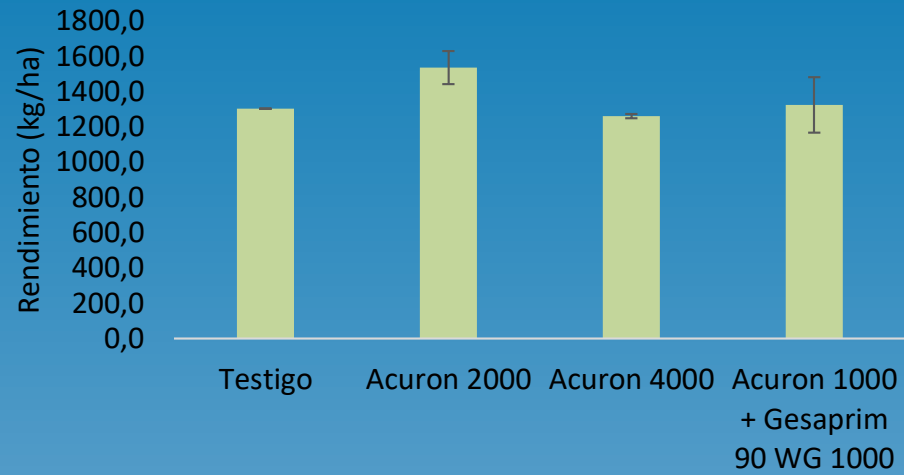
Girasol en dosis simple sin restricciones.

Sorgo sin restricciones.

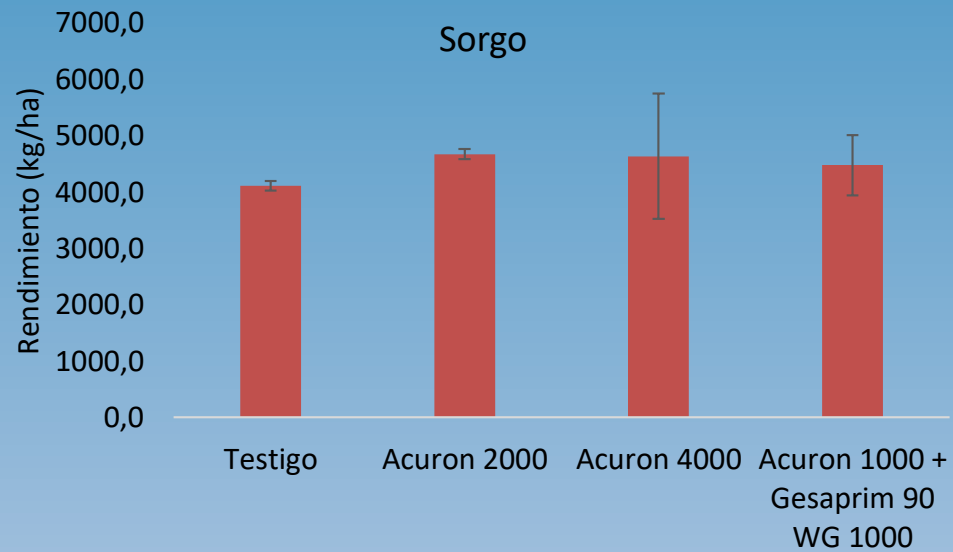
| Herbicida | Vida media DT ₅₀ (días) Lab a 20 °C | Coefficiente de adsorción K _{oc} |
|---------------|---|---|
| Biciclopirone | 213 | 29 (K _f = 0.59) |



Girasol



Sorgo





Biciclopirone - Sorgo



Biciclopirone - Sorgo



Biciclopirona - Soja



Fomesafén

Eddus: Fomesafén 12% + S-Metolaclo 52%

Pre-E 2 – 3 L/ha (24 a 36 gr ia/ha)

Post-E 1.5 – 2.5 L/ha (18 a 30 gr ia/ha)

Reducción dosis
en USA

Flex: 25%

1 – 1.5 L/ha (25 a 37.5 gr ia /ha)

Su solubilidad tiene una relación inversa con el pH.

