

## Factores abióticos que influyen en la degradación de herbicidas ciclohexanodiona

Beatriz Sevilla-Morán, Miguelina Mateo-Miranda, José Luis Alonso-Prados y Pilar Sandín-España (DTEVPF- Unidad de Productos Fitosanitarios. INIA. Madrid. sandin@inia.es)

La Unión Europea ha desarrollado un marco legal comunitario con respecto a la autorización y comercialización de productos fitosanitarios (Reglamento 1107/2009) y uso sostenible (Directiva 2009/128/CE) con el fin de proteger la salud humana y animal y el medio ambiente. Ambos documentos hacen especial hincapié en la protección de la calidad de las aguas, siendo objetivo prioritario que los productos fitosanitarios (incluidos sus metabolitos y los productos resultantes de su descomposición o reacción) no aparezcan ni en las aguas subterráneas ni superficiales. Esto es aún más importante para nuevas familias de productos fitosanitarios, como los herbicidas ciclohexanodiona, debido a que el conocimiento que se tiene acerca de su comportamiento y persistencia en el medioambiente es bastante limitado al ser productos de reciente aparición. Para evaluar la persistencia de un producto fitosanitario en el medio es necesario estudiar aquellos procesos de degradación a los que puede estar sometido tras su aplicación, siendo de especial relevancia en medios acuosos factores abióticos tales como pH, especies reactivas presentes en el medio, luz o calor.

El presente artículo muestra una revisión actual de los principales factores abióticos que influyen en la degradación de herbicidas ciclohexanodiona en matrices acuosas.

PALABRAS CLAVE: herbicidas ciclohexanodiona, degradación, factores abióticos, matrices acuosas.

### INTRODUCCIÓN

La familia de herbicidas ciclohexanodiona (CHD) fue introducida en el mercado agrícola entre las décadas de los 80 y 90 del pasado siglo. Junto con aloxidim, primer CHD comercializado (IWATAKI, 1992), los herbicidas que componen esta familia son: butroxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim y tralkoxidim.

Estos compuestos son herbicidas selectivos de acción sistémica. Se aplican en post-emergencia para el control de gramíneas tanto anuales como perennes en cultivos de hoja ancha (remolacha azucarera, soja, colza, ...) a excepción de profoxidim y tralkoxidim, los cuales se emplean en arroz el primero y en cebada, maíz y triticale el segundo (TOMLIN, 2006). La actividad fitotóxica de estos herbicidas se debe, fundamentalmente, al anillo ciclohexano-1,3-diona y al grupo oximinio, aunque puede verse incrementada dependiendo de la diferente funcionalización de los sustituyentes  $R_1$ - $R_5$  (Figura 1).

Estos herbicidas, así como otras nuevas familias de plaguicidas, surgieron como respuesta a la necesidad de compuestos más selectivos y reducir los riesgos toxicológicos y medioambientales (IWATAKI, 1992). Sin embargo, algunas de sus propiedades físico-químicas, tales como su relativa polaridad y baja volatilidad, hace de ellos potenciales contaminantes de los sistemas acuáticos.

En cuanto a su persistencia en el medio acuático, estos herbicidas son bastante inestables siendo susceptibles de sufrir una rápida degradación como consecuencia de la acción de factores tanto bióticos como abióticos.

En el presente trabajo, se presentan los principales procesos abióticos que conducen a la degradación de los herbicidas ciclohexanodiona en matrices acuosas y en el cual nuestro grupo de investigación lleva varios años trabajando.

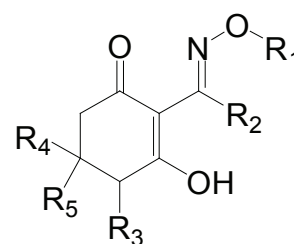


Figura 1. Estructura común de los herbicidas CHD.

## Factores abióticos

Los principales procesos abióticos implicados en la transformación de productos fitosanitarios se deben a la acción de la luz, la temperatura, el agua (como medio de reacción y por cambios en el pH) y a sustancias reactivas presentes en medio acuoso.

