

ASSORBIMENTO E DEASSORBIMENTO DELL'1,2 DIBROMO-3-CLOROPROPANO (DBCP) IN DIFFERENTI TIPI DI TERRENO (1)

di

M. BASILE, F. LAMBERTI e F. ELIA

Il comportamento di un nematocida nel terreno è influenzato da vari fattori quali: percolamento, diffusione, evaporazione nel e dal terreno, degradazione chimica, fotodecomposizione, metabolismo microbico e assorbimento da parte delle piante. Di questi, i primi tre caratterizzano in misura determinante il movimento del nematocida nel terreno. Il percolamento e la diffusione sono responsabili del movimento attraverso i vari strati del terreno, mentre l'evaporazione determina il passaggio dal terreno nell'atmosfera. Tutti e tre questi fenomeni sono, a loro volta, influenzati dall'assorbimento del prodotto da parte dei componenti del terreno.

Saxema (1972) ha infatti dimostrato che l'assorbimento ha un grande effetto sull'entità del percolamento di una sostanza chimica e che ad un aumento del potere di assorbimento del terreno corrisponde una diminuzione delle quantità di prodotto percolato. Lindstrom *et al.* (1968) hanno stabilito una correlazione positiva tra il contenuto di sostanza organica del terreno e la possibilità di ritenzione del 2,4-D. Secondo Hague (1975), in terreni con piccoli coefficienti di assorbimento, la velocità di evaporazione di un prodotto è molto alta confrontata con quella in terreni in cui si riscontrano più alti coefficienti di assorbimento. Infine, Jamet e Piedallu (1975) affermano che l'efficacia di un antiparassitario incorporato nel terreno dipende dalla sua distribuzione, dal modo in cui esso è stato assor-

(1) Studies on the adsorption and desorption of 1,2 dibromo-3-chloropropane (DBCP) in different soil types.

bito e dalla sua quantità in soluzione acquosa nel terreno. Essi concludono che il Carbofuran, da loro studiato, è un nematocida mobile nel terreno e che la sua mobilità è inversamente proporzionale al contenuto in sostanza organica del terreno stesso. Inoltre, il suo assorbimento da parte del terreno è di natura fisica e segue la legge delle isoterme di assorbimento di Freundlich. Tra la costante K di Freundlich ed il contenuto di sostanza organica esiste una correlazione positiva.

Scopo del presente lavoro è stato determinare i coefficienti di assorbimento dell'1,2 dibromo-3-cloropropano (DBCP) in differenti tipi di terreno, verificare se l'assorbimento è di natura fisica, se segue la legge di assorbimento isotermico di Freundlich e se esiste una correlazione tra le costanti di Freundlich e le caratteristiche chimico-fisiche (% di sostanza organica, pH, ecc.) dei terreni in esame.

MATERIALI E METODI

Degli otto terreni utilizzati per le prove, sei sono stati prelevati in altrettanti ambienti di rilevante importanza agraria nell'Italia meridionale e in Sicilia, tenendo presente la grande variabilità della loro composizione fisico-chimica. Gli altri due, sabbia e torba, sono stati scelti come estremi per avere un termine di paragone.

Tutti i terreni, le cui caratteristiche fisico-chimiche sono riportate in Tab. I, sono stati prelevati nei primi 30 cm superficiali, seccati all'aria e passati attraverso un setaccio con maglie da 2 mm. L'assorbimento del nematocida è stato realizzato utilizzando il metodo dell'agitazione (Jamet e Piedallu, 1975, 1975a). Esso consiste nel mettere in un contenitore chiuso una quantità nota di terreno insieme ad una soluzione acquosa, a titolo noto, di un composto chimico. Dopo accurata agitazione, quando è stato raggiunto l'equilibrio determinato precedentemente con uno studio cinetico, la fase liquida viene separata per filtrazione, ma più sovente per centrifugazione, dalla fase solida. Sottraendo la concentrazione del prodotto all'equilibrio da quella iniziale della soluzione, si ottiene la quantità di prodotto chimico assorbito.