Degradación microbiana

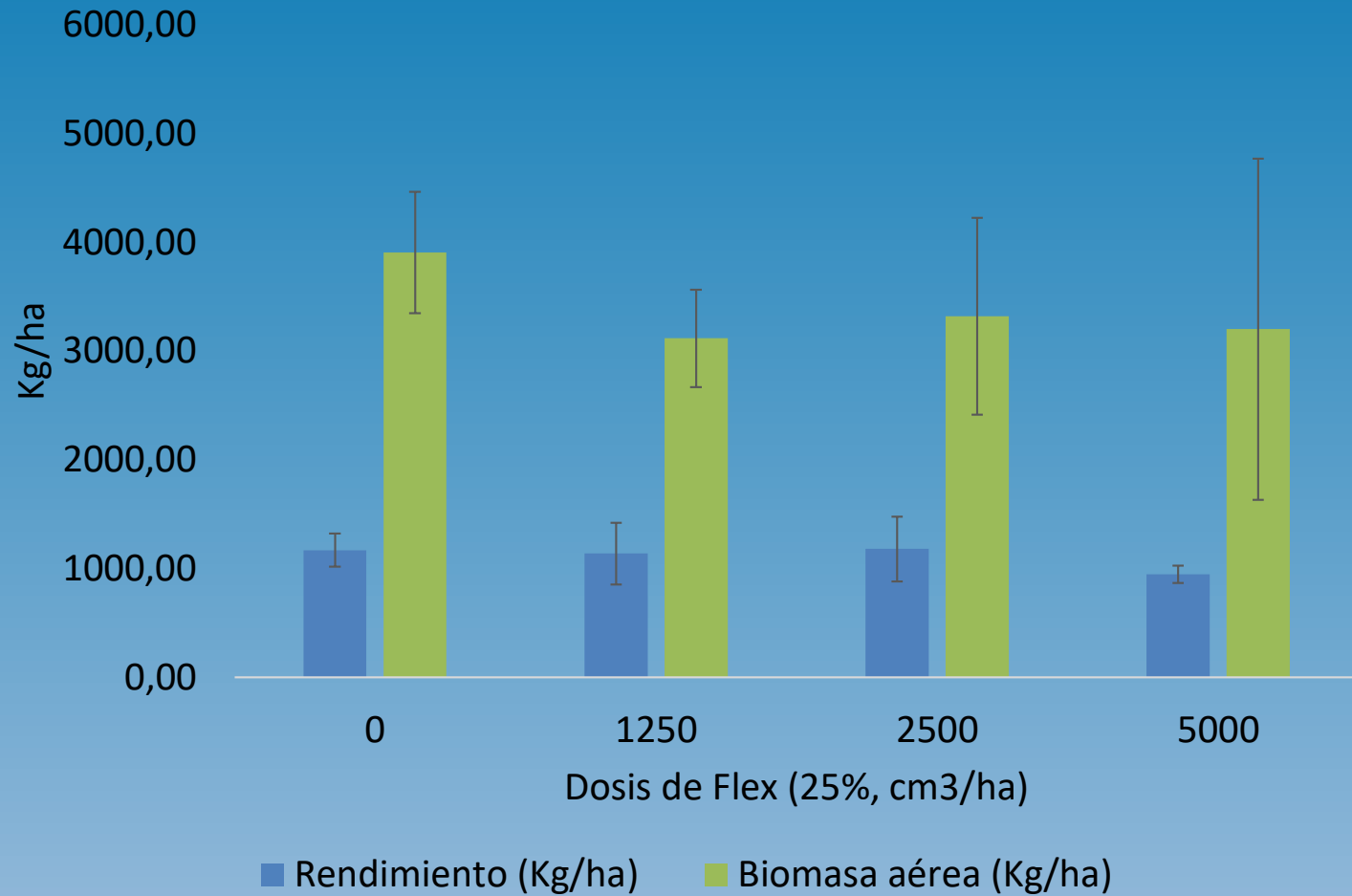
Condiciones anaeróbicas propicias la degradación

| Herbicida | Vida media DT_{50} (días) Lab a 20 °C | Coefficiente de adsorción K_{oc} | Solubilidad en agua K_{sp} (mg/l) | pK_a | PV (mm Hg) $\times 10^{-6}$ |
|-----------|--|--|---|--------|-----------------------------------|
| Fomesafén | 86-100 | K_{foc} 228 | 50 | 2.83 | 21 |