Existen diversos modelos cinéticos para cuantificar dicha transformación en sistemas acuosos. A concentraciones relativamente bajas de plaguicidas (del orden  $1 \cdot 10^{-3}$  M), el modelo que mejor suele describir la velocidad de degradación de muchos de los plaguicidas es aquel que se ajusta a una cinética de primer orden:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial de plaguicida a tiempo cero,  $C$  es la concentración de plaguicida transcurrido un tiempo  $t$  y  $k$  es la constante de velocidad de degradación.

Sin embargo, a la hora de comparar velocidades de degradación de plaguicidas, el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) resulta mucho más intuitivo. Este parámetro se define como el tiempo que tarda la concentración inicial de plaguicida en reducirse a la mitad y para cinéticas de primer orden viene dado por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{Ecuación 2}$$

Cabe destacar que los valores para  $t_{1/2}$  de los plaguicidas pueden variar en un amplio rango dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas, la matriz en la que se encuentren y su composición, así como de las condiciones ambientales a las que estén sometidos.

## Hidrólisis

Una de las reacciones de degradación química más frecuente que experimentan los plaguicidas en los sistemas acuáticos son las reacciones de hidrólisis. Los cambios de pH en los sistemas acuáticos pueden influir de forma muy acusada en el comportamiento y destino de los plaguicidas. Cabe destacar que las reacciones de hidrólisis alcanzan una mayor relevancia en aguas subterráneas, donde otros procesos de degradación abiótica como la termólisis o la fotólisis no son significativos.

Otro aspecto a tener en cuenta es el pH del agua en la cual se haga el preparado a aplicar, ya que influye en la penetración de los herbicidas foliares como las CHD y por tanto en su eficacia para controlar

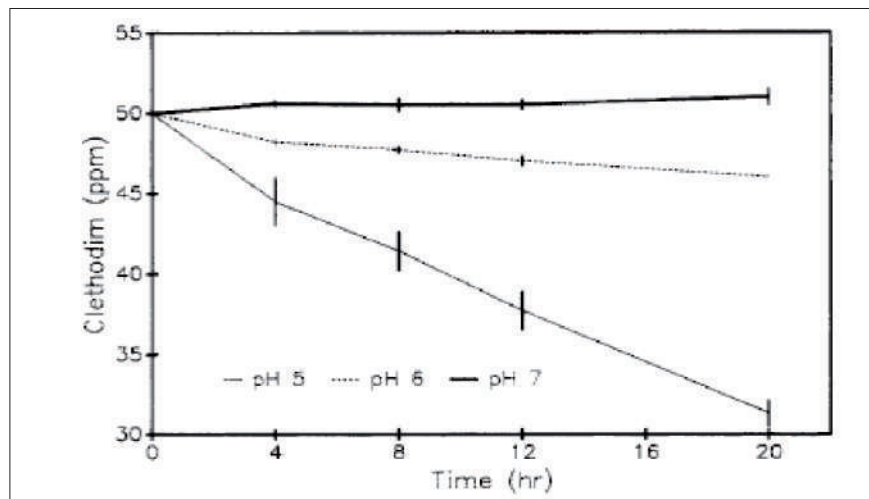


Figura 1. Curvas de degradación de clethodim a diferentes pHs (FALB y *col.*, 1990).

las malas hierbas. En teoría, los herbicidas penetran mejor la cutícula de las hojas en su forma neutra. Así, un incremento en el pH de la disolución acuosa supone un incremento en la forma ionizada de aquellos herbicidas que son ácidos débiles (el caso de CHD) y por tanto disminuirá su entrada hacia el interior de la mala hierba y por lo tanto su efecto fitotóxico.

Los herbicidas CHD son ácidos débiles con valores de  $pK_a$  entorno a 4.0, por lo que en aguas naturales, cuyo pH oscila entre 5 y 9, estarán parcialmente ionizados y su estabilidad y eficacia vendrá condicionada por el pH de las mismas. Diferentes estudios muestran la importancia de las reacciones de hidrólisis en la degradación de estos herbicidas.