Tra i diversi rapporti terreno-acqua proposti dai vari Autori (Robert e Wilson, 1965; Williams, 1968; Smith e Meggitt, 1970; Saltzman e Yaron, 1972; Jamet e Piedallu, 1975 e 1975a): 1/2, 1/10, 1/5, 2/5,

si è scelto per il terreno il rapporto 1/2 e per la torba 1/5, a causa della sua grande capacità di ritenuta d'acqua.

Le concentrazioni acquose del nematocida: 1, 2, 4, 8 ppm di p.a. sono state scelte di gran lunga inferiori alla solubilità del DBCP in acqua, che è di 1000 ppm a 20°C e sono state realizzate adoperando un prodotto tecnico all'87% di DBCP.

Le prove sono state condotte in cella termostatica a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ in tubi da centrifuga di plastica, da 250 ml con tappo a vite, due per ciascuna dose, per ogni tipo di terreno.

Raggiunto l'equilibrio, i tubi sono stati centrifugati a 10.000 g per 10 minuti alla temperatura di 20°C. Dopo centrifugazione si è proceduto alla estrazione del DBCP da 20 ml di fase liquida, con esano, analizzando poi l'estratto ad un gas-cromatografo con rilevatore a cattura di elettroni (Basile *et al.*, 1979). Nel caso della torba le soluzioni sono state filtrate su imbuto con vetro sinterizzato G2, per evitare la sospensione di particelle nella fase liquida.

Con uno studio preliminare di cinetica è stato stabilito che per il DBCP l'equilibrio è raggiunto in un tempo di contatto del prodotto con il mezzo di 72 ore. All'inizio del tempo di contatto si è effettuata un'agitazione meccanica di 3 ore consecutive.

Tab. I - *Caratteristiche fisico-chimiche dei terreni utilizzati per lo studio dell'assorbimento e deassorbimento del DBCP.*

Terreni saggiati e Località d'origine	Torba pura	Argilloso di bosco	Sabbioso- limoso vulcanico	Sabbioso- argilloso	Sabbioso- argilloso	Limoso- sabbioso	Sabbioso	Sabbia pura
		Altamura (BA)	Etna (CT)	Massafra (TA)	Policoro (MT)	Scanzano (MT)	Castellana (TA)	
Granulometria (Ø delle particelle)								
Argilla % (< 0,002 mm)	0	49,01	5,94	27,04	31,26	19,04	7	0
Limo % (0,002-0,05 mm)	0	25,06	27,35	24,26	15,26	49,12	3,86	0
Sabbia % (0,05-20 mm)	0	25,93	66,71	48,70	54,48	31,84	89,14	100
Sostanza organica	100	17,96	8,8	5,07	4,59	0,95	1,24	1,05
pH	4,2	7,4	7,3	7,9	7,7	7,8	7,8	7,8

Per determinare il deassorbimento dalla fase solida sono poi stati aggiunti 100 ml di acqua distillata. La concentrazione all'equilibrio dopo il deassorbimento è stata analogamente ottenuta in un tempo di contatto di 72 ore e tre ore di agitazione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La cinetica di assorbimento su torba è stata determinata a due concentrazioni: 1 e 10 ppm di DBCP. Per entrambe l'equilibrio è stato raggiunto rapidamente (Fig. 1), infatti la quantità di prodotto chimico assorbito dal mezzo non aumenta dopo un periodo di contatto di 1 ora.

Un analogo studio fatto su uno dei terreni in esame, quello di origine vulcanica (Etna), ha mostrato, al contrario, che l'equilibrio viene raggiunto molto lentamente (Fig. 2). Più precisamente, la quan-

