

DEGRADACIÓN DE ATRAZINA EN ROTACIONES AGRICOLAS SOBRE SUELOS MOLISOLES DEL SUDOESTE CHAQUEÑO

JOHANA INES LUZZI^{1*}, VIRGINIA CAROLINA APARICIO²,
ALEJANDRA ROSA LEDDA³, EDUARDO DE GERONIMO²,
VALERIA BORRELLI³, JOSE LUIS COSTA²

Recibido: 24/7/2020

Recibido con revisiones: 9/3/2021

Aceptado: 9/3/2021

RESUMEN

La molécula de atrazina en el suelo se degrada mediante procesos químicos y microbiológicos, dependiendo de las propiedades físico-químicas, biológicas del suelo y de factores meteorológicos como temperatura y humedad. El objetivo fue evaluar el tiempo de degradación y presencia de metabolitos en dos manejos agrícolas contrastantes durante un periodo de tiempo posterior a la aplicación. El trabajo se realizó en un ensayo de campo y pudimos observar que en un periodo menor a 30 días la concentración de atrazina se redujo en un 90% en los primeros 5 cm de profundidad.

Palabras clave: manejo agrícola, disipación, herbicida.

DEGRADATION OF ATRAZINA IN AGRICULTURAL ROTATIONS ON MOLISOLS IN SOUTHWEST CHAQUEÑO

SUMMARY

The atrazine molecule in the soil is degraded by chemical and microbiological processes, depending on the physicochemical, biological properties of the substance and on meteorological factors such as temperature and humidity. The objective was to evaluate the time of degradation and the presence of metabolites in contrasting agricultural managements during a period after application. The work was carried out in a field trial and we could see that in a period less than 30 days the concentration of atrazine was reduced by 90% in the first 5 cm of depth.

Keywords: agricultural management herbicidal dissipation.

¹ Becaria INTA CONICET, EEA INTA Las Breñas, Chaco

² EEA INTA Balcarce

³ EEA INTA LAS BREÑAS CHACO

* Autor de contacto: johanaluzzi@gmail.com



INTRODUCCIÓN

Como resultado de su difusión durante 30 años, la atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina) es una fuente de contaminación y riesgo no despreciable para la salud humana, fundamentado en estudios toxicológicos que la han postulado como disruptor endocrino y teratógeno (Hayes *et al.*, 2003). Además, la atrazina es moderadamente persistente en el medio ambiente (Erickson & Lee, 1989), con una solubilidad moderada en agua (33 mg L^{-1} a 20°C), siendo el contaminante más ubicuo hallado en cuatro cuencas del país (De Geronimo *et al.*, 2014). El efecto residual de atrazina, puede significar en el tiempo un riesgo de contaminación ambiental debido a procesos como la erosión hídrica o eólica, o lluvias intensas que desplazan al herbicida a cursos de agua superficiales o por transporte vertical hacia el agua subterránea.

La degradación de atrazina en el suelo progresa a través de mecanismos químicos y microbianos, cuyos productos de degradación son hidroxyatrazina (ATZ-OH), desetil atrazina (ATZ-DEA), y desisopropil atrazina (ATZ-DIA) respectivamente, dependiendo de condiciones de temperatura y humedad del lugar (Fuentes *et al.*, 2003).

En la provincia del Chaco, cuya superficie agrícola es de aproximadamente 6.279.844 has (Censo Nacional Agropecuario, 2008) durante la campaña 2019-20 se sembraron alrededor de 277.000 has con maíz (MAGyP 2020-2021) y 460.222 has con soja (SISA 2019-2020). Si bien, la atrazina no está registrada como herbicida de barbecho químico para ningún cultivo (aplicaciones fuera de marbete), se han realizado ensayos en experimentales del INTA en la región semiárida en los cuales no hallaron efectos fitotóxicos sobre el cultivo de soja y girasol, con la utilización de dosis bajas y condiciones determinadas de humedad y temperatura (Ustarroz & Rainero, 2011; Nicasio Rodríguez, 2013)

En suelos de la Provincia de Chaco es poca la información generada hasta el momento sobre la persistencia de atrazina y sus productos de degradación. Este trabajo tiene como objetivo evaluar el tiempo de degradación de atrazina aplicada a campo durante la época estival en suelos del sudoeste chaqueño.

MATERIALES Y MÉTODOS

El sitio experimental se compone de un suelo Haplustol Oxico ($27^\circ 05' 20'' \text{S}$ $61^\circ 06' 20'' \text{O}$). La zona de estudio se caracteriza por un clima sub-tropical con estación invernal seca. Las temperaturas máximas promedian los $28,1^\circ \text{C}$ anuales y las mínimas $14,9^\circ \text{C}$. El promedio anual de precipitaciones es de $946,0 \text{ mm}$ con un notable descenso en los promedios mensuales desde mayo a septiembre.