En una primera aproximación, Iwataki y Hiro-no (1979) observaron que en disolución acuosa el herbicida aloxidim sufría degradación mediante reacciones de hidrólisis tanto ácida como básica.

Falb y *col.* (1990) estudiaron el efecto del pH en la transformación de clethodim en disolución acuosa. El incremento en la acidez de las disoluciones de herbicida supuso un incremento en la degradación hidrolítica del mismo (Figura 2). Datos análogos son aportados por Tomlin (2006), donde los tiempos de vida media para la hidrólisis acuosa de clethodim disminuyen junto con el descenso en el pH ( $DT_{50}^{(pH 9)} = 310d$ ,  $DT_{50}^{(pH 7)} = 300d$  y  $DT_{50}^{(pH 5)} = 29d$ ).

Campbell y Penner (1985) observaron que las disoluciones de setoxidim en agua destilada eran inestables tanto a temperatura ambiente como a  $-20$  °C. Estos autores atribuyeron como posible causa de la desaparición de setoxidim a reacciones de hidrólisis.

Con respecto a los herbicidas butroxidim y tralkoxydim, se ha observado que ambos son

susceptibles de sufrir hidrólisis (Tomlin, 2006). A pH 5 el herbicida butroxidim sufre hidrólisis ácida con un tiempo de vida media ( $DT_{50}$ ) igual a 10.5 días. La estabilidad de este compuesto aumenta al incrementarse el pH del medio, con tiempos de vida media superiores a 8 meses a pH neutro (pH=7), siendo insignificante la degradación hidrolítica a pH 9. De forma análoga, el herbicida tralkoxydim presenta tiempos de vida más cortos a pHs ácidos que a pHs básicos, siendo el valor de  $DT_{50}$  a pH 5 de tan sólo 6 días, mientras que a pH 9 el 87 % del compuesto permanece sin degradar (Tomlin, 2006).

## Cloración

Las reacciones con agentes químicos de origen antropogénico son una vía importante de degradación abiótica de plaguicidas en agua. Uno de estos agentes químicos comúnmente presente en las aguas es el cloro residual procedente del tratamiento tanto de aguas residuales como de plantas de potabilización.

La degradación de plaguicidas por acción del cloro residual alcanza una mayor relevancia si tenemos en cuenta que en la actualidad la reutilización de aguas residuales previamente tratadas para el regadío tanto de cultivos, como de zonas de recreo es una práctica habitual. Además, hay que tener en cuenta que cierto número de agricultores utiliza también agua potable en la preparación de los productos fitosanitarios para su aplicación.

Existen diversos estudios que ponen de manifiesto la degradación de plaguicidas en presencia de cloro. Sin embargo, los textos científicos relacionados con el comportamiento de herbicidas CHD en aguas tratadas previamente con cloro son más esca-

50 YEARS  
1964-2014

# FIMA

11-15 / 02 / 2014

**38 FERIA INTERNACIONAL DE LA MAQUINARIA AGRÍCOLA**  
INTERNATIONAL FAIR OF AGRICULTURAL MACHINERY

**ZARAGOZA**  
**ESPAÑA / SPAIN**  
[www.fima-agricola.es](http://www.fima-agricola.es)





sos. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha desarrollado diferentes estudios de los herbicidas CHD en presencia de diferentes derivados clorados usados en la desinfección de aguas.

En estudios preliminares para establecer un método de determinación de residuos de tepraloxidim en agua potable, Sandín España *y col.* (2004) comprobaron que la presencia de cloro residual en el agua destilada utilizada en el laboratorio eliminaba cualquier posible residuo de tepraloxidim. Estos mismos autores llevaron a cabo un estudio pormenorizado de la degradación de tepraloxidim en presencia de hipoclorito y cloraminas, así como en agua de grifo y agua destilada (SANDÍN ESPAÑA *y col.*, 2004). La degradación del herbicida tanto en agua de grifo como en agua destilada resultó muy rápida,  $t_{1/2} < 5s$ , debido a que el cloro residual en estas aguas estaba en exceso. En experimentos realizados en presencia de hipoclorito y cloraminas, se observó que la degradación era más lenta con cloraminas ( $t_{1/2} = 4.5h$ ) que con hipoclorito ( $t_{1/2} = 2.3s$ ) debido al mayor poder oxidante de este último (SANDÍN ESPAÑA *y col.*, 2004).