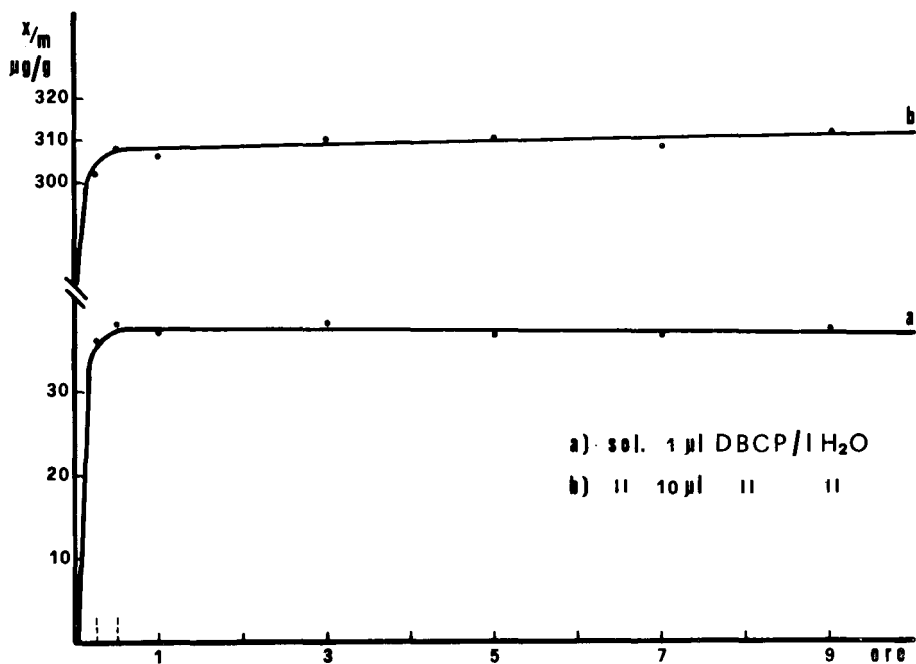


Fig. 1 - Cinetica di assorbimento del DBCP in torba: variazione della quantità di DBCP assorbito in funzione del tempo.

tità di nematocida assorbito continua ad aumentare nel tempo per entrambe le concentrazioni. Tenuto conto, però, che nel tempo subentra anche la degradazione del prodotto, che è del 50% in circa 3 settimane (Basile *et al.*, 1979), un lasso di tempo di 72 ore può essere considerato sufficiente al raggiungimento dell'equilibrio, in accordo anche a lavori simili di altri Autori che hanno scelto lo stesso tempo di contatto (Hance, 1967; Jamet e Piedallu, 1975, 1975a). Per uniformità dell'esperimento è stato scelto, quindi, per tutti i tipi di terreno, compresa la torba, un tempo di contatto di 72 ore.

La quantità di DBCP assorbito è stata calcolata con la seguente formula:

$$\frac{x}{m} = (C_0 - C) \frac{v}{m} \quad \text{dove}$$

C_0 = concentrazione iniziale della soluzione acquosa di DBCP in ppm;

C = concentrazione della soluzione acquosa di DBCP in ppm all'equilibrio;

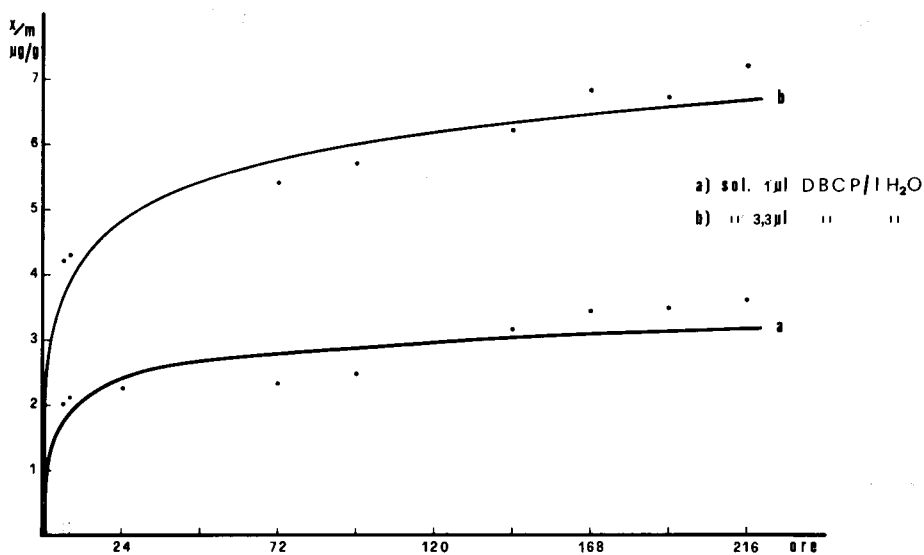


Fig. 2 - Cinetica di assorbimento del DBCP nel terreno sabbioso-limoso di origine vulcanica: variazione della quantità di DBCP assorbito in funzione del tempo.

