

STUDI SASSARESI

Sezione III

1979

Volume XXVII

ANNALI DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA DELL'UNIVERSITÀ
DI SASSARI

DIRETTORE: G. RIVOIRA

COMITATO DI REDAZIONE: M. DATTILO - F. FATICHENTI - C. GESSA - L. IDDA
F. MARRAS - A. MILELLA - P. PICCAROLO - A. PIETRACAPRINA - R. PROTA
R. SATTA - G. TORRE - A. VODRET



ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI

GALLIZZI - SASSARI - 1981

St. Sass. III Agr.

*Istituto di Chimica Agraria
Università degli Studi di Sassari*

(Direttore: Prof. CIRO TESTINI)

**Assorbimento di alcune triazine simmetriche
sulla frazione organica di un suolo bruno della Sardegna ***

PIETRO MELIS - ENRICO CUCCHIARELLI

INTRODUZIONE

Il ruolo svolto dalla sostanza organica nel limitare l'azione fitotossica degli erbicidi cominciò ad apparire chiaro quando furono sottoposti ad analisi statistica « correlazione - regressione » alcuni dati sperimentali disponibili sull'argomento (10) (12). Tali indagini misero in evidenza come l'attività fitotossica decresce con l'aumentare del contenuto di sostanza organica del suolo. Questo minore effetto è conseguenza dell'assorbimento degli erbicidi da parte dei colloidali organici del suolo (1) (2) (3) (5) (6) (7) che hanno un potere assorbente notevolmente superiore a quello dei colloidali minerali (11). L'azione fitotossica degli erbicidi s-triazinici è inoltre strettamente legata ad altri fattori quali natura del suolo, natura dell'erbicida, condizioni climatiche.

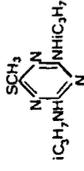
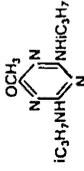
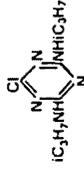
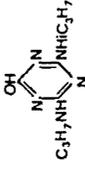
Ward e Holly (13) suggeriscono che l'interazione dipolo-dipolo è responsabile dell'assorbimento di alcune triazine simmetriche su nylon, cellulosa, e triacetato.

Weber ed altri (14) riferiscono che il legame idrogeno è responsabile dell'assorbimento di s-triazine su montmorillonite. Diversi autori suggeriscono che le s-triazine sono legate ai colloidali organici del suolo attraverso legami ionici, causati dalla protonazione delle molecole attraverso l'H del carbossile o della funzione fenolica dei colloidali del suolo.

In questa nota si riportano i primi risultati di un'indagine atta a chiarire il comportamento di alcune triazine simmetriche fatte assorbire sull'orizzonte A₁ di un suolo bruno della Sardegna.

* Ha collaborato alla ricerca la Dott.ssa Carla Zucca, tecnico di questo Istituto.

Tab. 1 - *Struttura e proprietà fisiche delle triazine studiate.*

| Denominazione comune | Denominazione chimica | Formula di struttura | pK | momento dipolare (Debye) | Solubilità in H ₂ O moli X 10 ⁻⁴ | |
|----------------------|--|---|------|--------------------------|--|-------|
| | | | | | pH 3 | pH 7 |
| Prometrina | 1,metilmercapto-4,6bis isopropilamino-s-triazina |  | 4,05 | 3,54 | 8,53 | 1,67 |
| Prometone | 2,metossi-4,6bis (isopropil-amino)-s-triazina |  | 4,30 | 2,94 | 44,40 | 30,01 |
| Propazina | 2,cloro-4,6bis (isopropil-amino)-s-triazina |  | 1,85 | 4,52 | 0,21 | 0,20 |
| Idrossipropazina | 2,idrossi-4,6bis (isopropil-amino)-s-triazina |  | 5,20 | — | 15,40 | 1,96 |

MATERIALI E METODI

Sono state impiegate 4 triazine simmetriche: prometrina, propazina, idrossipropazina e prometone.

Nella tab. 1 sono riportate alcune caratteristiche di questi erbicidi. Le isoterme di assorbimento sono state ottenute mettendo in contatto e successivamente agitando per 20 h alla temperatura costante di 25°C 0,1 g di suolo con 50 ml di soluzione acquosa contenente concentrazioni di erbicida variabili da 0 a $25 \cdot 10^{-6}$ M.

Il suolo veniva precedentemente passato al setaccio di 0,2 mm al fine di eliminare la sabbia elevando in tal modo la percentuale di sostanza organica. Successivamente veniva lavato con acqua calda per 6 volte per rimuovere le sostanze solubili.

Tre serie di campioni venivano portate con HCl rispettivamente ad un pH di 2, 3, 4; un'altra serie era usata al pH della sospensione pari a 5. Allo scadere delle 20 ore di contatto il suolo era rimosso mediante centrifugazione ed il surnatante esaminato spettrofotometricamente in accordo con il metodo di Williard (16).