Estos mismos autores (SANDÍN ESPAÑA *y col.*, 2004) también investigaron la degradación de aloxidim y cletodim en agua en presencia de hipoclorito y cloraminas. Al igual que en el caso de tepraloxidim, la velocidad de degradación de ambos herbicidas resultó ser muy rápida en presencia de hipoclorito, con valores de  $t_{1/2}$  inferiores a 1s para el primer herbicida y de 20s para el segundo. En presencia de cloraminas, la disminución en la concentración de estos dos herbicidas era más lenta, observándose tiempos de vida de 8min para cletodim y 15.4h para aloxidim.

## Fotólisis y termólisis

Los procesos de fotodegradación de plaguicidas en sistemas acuáticos naturales engloban todas aquellas reacciones iniciadas por la acción de la radiación solar. Además, cabe destacar que en muchas ocasiones, la degradación térmica está asociada con la absorción de esta radiación solar.

Además de depender de las propiedades físico-químicas intrínsecas del compuesto, la velocidad de fotodegradación de los plaguicidas depende de diversos factores, tales como: la fuente de radiación y su intensidad, el tiempo de exposición a la radiación, el pH del agua o la presencia de otras sustancias en las aguas naturales tales como materia orgánica, iones inorgánicos (nitratos, sulfatos, fosfatos, ...). Así, se pueden distinguir dos tipos de procesos de degradación inducida por radiación:

fotodegradación directa y fotodegradación indirecta. En la primera, es el propio plaguicida el que absorbe directamente la radiación, la cual induce su transformación. En la segunda, son las otras sustancias presentes en los sistemas acuáticos las que primero absorben la radiación, para luego transferir su energía al plaguicida o generar especies intermedias altamente reactivas que reaccionen químicamente con él.

Teniendo en cuenta el régimen de radiación solar en España, los procesos de fotodegradación en sistemas acuáticos pueden suponer una vía importante de transformación para los herbicidas CHD. Diversos autores han manifestado la rápida degradación de varios de estos herbicidas en suelo y hojas de plantas como consecuencia de su exposición a radiación, sin embargo las referencias bibliográficas son más escasas en lo que se refiere a degradación en matrices acuosas.

Falb *y col.* (1990) estudiaron la degradación fotolítica de cletodim en disolución acuosa y evaluaron el efecto del pH y la adición de adyuvantes sobre la transformación de dicho herbicida. Estos autores advirtieron que las reacciones de fotólisis contribuían en mayor medida a la degradación de cletodim que las reacciones de hidrólisis. Tras 20 horas de exposición a radiación UV (250-350 nm), a pH 5 y 6 todo el herbicida inicial había desaparecido por completo y a pH 7 tan sólo se recuperó un 1 % de la cantidad inicial. Resultados análogos fueron obtenidos durante la exposición a radiación UV de dos formulaciones comerciales de cletodim en disolución acuosa. Por otra parte, la degradación bajo radiación UV de las disoluciones acuosas de un formulado de cletodim se vio considerablemente incrementada con la adición de adyuvantes. Por ejemplo, la adición del adyuvante Dash supuso un incremento de un 640 % en la velocidad de transformación del herbicida (FALB *y col.*, 1990).

CAMPBELL y PENER (1985) identificaron la fotólisis directa como una ruta eficaz de degradación de setoxidim en disolución, ya que su concentración se veía reducida en un 97 % tras 3 horas de exposición a la luz. SHOAF y CARLSON (1992) también estudiaron la estabilidad de setoxidim en diversas matrices, incluyendo disoluciones acuosas. En estas condiciones, el herbicida era completamente degradado en unos segundos debido a la exposición a luz incandescente o a luz ultravioleta.

Nuestro grupo de investigación (SEVILLA MORÁN *y col.*, 2010) ha investigado en profundidad el comportamiento fotolítico de aloxidim, cletodim y setoxidim bajo radiación solar simulada y natural en función de la composición de la disolución acuosa.