v = volume della soluzione utilizzata (100 ml);

m = peso del terreno utilizzato (2 g per la torba e 50 g per i terreni e la sabbia);

$\frac{x}{m}$ = quantità assorbita di DBCP espressa in μg per g di terreno.

Riportando in ascisse ed ordinate rispettivamente C e $\frac{x}{m}$ per ogni

tipo di terreno, si ottiene una curva denominata isoterma di assorbimento (Fig. 3) la cui equazione empirica, definita da Freundlich, è la seguente:

$$\frac{x}{m} = K C^{\frac{1}{n}}$$

C e $\frac{x}{m}$ sono le variabili dell'equazione precedente, mentre K e $\frac{1}{n}$ sono due costanti dipendenti dalle caratteristiche del terreno.

Esprimendo la precedente equazione esponenziale in forma logaritmica si ottiene l'equazione di una retta:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

dalla quale è possibile calcolare K e $\frac{1}{n}$ per mezzo del calcolo della

regressione lineare di C e di $\frac{x}{m}$ i cui valori sono riportati nella Ta-

bella II. La costante $\frac{1}{n}$ rappresenta la pendenza dell'isoterma di assor-

bimento mentre K è il coefficiente di assorbimento che esprime la capacità assorbente di un terreno per il prodotto chimico in esame. Più grande è il valore di K maggiore è la quantità di prodotto assorbito.