Fomesafén: Restricción a sorgo.
A maíz???? Hay antecedentes
de carryover a maíz dulce.
Menor susceptibilidad Girasol
Más tolerante Trigo



Trigo



Fomesafen - Girasol



Fomesafén - Maíz



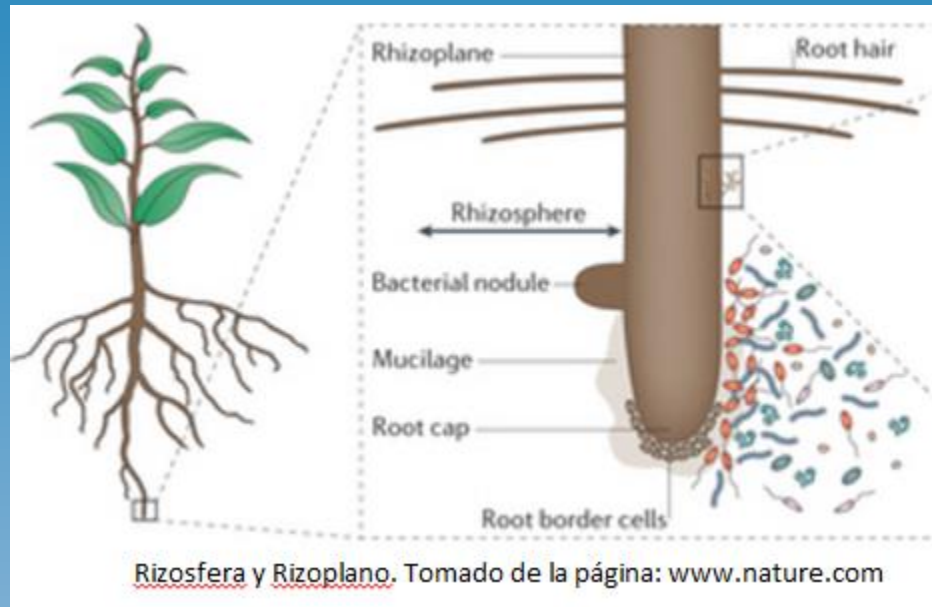
Fomesafén - Maíz



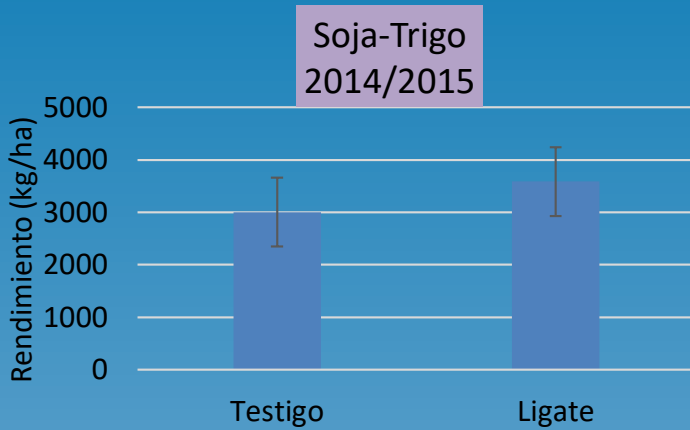
Carryover

La mayoría de los herbicidas se degradan por actividad microbiana

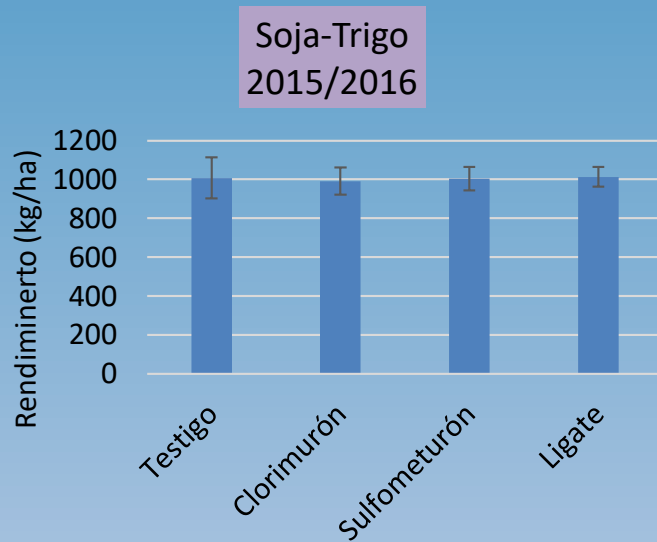
7. Actividad microbiana



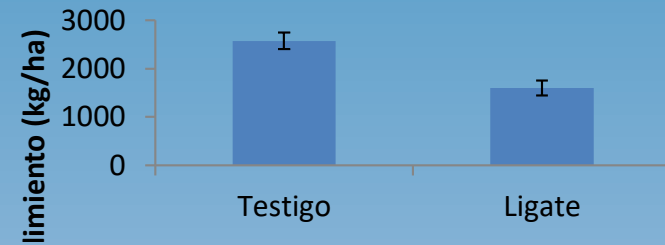
4. La rotación de cultivos (estival e invernal) y la implementación del uso de cultivos de cobertura para la supresión del malezas promueven un suelo con alta actividad microbiana tendiente a **DETOXIFICAR** el suelo. También hay **ABSORCIÓN** de herbicida por parte de las plantas.



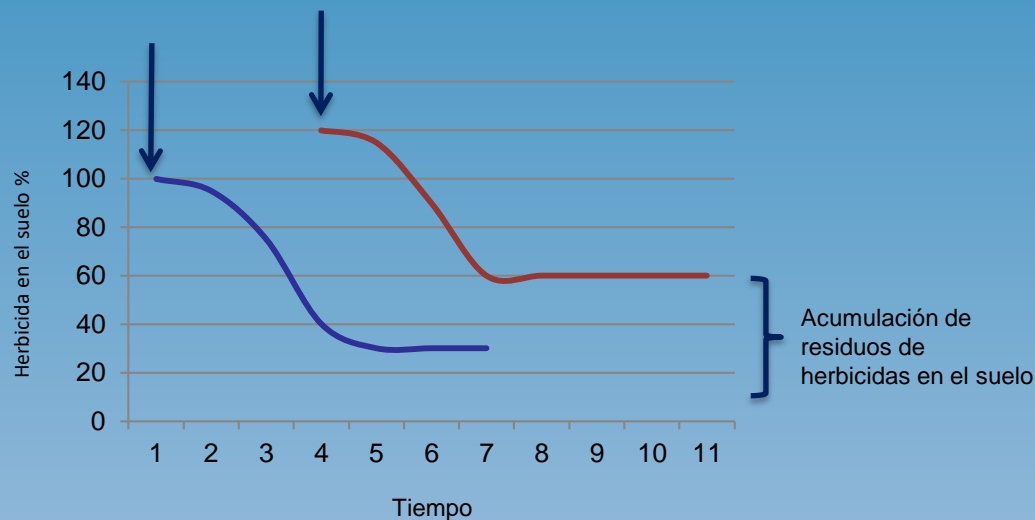
**IMPORTANCIA de la PRESENCIA DE CULTIVOS
ABSORCION y RIZOSFERA ACTIVA**



**Se aplicó BQ para soja y no se
sembró SOJA
Trigo 2013/2014**



Stacking: Repetidas aplicaciones de diferentes herbicidas residuales del mismo modo de acción resultan en efectos fitotóxicos aditivos o sinérgicos en la rotación de cultivos.



Stacking



Recapitulando.....

- Susceptibilidad de la especie en la rotación
- Atentos a los herbicidas de moderada a larga persistencia
- Extremar cuidados en suelos con bajos contenidos de MO y arenosos (baja adsorción)
- Máxima atención en años secos. La concentración de herbicida permanece “estable” en el tiempo. El principal mecanismo de degradación es el microbiano el cual se reduce en condiciones de sequía. En años secos es necesario revisar la información referida al comportamiento de las moléculas y las restricciones de siembra.
- En zonas y años fríos la degradación es más lenta
- pH. Está relacionado con el comportamiento iónico del herbicida en el suelo (si está más o menos adsorbido) y cómo influye sobre la degradación. Muy importante en lotes de topografía desuniforme
- Utilizar las dosis recomendadas para la zona
- Se pueden hacer bioensayos en caso de duda