Observamos que la velocidad de fotólisis para los tres herbicidas era muy rápida y fuertemente dependiente de la fuente luminosa, de la intensidad de la radiación y de la composición de la disolución acuosa. La fotodegradación de estos tres herbicidas en presencia de ácidos húmicos mostró que la velocidad de fotodegradación disminuía hasta un 81 % y por tanto su persistencia era mayor. Sin embargo, la presencia de hierro (como iones férricos) en las disoluciones acuosas de aloxidim, cletodim y setoxidim suponía un incremento importante en la transformación, desapareciendo cualquiera de estos herbicidas en unos pocos minutos (< 31min). También se evaluó la fotólisis de aloxidim, cletodim y setoxidim en condiciones de irradiación real y con diversas aguas naturales (río, pozo y mineral), observando que la persistencia de estos tres herbicidas en dichas aguas era superior a la estimada en el laboratorio con agua ultrapura y condiciones de irradiación solar simulada. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de realizar ensayos de degradación de estos plaguicidas en condiciones reales.

## Productos de degradación

El plaguicida ideal sería aquel que, tras ejercer su acción sobre el organismo diana, se mineralizase completamente a compuestos inorgánicos como productos finales ( $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , ...). Sin embargo, durante los procesos de transformación se generan una serie de productos intermedios cuyas características y comportamiento muchas veces son desconocidos. En este sentido, existen algunos estudios que apuntan que estos productos de degradación pueden ser tan tóxicos, activos y/o persistentes en el medio como sus productos de partida (SEVILLA MORÁN *y col.*, 2010; SHOAF y CARLSON, 1992). Es por ello que cada vez es mayor la preocupación que se tiene por los productos de degradación de plaguicidas y sus posibles efectos sobre especies no diana, especialmente sobre el hombre ya que puede verse expuesto a ellos como consecuencia del consumo de productos vegetales, animales y agua.

En cuanto a los productos de degradación de herbicidas CHD, las referencias bibliográficas relacionadas con su detección e identificación son escasas. Un aspecto a destacar de la familia de herbicidas CHD es que algunos estudios han mostrado que la degradación en medios acuosos es tan rápida que se desconoce si su acción fitotóxica se debe únicamente al compuesto de partida o también es consecuencia de la aparición de los correspondientes productos de degradación.

La isomerización entorno al enlace N-O para dar lugar a los correspondientes isómeros Z es común en la degradación biótica de herbicidas CHD. Sandín España *et al.* (2004) y Sevilla Morán *et al.* (2010) detectaron en las disoluciones patrón de cletodim recién preparadas un compuesto de igual peso molecular que el herbicida de partida, el cual fue identificado como el correspondiente isómeros Z del herbicida. Asimismo, Sevilla Morán *et al.* (2010) constataron que cierto porcentaje de isómeros Z de cletodim se forma como consecuencia de la exposición a la radiación solar, siendo por tanto un producto de fotólisis.

La presencia de oxazoles es frecuente como resultado de una degradación térmica de CHD, aunque también se han detectado como consecuencia de procesos de fotodegradación e hidrólisis. Iwataki y Hirono (1979) observaron que la degradación térmica de aloxidim a 120 °C conducía a la formación de los correspondientes oxazoles mediante un reordenamiento de Beckmann seguido de una ciclación intramolecular. Roberts (1998) describe la formación de oxazol como único producto mayoritario formado durante la hidrólisis ácida de tralkoxidim, mientras que durante la fotólisis básica de este mismo herbicida describe la formación de un isoxazol.

Otra de las reacciones más importantes que sufren los herbicidas CHD es aquella que implica la ruptura del enlace N-O para dar lugar a la correspondiente imina. Iwataki y Hirono (1979) observaron la formación de imina de aloxidim como resultado de la exposición de este herbicida a luz solar y/o UV. Campbell y Penner (1985) detectaron hasta 7 productos diferentes de degradación como consecuencia de las reacciones de hidrólisis y fotólisis de setoxidim en disoluciones acuosas, de los cuales solo identificaron la correspondiente imina.