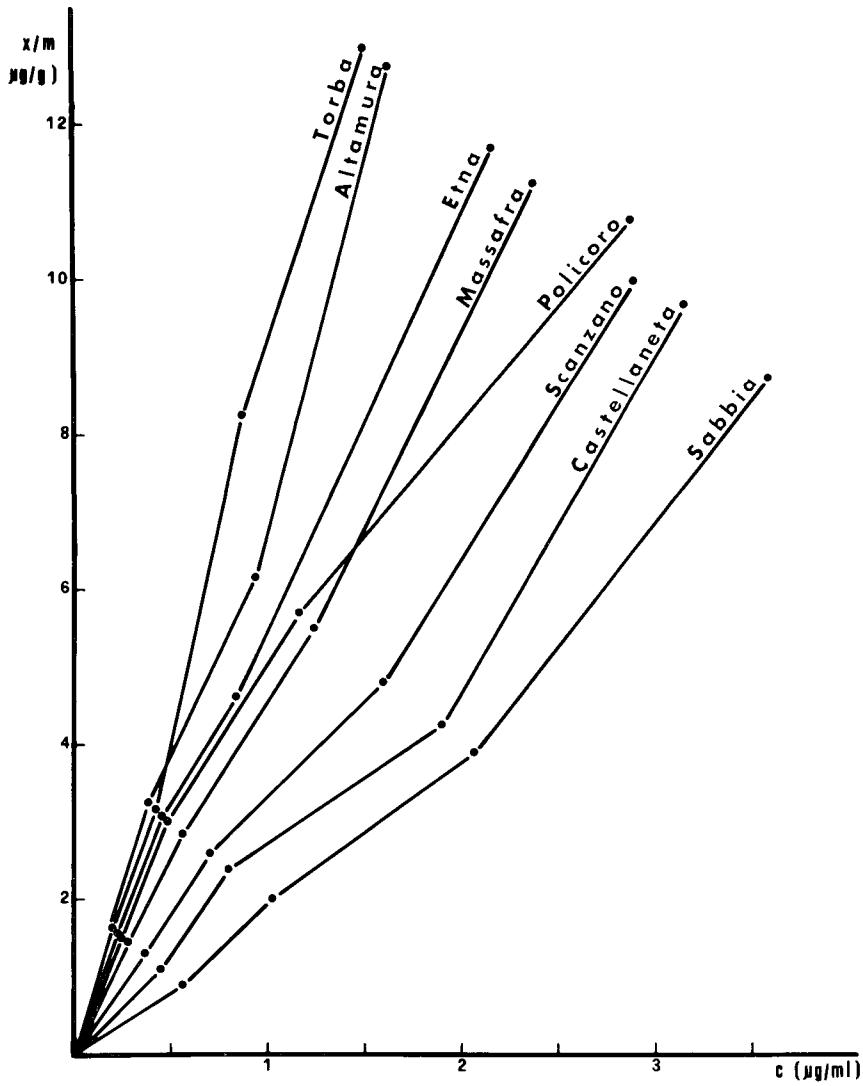


Fig. 3 - Isotherme di assorbimento del DBCP in differenti tipi di terreno
 $\left(\frac{x}{m} = \text{quantità di DBCP assorbito dal terreno; } c = \text{concentrazione del DBCP}\right.$
 restante in soluzione).

I valori di K (Tab. II) mostrano una variazione con limiti rappresentati dal minimo valore della sabbia, 1,83, ed il massimo della torba, 8,67. Questa variazione porta a supporre che la sostanza organica ha un ruolo decisivo sul potere assorbente del terreno nei confronti del DBCP. È doveroso far notare però che le costanti (K) hanno un valore relativo ed è questa una grande limitazione del metodo adoperato perché non è possibile paragonare tra loro i terreni saggiati.

I valori di $\frac{1}{n}$ in Tab. II indicano che per la torba ed i terreni di Altamura, dell'Etna e di Castellaneta e per la sabbia si ha una ripartizione costante del DBCP tra la fase solida (terreno) e la fase liquida (acqua). Queste isoterme, molto vicine alla linearità, presuppongono che nuovi centri di assorbimento sono disponibili appena il soluto (DBCP) viene assorbito dalla soluzione e sono state classificate di tipo C da Giles *et al.* (1960). I restanti terreni (di Massafra, Policoro

e Scanzano) presentano un valore di $\frac{1}{n}$ molto inferiore all'unità e questo indica che per il DBCP è sempre più difficile trovare nuovi centri di assorbimento disponibili, al crescere della quantità di nematocida in soluzione. Queste isoterme classificate del tipo L da Giles *et al.* (1960) sono le più comuni e si ottengono con i solidi, nel nostro caso il terreno, che presentano un'alta affinità per il soluto (DBCP).

Tab. II - Costanti di Freundlich ($K, \frac{1}{n}, K', \frac{1}{n'}$) delle isoterme di assorbimento e deassorbimento in differenti tipi di terreno.

Tipi di terreno	Costanti di Freundlich			
	Assorbimento		Deassorbimento	
	K	$\frac{1}{n}$	K'	$\frac{1}{n'}$
Torba	8,67	1,10	14,80	1,13
Altamura	7,44	0,95	11,42	0,86
Etna	5,58	1,08	12,09	1,12
Massafra	4,78	0,68	9,23	0,81
Policoro	4,84	0,68	11,30	1,09
Scanzano	3,43	0,53	9,86	0,93
Castellaneta	2,64	1,04	12,52	1,18
Sabbia	1,83	1,17	16,00	1,21

Per ottenere i coefficienti di correlazione esistenti tra i valori di K ed alcune caratteristiche dei terreni (% di argilla, di limo, di sabbia, di sostanza organica e pH), è stata eseguita l'analisi statistica dei dati. Poiché la torba e la sabbia presentano delle caratteristiche molto diverse dai restanti sei terreni, per evitare una forzatura nel calcolo statistico si è pensato di eliminare i dati relativi a questi due mezzi.

Comunque sono stati riportati in Tab. III i coefficienti di correlazione calcolati con e senza i valori della torba e della sabbia.