La differenza tra la concentrazione di erbicida nella soluzione di contatto e quella del surnatante alla fine del contatto veniva assunta come assorbita dal suolo. Tutte le prove sono state eseguite in doppio, la differenza tra i due risultati è inferiore al 5%. Alcune caratteristiche del suolo vengono riportate nella tabella 2.

Tab. 2 - Alcune caratteristiche del suolo in esame dopo setacciamento a 0,2 mm

| pH | sostanza organica % | limo % | argilla % |
|----|---------------------|--------|-----------|
| 5 | 75,0 | 22,2 | 2,8 |

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le isoterme di assorbimento (fig. 1) mostrano un maggior assorbimento di prometrina rispetto agli altri erbicidi a tutte le concentrazioni usate e per tutti i pH presi in esame. Le quantità di erbicida assorbite dal suolo organico risultano maggiori a pH 5 e secondo l'ordine prometrina > idrossi-

propazina > prometone. La propazina al contrario viene assorbita in misura maggiore a pH 2. La fig. 2 mostra gli effetti del pH del suolo sull'assorbimento delle 4 strutture triaziniche. La reazione del suolo ha un notevole effetto sull'assorbimento degli erbicidi debolmente basici da parte della sostanza organica del suolo (5) (11). La reazione del suolo governa la ionizzazione dei gruppi funzionali della sostanza organica così come la relativa quantità di erbicida che passa nella forma cationica. Per le

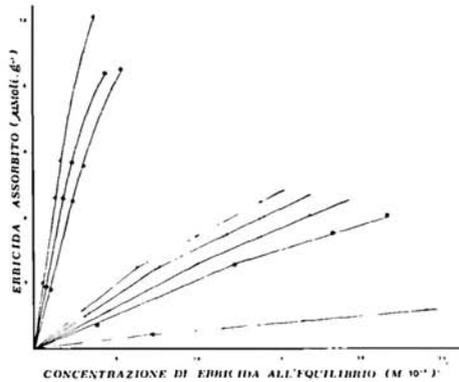


Fig. 1 - Isotherme di assorbimento delle s-triazine sulla frazione organica di un suolo bruno ricavate a due valori di pH.
Prometrina a pH 5 (▲); idrossipropazina a pH 5 (♣); prometone a pH 5 (●); prometrina a pH 2 (Δ); idrossipropazina a pH 2 (†); prometone a pH 2 (O); propazina a pH 5 (■); propazina a pH 2 (□).

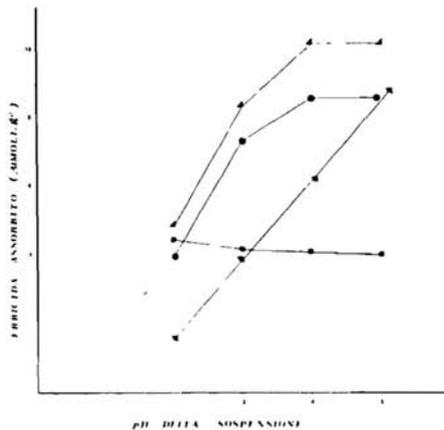


Fig. 2 - Assorbimento delle s-triazine in funzione del pH:
prometrina (▲); idrossipropazina (♣); prometone (●); propazina (■).

s-triazine esaminate il massimo assorbimento avviene a valori di pH molto vicini al pK dei rispettivi composti; ciò è molto più evidente per il prometone dove l'assorbimento massimo si ha a valori di pH coincidenti con il pK. Un comportamento molto simile è stato riportato da altri Autori (15) quando questi composti venivano fatti assorbire su colloid minerali.

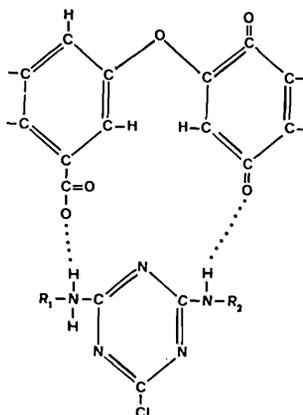
Diversi meccanismi sono stati ipotizzati per giustificare l'assorbimento dell'erbicida sul suolo: scambio ionico, protonazione, ponte idrogeno, forze di van der Waals, legame di coordinazione attraverso uno ione metallico. La protonazione delle molecole triaziniche può avvenire secondo l'equazione (1); successivamente le molecole protonate possono essere scambiate da cationi inorganici dell'argilla come ipotizzato da alcuni Autori. Dato il basso contenuto di argilla ed il basso valore di pH del suolo in esame, il contributo di questo meccanismo all'assorbimento degli erbicidi è scarso. In queste condizioni è più probabile che la molecola dell'erbicida dopo la protonazione reagisca con il gruppo carbossilico del colloide organico secondo l'equazione (2). E' possibile anche un assorbimento attraverso la complessazione della molecola triazinica con il colloide organico indissociato secondo l'equazione (3).



dove:

T = molecola triazinica; RCOOH = colloide organico.