Un estudio posterior y más detallado sobre la fotodegradación en diferentes disoluciones acuosas de los herbicidas aloxidim, cletodim y setoxidim (SEVILLA MORÁN *et al.*, 2010) reveló que, tras la exposición a radiación solar natural y simulada, el principal producto de fotólisis de estos herbicidas era la correspondiente imina. Estos autores realizaron la identificación de los productos de degradación detectados durante la fotólisis de los herbicidas aloxidim, cletodim y setoxidim mediante espectrometría de masas, para lo cual desarrollaron 3 métodos cromatográficos HPLC-MS-QToF (SEVILLA MORÁN *et al.*, 2010). La Figura 2 muestra la evolución cinética de aloxidim cuando sus disoluciones en agua ultrapura fueron expuestas a radiación solar simulada. Los cromatogramas de la figura permiten observar que, a medida que se incrementa el tiempo

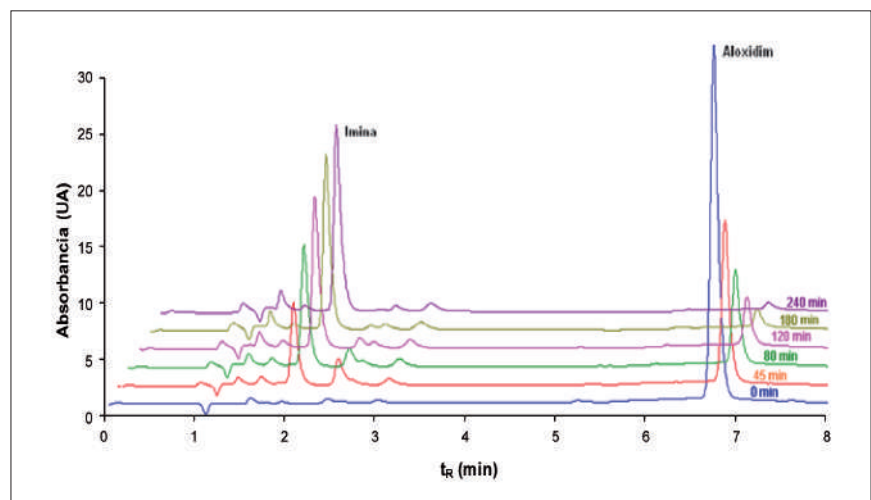


Figura 2. Cromatogramas a diferentes tiempos de irradiación durante la fotodegradación de aloxidim en agua ultrapura bajo radiación solar simulada.

de exposición a la radiación, la concentración de herbicida disminuye y se incrementa la cantidad del principal fotoproducto (imina).

Las reacciones de oxidación son otra de las reacciones de degradación más importantes que son susceptibles de sufrir los herbicidas CHD en disolución acuosa. En general, los principales productos de transformación observados como consecuencia de estas reacciones son derivados hidroxilados y, en el caso de aquellos herbicidas que presentan en su estructura átomos de azufre (cletodim, cicloxidim, profoxidim y setoxidim) sulfóxidos y sulfonas. La formación de productos de oxidación tales como sulfóxidos pueden ser de gran relevancia ya que en muchos casos se ha observado que presentan actividad fitotóxica (SOMASUNDARAM y COATS, 1991). Además, también hay que decir que los productos de degradación tipo sulfóxido presentan una mayor solubilidad en agua, menor adsorción en el suelo y una menor velocidad de degradación que el sulfuro de partida y, como consecuencia, un potencial mayor de contaminar aguas naturales (SOMASUNDARAM y COATS, 1991).

Durante el proceso de cloración de cletodim con hipoclorito y cloramina, Sandín España *et al.* (2004) observaron la formación de diferentes productos de degradación, siendo identificados los correspondientes sulfóxidos como productos mayoritarios. Estos autores también identificaron la sulfona de cletodim como producto minoritario, cuya formación se debía a la subsiguiente oxidación de los sulfóxidos anteriormente citados. La oxidación del átomo de azufre presente en el herbicida cletodim también ha sido observada como consecuencia de

procesos de fotólisis en agua. Sevilla Morán *et al.* (2010) identificaron los correspondientes sulfóxidos del cletodim, pero como productos minoritarios. Estos mismos autores observaron que uno de los fotoproductos mayoritarios del cletodim en agua, la imina, también sufría la oxidación del átomo de azufre para dar por un lado los correspondientes imina sulfóxidos como productos minoritarios, y por otro lado la correspondiente imina cetona como segundo producto mayoritario.