Le correlazioni altamente significative tra le percentuali di sabbia ed i valori di K e tra i valori di pH e le costanti K non sono più verificate quando vengono eliminati i dati relativi alla sabbia ed alla torba, chiaramente perché la prima correlazione è forzata dal valore della sabbia (100%) e la seconda correlazione dal pH molto acido della torba (4). Al contrario, la correlazione tra i valori di K e la percentuale di sostanza organica è altamente significativa.

Lo studio del deassorbimento è stato realizzato utilizzando l'equazione della isoterma che, in forma logaritmica, è la seguente:

$$\log \frac{x^1}{m} = \log K^1 + \frac{1}{n^1} \log C^1 \quad \text{dove}$$

$\frac{x^1}{m}$ = quantità di DBCP che resta assorbito, espresso in $\mu\text{g/g}$ di terreno;

Tab. III - Correlazione esistente tra i coefficienti di assorbimento K ed alcune caratteristiche dei terreni saggiati.

Costanti di Freundlich	Caratteristiche del terreno				
	% Argilla	% Limo	% Sabbia	% Sostanza organica	pH
Calcoli eseguiti con tutti i terreni in esame	0,279	-0,009	-0,840**	-0,763*	-0,728*
K					
Calcoli eseguiti escludendo la torba e la sabbia	0,699	0,112	-0,562	0,957**	-0,706

N.B.: * Significativo per P = 0,05; ** Significativo per P = 0,01.

C^1 = concentrazione della soluzione acquosa dopo un tempo di contatto di 72 ore, espressa in $\mu\text{g/ml}$;

K^1 e $\frac{1}{n^1}$ = costanti dipendenti dalle caratteristiche del terreno.

Analogamente a quanto visto per l'assorbimento, è possibile calcolare K^1 e $\frac{1}{n^1}$ per mezzo del calcolo della regressione lineare di C^1

e di $\frac{x^1}{m}$.

Il valore di C^1 è stato determinato sperimentalmente, quello di $\frac{x^1}{m}$ — utilizzando la formula seguente, proposta da Jamet e Piedallu (1975a):

$$\frac{x^1}{m} = \frac{\frac{x}{m} \cdot m - C^1 V}{m} + \frac{\Delta V (C - C^1)}{m}$$

Il valore ΔV è determinato per pesata, per ciascun terreno.

Questa formula tiene conto della quantità di acqua (ΔV) che il terreno presenta inizialmente e della quantità di DBCP che resta non assorbito (ΔVC).

Questa formula è maggiormente necessaria nel calcolo di $\frac{x^1}{m}$ quanto più alta è la concentrazione iniziale C e quanto più grande è la quantità di acqua ritenuta dal terreno.

Nella Tab. II sono riportati i valori così calcolati delle due costanti (K^1 e $\frac{1}{n^1}$) dell'equazione di deassorbimento.

I valori di K^1 sono tutti superiori ai corrispondenti valori di K e la stessa situazione esiste tra $\frac{1}{n^1}$ e $\frac{1}{n}$ ad eccezione del terreno di bosco.

Nulla si può dire sul comportamento dei terreni perché K^1 e $\frac{1}{n^1}$, K e $\frac{1}{n}$ sono delle variabili indipendenti.

I valori di K^1 , tutti superiori ai corrispondenti valori di K , indicano che un tempo di contatto di 72 ore per lo studio di deassorbimento non è sufficiente al raggiungimento dell'equilibrio. Quindi l'assorbimento del DBCP è un fenomeno reversibile anche se la forza di deassorbimento è più lenta di quella di assorbimento.

Ciò spiega i risultati negativi ottenuti nel tentativo di far percolare il DBCP in colonne di terreno con successive somministrazioni di acqua (Basile *et al.*, 1980, 1980 a) e dimostra che il DBCP assorbito è liberato lentamente e progressivamente dalle acque circolanti nel terreno.

Il nematocida, quindi, viene assorbito rapidamente e deassorbito molto lentamente sia dal terreno che dai nematodi (Hodges e Lear, 1973).