Un altro probabile meccanismo è la formazione di un ponte idrogeno tra l'ammino gruppo della molecola triazinica ed il gruppo OH e/o il gruppo C = O della sostanza organica secondo lo schema:



Questo meccanismo assume una maggiore importanza nell'assorbimento delle s-triazine a bassi valori di pH. Il differente assorbimento che si rileva sulle diverse strutture triaziniche è giustificato dalla diversa possibilità che hanno di formare con la sostanza organica legami idrogeno.

L'effetto del pH sull'assorbimento è molto simile a quello avuto quando gli stessi erbicidi venivano fatti assorbire su montmorillonite (15), in questo caso, però, l'assorbimento non tendeva a zero per valori di pH tendenti a zero; questo comportamento è spiegato dal fatto che nell'argilla la carica dipende solo in piccola misura dal pH mentre nella sostanza organica dipende esclusivamente da esso (4).

Secondo Helling (8) già a pH 1 la sostanza organica del suolo non presenta nessuna capacità di scambio perché è presente esclusivamente nella forma indissociata.

I risultati ottenuti confermano che i quattro erbicidi s-triazinici vengono assorbiti in basse quantità rispetto ad altri tipi di erbicidi, in particolare saranno meno assorbiti sui suoli a reazione neutra o sub-alcalina; i dati sperimentali dimostrano infatti che l'acidità del suolo con valori di pH vicini a quelli del pK dell'erbicida ne favorisce l'assorbimento.

RIASSUNTO

E' stato studiato l'assorbimento di 4 triazine simmetriche su l'orizzonte A₁ di un suolo bruno della Sardegna. Le isoterme di assorbimento presentano un andamento quasi lineare. Prometrina, idrossipropazina e prometone sono assorbiti in largo ammontare a pH 5, mentre sono scarsamente assorbiti a pH 2. La propazina viene assorbita in maggior misura a bassi valori di pH. La reazione della sospensione ha un notevole effetto sull'assorbimento. Il maggior assorbimento per tutti gli erbicidi in esame si manifesta quando il pH del suolo è simile al valore del pK dell'erbicida.

SUMMARY

The adsorption of four s-triazines on the A₁-horizon of a brown soil from Sardinia was studied. The adsorption isotherms showed to be essentially linear. Prometryne, hydroxipropazine and prometone were highly absorbed at pH 5, scarcely at pH 2. Propazine behaved differently, showing the highest adsorption at low pH values.

Adsorption was affected by the acidity of aqueous systems and tends to increase with a decrease in pH, reaching a maximum in the vicinity of the pK of the respective compounds.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BURNSIDE O. C., BEHERENS R., 1961 — Phytotoxicity of simazine. *Weeds* 9, 145.
- 2) DAY B. E., JORDAN L. S., 1964 — Influence of soil properties on the adsorption and phytotoxicity of simazine. *Abstr. Mtg. Weeds Soc. An.* 8.
- 3) GAST A., 1960 — Lavoro non pubblicato riportato da Gysin H. e Knusly E. su « Chemistry and Herbicidal Properties of Triazine Derivates » in R. L. Metcalf ed. « Advances in Pest Control Research » *Interscience* N. Y. 3.
- 4) GESSA C., MELIS P., BELLU G., TESTINI C., 1978 — Inactivation of clay pH-dependent charge in organo-mineral complexes. *J. Soil Sci.* 29, 58.
- 5) GROSEN R., 1966 — Influence of organic matter, texture and available water on the toxicity of simazine in soil. *Weeds* 1, 148.
- 6) HARRIS C. I., SHEETS T. J., 1965 — Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, diuron and simazine. *Weeds* 13, 215.
- 7) HARRIS C. I., 1966 — Adsorption movement and phytotoxicity of monuron and s-triazine herbicides in soil. *Weeds*, 14, 6.
- 8) HELLING C. S., CHESTER C., COREY R. B., 1964 — Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by pH the saturating solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, 517.
- 9) MCGLAMARY M. D., SLIFE F. W., 1966 — The adsorption of atrazine as affected by pH, temperature and concentration. *Weeds*, 14, 237.
- 10) SHEETS T. J., CRAFTS A. S., DREVER H. R., 1962 — Influence of soil properties on the phytotoxicity of the s-triazine herbicides. *J. Agr. Food Chem.*, 10, 458.
- 11) TALBERT R. E., FLETCHALL O. M., 1965 — The adsorption of some s-triazine in soil. *Weeds*, 13, 46.
- 12) UPCHURCH R. P., MASON D. D., 1962 — The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides. *Weeds*, 10, 9.
- 13) WARD T. M., HOLLY K., 1966 — The sorption of s-triazine by model nucleophiles as related to their partitioning between water and cyclohexano. *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 221.
- 14) WEBER J. B., PERRY P. M., UPCHURCH R. P., 1965 — The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2-4D and prometone by clays, charcoal and anion exchange resin. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 29, 678.
- 15) WEBER J. B., 1966 — Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay. *Amer. Min.*, 51, 1657.
- 16) WILLARD H. M., MERRITT L. L. JR., DEAN J. A., 1965 — Instrumental methods of analysis. van Nostrand Co.N.Y.