## Determinación analítica

Existen dos grandes dificultades a la hora de desarrollar métodos analíticos para la determinación de herbicidas CHD en agua: la primera es consecuencia de las bajas dosis de aplicación de estos compuestos, lo que supondrá también una muy baja concentración de residuo en los sistemas acuáticos; y la segunda es consecuencia de la escasez de estándares analíticos de productos de degradación.

En general, los métodos cromatográficos son los más empleados para la determinación de herbicidas CHD y sus productos de degradación y en concreto, la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos. A pesar de que se han establecido algunos métodos basados en cromatografía de gases (GC), ésta técnica no resulta la más adecuada para la determinación de CHD y sus productos de degradación, ya que necesitan de una derivatización previa a su análisis cromatográfico y la determinación final se define como contenido total de herbicida inicial. Sin embargo, los métodos de cromatografía de líquidos (LC) se han mostrado

más versátiles para el análisis de esta familia de herbidas, y sus productos de degradación que son polares, poco volátiles y termolábiles, permitiendo su determinación directa.

Por ejemplo, Gomyo *et al.* (1991) desarrollaron un método analítico de GC-MS para la determinación del contenido total de aloxidim en agua subterránea. Debido a la técnica de determinación empleada, necesitaron realizar una derivatización previa con peróxido de hidrógeno para oxidar tanto aloxidim como sus posibles productos de degradación a derivados dicarboxílicos analizables mediante GC.

Marek *et al.* (2000) establecieron un método multiresiduo con límites de detección inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para la determinación mediante LC-MS de aloxidim, cletodim, setoxidim en agua destilada y agua de río. Las recuperaciones de aloxidim, cletodim y setoxidim en agua destilada fueron de un 117%, 96% y 89%, respectivamente. HU *et al.* (1999) establecieron un método multiresiduo mediante LC-APCI/MS en agua destilada, agua superficial y agua potable para 31 productos fitosanitarios entre los cuales se encontraba setoxidim. El porcentaje de recuperación de setoxidim en agua destilada fue de un 63.9%, mientras que en agua superficial y agua potable no se obtuvo recuperación alguna.

En 2004, Sandín España *et al.* (2004) establecieron un método analítico para la determinación de

tepraloxidim y sus dos productos de degradación principales, oxazol e imina, en agua ultrapura, agua potable y mineral, obteniéndose un límite de detección de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Estos mismos autores desarrollaron 4 métodos analíticos mediante HPLC-UV para el seguimiento cinético tanto del herbida de partida como de los principales productos de degradación durante los procesos de cloración con hipoclorito y cloraminas de los herbidas tepraloxidim, tralkoxidim, cletodim y aloxidim. Asimismo, estos autores realizaron la separación e identificación de los productos de degradación correspondientes a estos 4 herbidas mediante 4 métodos de HPLC con detección por espectrometría de masas.

Falb *et al.* (1991) desarrollaron un método de HPLC para llevar a cabo la separación de cletodim y sus productos de degradación, tanto de hidrólisis como de fotólisis. Con este método cromatográfico consiguieron separar hasta 31 compuestos en las disoluciones fotolizadas de cletodim y hasta 19 compuestos en las disoluciones sometidas a hidrólisis ácida. Sin embargo, no identificaron ninguno de los productos de degradación del cletodim. De la misma manera, Shoaf y Carlson (1986) establecieron un método analítico para la determinación de setoxidim y sus productos de fotodegradación en disolución acuosa mediante HPLC-UV. Estos autores consiguieron separar hasta 5 productos de degradación, pero solo realizaron la identificación

de uno de ellos como la correspondiente sulfona de setoxidim.