El ensayo de rotaciones fue iniciado en el año 2008 bajo un diseño en bloques completos al azar con cuatro repeticiones, donde el manejo del suelo es bajo siembra directa y los tratamientos fueron: T1) soja continua y T2) secuencia maíz / girasol / sorgo / soja. Se aplicó atrazina (formulado comercial al 50%) en T1 con una dosis de $0,5 \text{ L ha}^{-1}$ (A)



durante el barbecho (12/12/2017), y en T2, los momentos de aplicación fueron en pre-siembra y post-emergencia (6/12/17; 2/1/2018 y 26/2/2018), fraccionando la dosis en este último, correspondiéndose a 3, 2 y 1 L ha⁻¹ (A1, A2 y A3) respectivamente. Se optó por fraccionar la dosis de atrazina entre momentos de pre-siembra y hasta los primeros estadios de crecimiento del cultivo de maíz, a fin de prolongar la permanencia del herbicida en el suelo, como así también disminuir el movimiento vertical hacia aguas subterráneas (Hang, *et al.*, 2007). La siembra (S) del cultivo de soja se realizó el día 31/12/2017 y de maíz el día 8/12/2017.

Bajo un diseño de muestreo en zig-zag, en cada punto del entre-surco de cultivo se tomaron diferentes estratos de suelo (0-5; 5-10; 10-20 y 20-30 cm de profundidad) cada uno compuesto por 10 sub-muestras. Las fechas de muestreo fueron dos días antes de aplicar (DAA) el herbicida y 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 30, 45, 60 días después de aplicación (DDA). Posteriormente las muestras fueron secadas en estufa de circulación forzada a 30°C, molidas y tamizadas por malla de 2 mm. La técnica de extracción analítica de atrazina y sus metabolitos en suelo se realizó empleando la metodología descrita en De Geronimo *et al.*, (2015). Las lecturas cromatográficas se realizaron en un cromatógrafo líquido de ultra alta performance acoplado a un espectrómetro de masas triplecuadrupolo en tándem (UHPLC MS/MS) instalado en el Laboratorio de Plaguicidas de la EEA INTA Balcarce.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó que el impacto de la aplicación del herbicida es inicialmente superficial, debido a ello los primeros 5 cm de profundidad permiten visibilizar mayor variabilidad de la concentración respecto a las restantes profundidades (**Fig. 1 a y b**), (datos no mostrados).

En los tratamientos evaluados pudo detectarse metabolitos de degradación como ATZ-OH, ATZ-DEA y ATZ-DIA permitiendo inferir procesos degradativos químicos y biológicos de la molécula herbicida bajo las condiciones ambientales del sudoeste de Chaco (**Tabla 1**) independientemente de las dosis y frecuencias utilizadas en ambos tratamientos.

Este comportamiento se debería a que ambos tratamientos recibieron al menos una aplicación anual durante nueve años. El uso frecuente del herbicida atrazina mantiene activa la comunidad microbiana degradadora con alta afinidad por el herbicida (La Cecilia & Maggi, 2016). Además, podemos señalar que el tiempo de degradación estaría influenciado por las altas temperaturas (Liu, J. *et al.*, 2021) y precipitaciones características de la estación estival, facilitando la hidrólisis química (Wang *et al.*, 2014).

En el tratamiento T2 se observó la presencia de metabolitos de degradación de origen microbiano (ATZ-DEA y ATZ-DIA) en todas las profundidades, a diferencia de T1, pudiéndose deber a la evolución hacia otros metabolitos o la ausencia de población