R I A S S U N T O

Lo studio dell'assorbimento e deassorbimento dell'1,2 dibromo-3-cloropropano (DBCP) nel terreno ha dimostrato che le isoterme di assorbimento e deassorbimento seguono l'equazione di Freundlich. L'assorbimento del prodotto è reversibile con fase di deassorbimento molto più lenta. L'analisi statistica dei dati indica che esiste una correlazione positiva ed altamente significativa tra la quantità di DBCP assorbito ed il contenuto di sostanza organica presente nel mezzo.

S U M M A R Y

Studies on the adsorption and desorption of 1,2 dibromo-3-chloropropane (DBCP) in different soil types.

Studies on the kinetics of 1,2 dibromo-3-chloropropane in the soil indicate that the isotherms of adsorption and desorption follow Freundlich's equation. Adsorption is reversible process and the desorption phase is very slow. Statistical analysis of the data shows a highly significant positive correlation between adsorbed DBCP and amount of organic matter in the soil.

L A V O R I C I T A T I

- BASILE M., LAMBERTI F. e ELIA F., 1979 - Studi sulla persistenza dell'1,2 dibromo-3-cloropropano. *Nematol. medit.*, 7: 29-36.
- BASILE M., ELIA F. e LAMBERTI F., 1980 - Effetto dei volumi di adacquamento sulla distribuzione verticale dell'1,2 dibromo-3-cloropropano (DBCP) nel terreno. Atti Giornate Nematologiche, Firenze (27-28 nov. 1979) (in stampa).
- BASILE M., ELIA F. e LAMBERTI F., 1980 a - Fattori che influenzano la distribuzione verticale dell'1,2 dibromo-3-cloropropano (DBCP) nel terreno. *La difesa delle Piante* (in stampa).
- GILES C. H., MACEWAN T. H., NAKHWA S. N. e SMITH D., 1960 - Studies in adsorption part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 4: 3973-3993.
- HAGUE R., 1975 - Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment. *In: Environmental Dynamics of Pesticides.* (R. Hague e V. H. Freed, ed.) Plenum Press, New York e Londra, 97-114.
- HANCE R. J., 1967 - The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Res.*, 7: 29-36.
- HODGES L. R. e LEAR B., 1973 - Efficacy of 1,2 dibromo-3-chloropropane for control of *Meloidogyne javanica* as influenced by concentration, exposure time and rate of degradation. *J. Nematol.*, 5: 249-253.
- LINDSTROM F. T., BOERSMA L. e GARDINER H., 1968 - 2,4 D diffusion in saturated soils: a mathematical theory. *Soil Sci.*, 106: 107-113.
- JAMET P. e PIEDALLU M. A., 1975 - Etude de l'adsorption et de la désorption de la pyrazone (amino-5-chloro-4-phényl-2-H pyridazinone-3) par différents types de sols. *Weed Res.*, 15: 113-121.
- JAMET P. e PIEDALLU M. A., 1975 a - Mouvement du Carbofuran dans différents types de sols: étude de l'adsorption et de la désorption du Carbofuran. *Phyt. Phytoph.*, 24: 279-298.
- ROBERTS H. A. e WILSON B. J., 1965 - Adsorption of chlopropham by different soils. *Weed Res.*, 5: 348-350.
- SALTZMAN S. e YARON B., 1972 - Parathion adsorption from aqueous solutions as influenced by soil components. *In: Pesticide chemistry, Vol. VI, Fate of Pesticides in the Environment* (Proc. 2nd Int. IUPAC Congress on Pesticide Chemistry) (A. S. Tahori ed.), Gordon e Breach Science Publishers, New York, pp. 87-98.
- SAXEMA S. K., 1972 - Theoretical and experimental evaluation of transfer 2,4 dichlorophenoxyacetic acid in porous media. Ph. D. Thesis, Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- SMITH D. T. e MEGGITT W. F., 1970 - Movement and distribution of pyrazon in soil. *Weed Sci.*, 80: 255-259.
- WILLIAMS J. D. H., 1968 - Adsorption and desorption of simazine by some Rothamsted soils. *Weed Res.*, 8: 327-335.

Accettato per la pubblicazione il 26 luglio 1979.