## Conclusiones

En este trabajo se ha mostrado que el destino y comportamiento de los herbidas ciclohexanodiona en agua se ve fuertemente afectado por diferentes factores abióticos tales como pH del medio, presencia de cloro residual, temperatura y radiación. Además, se ha observado que la composición de la matriz acuosa afecta en gran medida a la velocidad de transformación del herbida, así como a los productos de degradación formados.

En cuanto a los productos de fotodegradación, mayoritariamente se forman isómeros de los herbidas de partida, iminas y, en el caso de los herbidas con un átomo de azufre en su estructura, sulfóxidos y sulfonas. Todos estos productos de degradación resultan más polares que los compuestos de partida, por lo que cabe esperar que tengan un mayor potencial para contaminar los sistemas acuáticos. En este sentido, cabe destacar la necesidad de establecer métodos analíticos para herbidas CHD que incluyan a sus productos de degradación a los niveles de concentración exigidos por la legislación europea.

## BIBLIOGRAFÍA

- CAMPBELL, J.R.; PENNER, D. 1985. *Abiotic transformations of sethoxydim*. Weed Sci. 33, 435-439.
- FALB, L.N.; BRIDGES, D.C.; SMITH, A.E. 1990. *Effects of pH and adjuvants on clethodim photodegradation*. J. Agric. Food Chem. 38, 875-878.
- FALB, L.N.; BRIDGES, D.C.; SMITH, A.E. 1991. *Separation of clethodim herbicide from acid and photodegradation products by liquid chromatography*. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 74, 999-1002.
- GOMYO, T.; KOBAYASHI, S.; SOEDA, Y. 1991. *Analytical method for the total content of alloxidim-sodium herbicide and its degradation products in groundwater by gas chromatography mass spectrometry*. Anal. Sci. 7, 23-27.
- HU, J.-Y.; AIZAWA, T.; MAGARA, Y. 1999. *Analysis of pesticides in water with liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*. Water Res. 33, 417-425.
- IWATAKI, I. 1992. *Cyclohexanedione herbicides: their activities and properties*. in Rational Approaches to Structure, Activity and Ecotoxicology of Agrochemicals. (Draber, W. Y Fujita, T., eds.). CRC Press, Boca Raton (USA). vol. XVI: pp. 397-426.
- IWATAKI, I.; HIRONO, Y. 1979. *The chemical structure and herbicidal activity of alloxidim-sodium and related compounds*. in Advances in Pesticide Science. (Geissbühler, H., Brooks, G.T. Y Kearney, P.C., eds.). Pergamon Press, Oxford (UK). vol. 2: pp. 235-243.
- MAREK, L.J.; KOSKINEN, W.C.; BRESNAHAN, G.A. 2000. *LC/MS analysis of cyclohexanedione oxime herbicides in water*. J. Agric. Food Chem. 48, 2797-2801.
- ROBERTS, T.R. (Eds.) 1998. *Metabolic Pathways of Agrochemicals. Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators*. Royal Society of Chemistry. Cambridge (UK).
- SANDÍN ESPAÑA, P. 2004. *Thesis: Estudio de la Degradación y Análisis de Herbidas Ciclohexanodionas en Agua Clorada*. Dpto. Química agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (Spain).
- SEVILLA MORÁN, B. 2010. *Thesis: Estudio de la Fotodegradación de Herbidas Ciclohexanodiona en Medio Acuoso*. Dpto. Química Agrícola, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (Spain).
- SHOAF, A.R.; CARLSON, W.C. 1986. *Analytical techniques to measure sethoxydim and breakdown products*. Weed Sci. 34, 745-751.
- SHOAF, A.R.; CARLSON, W.C. 1992. *Stability of sethoxydim and its degradation products in solution, in soil, and on surfaces*. Weed Sci. 40, 384-389.
- SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Eds.) 1991. *Pesticide Transformation Products. Fate and Significance in the Environment*. ACS Symposium Series. Washington D.C. (USA).
- TOMLIN, C.D.S. (Eds.) 2006. *The Pesticide Manual: A World Compendium*. 14<sup>th</sup> edition. BCPC Publications. Hampshire (UK).