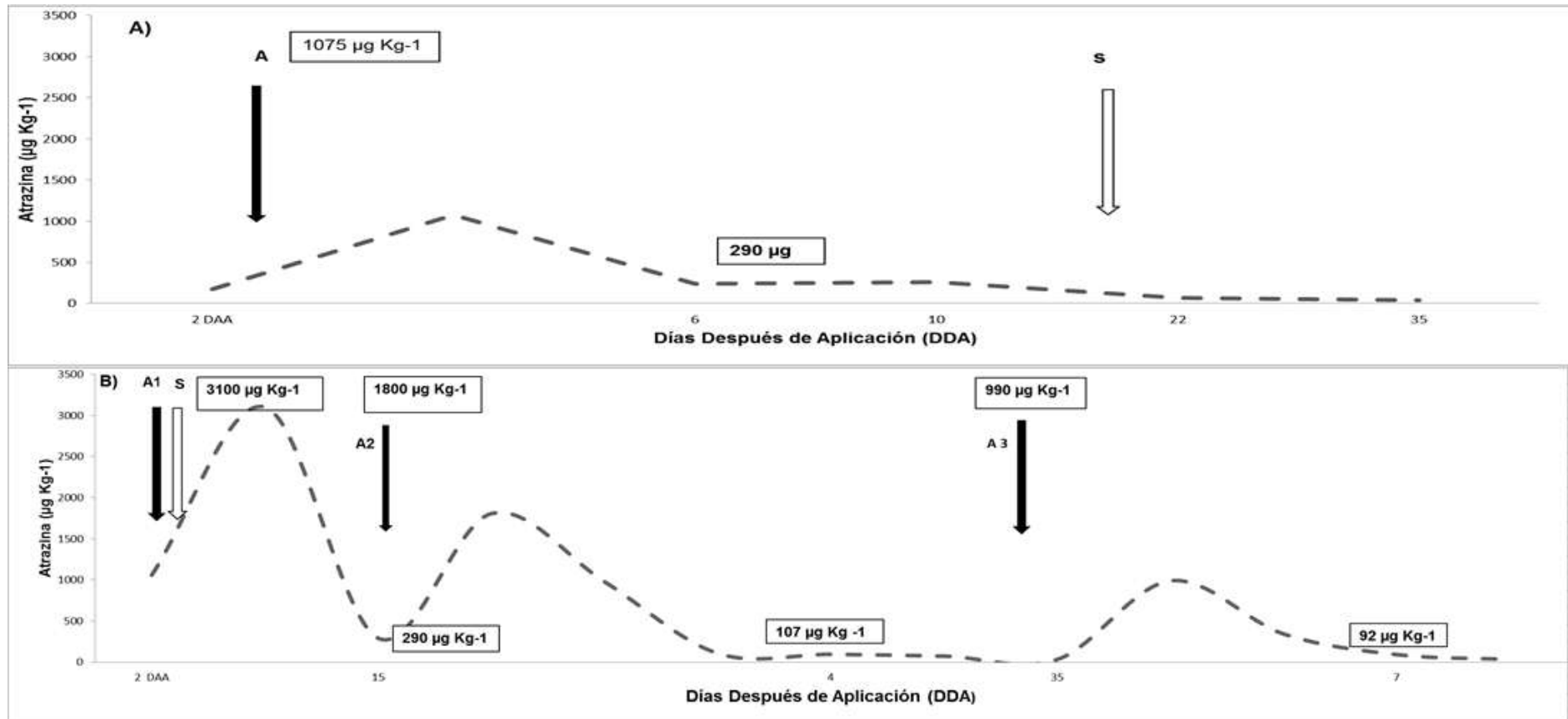


Figura 1: Evolución de la concentración de atrazina en los primeros 5 cm de profundidad del suelo después de aplicación en a) Soja continua: b) Sucesiones de cultivos.

Figure 1: Evolution of the atrazine concentration in the first 5 cm of soil depth after application in a) Continuous soybean: b) Crop successions.

microbiana mineralizadora. La atrazina en el suelo podría declorarse, hidroxilarse, hidrodeshalquilarse, metilarse, deshalquilarse, eliminarse e hidrolizarse para producir ocho metabolitos diferentes. Además, podrían generarse dos conjugados a partir de HA y DIA por hidrólisis y glicosilación adicionales (Liu, J., *et al.*, 2021).

Tabla 1: porcentajes de degradación de atrazina y contribución de metabolitos de degradación bióticos y abióticos en T1 (Soja continua) y T2 (Sucesiones de cultivos).

Table 1: percentages of atrazine degradation and contribution of biotic and abiotic degradation metabolites in T1 (continuous soybean) and T2 (crop successions).

Tratamiento	Profundidad (cm)	Metabolitos (%)		Degradación (%)	
		bióticos	abióticos		
T1	2,5	7,9	5,6	13,5	
	7,5	2,1	3,7	5,8	
	15	-	2,3	2,3	
	25	-	1,8	1,8	
T2	A1	2,5	8,1	6,2	14,3
		7,5	7,2	14,7	22
		15	5,1	4,1	9,2
		25	3,6	4,7	8,3
	A2	2,5	12,5	8,2	20,8
		7,5	5,9	0,5	6,4
		15	2,3	3,9	6,4
		25	7,8	4,7	12,5
	A3	2,5	11,4	3,7	15
		7,5	5,6	4,8	10,5
		15	3	3,5	6,5
		25	5,2	2,6	7,7

En estratos más profundos el contenido de materia orgánica, temperatura y contenido de agua se reducen (Moreno *et al.*, 2007), disminuyendo la capacidad degradativa e incrementando la persistencia

En el análisis estadístico se observó una relación entre las concentraciones de la

molécula parental y la ATZ-OH ($R^2 = 0.68$). La característica de la ATZ-OH es poseer menor movilidad que el herbicida parental que los demás productos de degradación (ATZ-DIA- ATZ-DEA) pudiendo atribuirse a su escasa solubilidad en agua y a una mayor sorción al carbono orgánico del suelo



(Hu *et al.* 2009) que lo hace altamente persistente. Por otro lado, hubo relación entre las concentraciones de los metabolitos de origen microbiano (ATZ-DEA y ATZ-DIA) con un $R^2 = 0.96$.