Mitigación de los problemas derivados de la persistencia de los herbicidas

- Utilizar las dosis recomendadas para la zona
- Evitar aplicaciones sucesivas de herbicidas de larga persistencia
- Evitar aplicaciones de sucesivas de herbicidas residuales del mismo modo de acción
- Conocer la susceptibilidad del cultivo en la rotación a los residuos de herbicidas utilizados previamente
- Implementar el uso de cultivos de cobertura para la supresión del malezas. Se promueve un suelo con alta actividad microbiana tendiente a DETOXIFICAR el suelo.
- Se pueden realizar Bioensayos en maceta para identificar residuos de herbicidas en suelo.

CALENDARIO DE ACTUALIZACIÓN PROFESIONAL DESTINADO A ING. AGRÓNOMOS Y ASESORES FITOSANITARIOS

**PARA
AGENDAR**

EN EL MARCO DE LA LEY DE AGROQUÍMICOS N° 1173 - DECRETO REGLAMENTARIO N° 618/90

| | FECHA | CURSO | DISERTANTE | LUGAR |
|-------|---|---|---|---------------|
| ABRIL | Viernes 6 de abril | Comportamiento de los herbicidas y su destino en el medio ambiente | Dra. Jorgelina Montoya. E.E.A - Anguil, INTA | General Pico. |
| | Jueves 26 de abril Viernes 27 de abril | Fisiología y resistencia a herbicidas | Dr. Marcos Yannicari. Investigador CONICET / E.E.A. - Barrow, INTA | Santa Rosa. |
| MAYO | Miércoles 16 de mayo Jueves 17 de mayo | Optimización de la tecnología de aplicación aérea y terrestre en cultivos extensivos | Dra. Juana Villalba - Facultad de Agronomía, Univ. de la República de Uruguay. Ing. Agr. Juan Manuel Pepa - Asesor privado | Santa Rosa. |
| JUNIO | Jueves 14 de junio Viernes 15 de Junio | Bioecología de malezas en sistemas extensivos. Manejo de resistencias. | Dr. Horacio Abel Acciaresi - Estación E.E.A - Pergamino / UNNOBA. | General Pico. |

Ministerio de la Producción | Subsecretaría de Asuntos Agrarios | Dirección de Agricultura (02954) 452600. Interno 1221 | diragri@lapampa.gov.ar
 Dirección de Extensión Agropecuaria (02954) 452741 | E-mail: dirextensionagro@lapampa.gov.ar
 Colegio de Ing. Agrónomos de La Pampa: (02954) 412430 | cialp@cpenet.com.ar

" COMPORTAMIENTO DE LOS HERBICIDAS Y SU DESTINO EN EL MEDIO AMBIENTE "

EN EL MARCO DE LA LEY DE AGROQUÍMICOS N°1173- DECRETO REGLAMENTARIO 618/90



CURSO DE ACTUALIZACIÓN
PROFESIONAL
2018

TEMARIO:

- Propiedades fisicoquímicas de los herbicidas.
- Mecanismos de adsorción al suelo.
- Degradación y persistencia de los herbicidas en el suelo.
- Movimiento y transporte de los herbicidas.

Disertante: Dra. Jorgelina Montoya.- E.E.A - Anguil INTA

Destinado a:
Ingenieros Agrónomos
y Asesores Fitosanitarios.

Auditorio de la
Facultad de Ciencias Veterinarias
Calle N°5 Oeste 11
GENERAL PICO

Matriculados CIALP: Sin costo /
Matriculados de otros Colegios : \$ 500

**Viernes
6 de Abril**
De 9:00 a 12:00 hs
y de
14:00 a 18:00 hs

ALMUERZO LIBRE



Ministerio de la
Producción



Informes e Inscripción :

Subsecretaría de Asuntos Agrarios:

Dirección de Extensión Agropecuaria: 02954 452741 / Email: dirextensionagro@lapampa.gov.ar

Dirección de Agricultura: 02954 452730 / Email: diragri@lapampa.gov.ar

Colegio de Ingenieros Agrónomos: 02954 412430 / Email: cialp@cpenet.com.ar



La Pampa en Producción



La Pampa en Producción



www.produccion.lapampa.gov.ar