CONCLUSIONES

Los resultados indican que, luego de cada aplicación: i.- la distribución de atrazina varió con la profundidad, evidenciándose una estratificación del herbicida; ii.- la distribución de atrazina varió con el tiempo, donde en los primeros 30 días desde la aplicación la concentración en la primera profundidad disminuyó progresivamente su contenido en más del 90% .

Estos resultados preliminares demuestran la importancia de generar datos en diferentes condiciones edafo-climáticas. Por lo tanto, en trabajos futuros debemos profundizar en los procesos de sorción y transporte de atrazina así como en la caracterización de la actividad microbiana del suelo, dado que estos son a nuestro entender los primeros datos generados en un suelo Molisol, bajo condiciones de campo y clima sub-tropical con estación invernal seca del sudoeste chaqueño.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo es un estudio preliminar que forma parte de la investigación científica enmarcado al tema de tesis presentado en el doctorado en Recursos Naturales de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE)

Corrientes, posibilitado y financiado por becas doctorales INTA CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- De Gerónimo , E; Botero-Coy; JM. Marín; VC Aparicio; JL. Costa; JV. Sancho & F Hernández. 2015. A simple and rapid analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring pesticide residues in soils from Argentina. *Analytical Methods* 7.22: 9504-9512.
- De Geronimo, E; VC Aparicio; S Bárbaro; R Portocarrero; S Jaime & JL Costa. 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107, 423-431
- Erickson, LE; KH Lee & DD Sumner. 1989. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 19(1), 1-14.
- Fuentes, CL; AL de Yunda; JA Guerrero-Dallos; LE Pérez; I Olarte & B Acevedo. 2003. COMPORTAMIENTO Y DESTINO AMBIENTAL DE LA ATRAZINA EN EL SUELO. *Agronomía Colombiana*, 21(1 Y 2), 29-48.
- Hang, S; M Nassetta; Al Cañas; EA Rampoldi; MV Fernández-Canigia & M Díaz-Zorita. 2007. Changes in the atrazine extractable residues in no-tilled mollisols. *Soil and Tillage Research* 96.1-2: 243-249.
- Hayes, T; K Haston; M Tsui; A Hoang; C Haeffele & A Vonk, 2003. Atrazine-induced hermaphroditism at 0.1 ppb in American leopard frogs (*Rana pipiens*): laboratory and field evidence. *Environmental health perspectives*, 111(4), 568-575.
- Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (MAGyP).
https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/estimaciones/_archivos/estimaciones/200000_2020/201000_Octubre/201015_Informe%20Semanal%20al%2015-10-2020.pdf visitado : 03/02/2021
- Hu, D; K Henderson & J Coats. 2009. Fate of transformation products of synthetic chemicals. In: Boxall, A. B. A. (ed), *Transformation products of synthetic chemicals in the environment*. The



- Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2, Part P. Berlin (pp. 103–120). Germany: Springer-Verlag.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. Indec. 2008. Censo Nacional Agropecuario. Recuperado de <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-3-8-87>
- La Cecilia, D & F Maggi. 2016. Kinetics of atrazine, deisopropylatrazine, and deethylatrazine soil biodecomposers. *Journal of environmental management* 183: 673-686.
- Liu, J; JH Zhou; QN Guo; LY Ma & H Yang. 2021. Evaluación fisicoquímica de los comportamientos ambientales del herbicida atrazina en suelos asociados a su degradación y biodisponibilidad a las malezas. *Chemosphere* , 262 , 127830.
- Moreno, JL; A Aliaga; S Navarro; T Hernández & C García. 2007 Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. *Applied Soil Ecology* 35.1 (): 120-127.
- Rodriguez, Nicasio. 2013. Agroconsultas. https://www.agroconsultasonline.com.ar/ticket.html?op=v&ticket_id=4776
- Sistema de información simplificada agrícola (SISA) https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/inas_e_if_soja19_2020.pdf visitado 03/02/2021
- Ustarroz, D & HP Rainero, Persistencia y fitotoxicidad de atrazina en el cultivo de soja.
- Wang, HZ; HG Zuo; YJ Ding; SS Miao; C Jiang & H Yang. 2014. Degradación biótica y abiótica del plaguicida Dufulin en suelos. *Investigación en ciencias ambientales y contaminación*. 21 (6), 4331-4342.

