

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE DOS FUNGICIDAS DE CARÁCTER HIDROFÓBICO DIFERENTE POR SUELOS DE VIÑEDO DE LA RIOJA.

M.S. ANDRADES*; M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN; M. SÁNCHEZ-CAMAZANO

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (CSIC). Apdo 257, 37071 Salamanca.

*Dpto de Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja. Avda de la Paz 105, 26006 Logroño.

Resumen: Se ha estudiado la adsorción de dos fungicidas con distinto carácter hidrofóbico, penconazol y metalaxyl, por 19 suelos de viñedo de la región de La Rioja con contenido bajo en materia orgánica. Las isotermas de adsorción obtenidas se ajustan a la ecuación de adsorción de Freundlich. Los valores de las constantes de adsorción K_f para el penconazol, compuesto más hidrofóbico, oscilan entre 10.3 y 64.4 y en todos los suelos son más elevadas que las constantes de adsorción del compuesto menos hidrofóbico, metalaxyl, que oscilan entre 0.01 y 1.52. El estudio de las correlaciones entre las constantes de adsorción y las características de los suelos indica que la materia orgánica es el único parámetro del suelo que influye en la adsorción de ambos compuestos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la adsorción de los dos fungicidas por los suelos estudiados es diferente. La afinidad del penconazol por la materia orgánica del suelo es mayor que la del metalaxyl debido a su hidrofobicidad más elevada. En consecuencia su retención por el suelo será más fuerte y su lavado vertical será más difícil que en el caso del metalaxyl.

INTRODUCCION

La cantidad de fungicidas aplicados en la región de La Rioja es muy elevada, representando el 43.3% del total de pesticidas utilizados en la misma (2354t). La mayor parte de estos compuestos se aplican en cultivos de viñedo debido a la importancia económica que este cultivo tiene en la región ya que permite obtener una elevada producción de vino (273 millones de litros/año) (Consejo Regulador de Denominación de Origen Calificada Rioja, 1999). Debido a ello el estudio del comportamiento de estos compuestos en suelos de esa región tiene gran interés no solo desde el punto de vista de su eficacia sino también desde el punto de vista del posible riesgo de contaminación de

las aguas subterráneas. En este sentido el interés es mayor si se tiene en cuenta que en la mayoría de los municipios de La Rioja se utiliza el agua subterránea como agua de bebida y además que es cada vez más frecuente la detección de pesticidas en las aguas subterráneas a nivel mundial (Legrand et al., 1991).

Dos de los fungicidas más ampliamente utilizados en La Rioja son metalaxyl (metil N-(2,6-dimetilfenil)-N-(metoxiacetil)-DL-alaninato) y penconazol (1-[2-(2,4-diclorofenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol). Ambos compuestos, introducidos por Ciba Geigy en 1977 y 1983 respectivamente, son muy diferentes en cuanto a su estructura y características químicas. Metalaxyl es muy soluble en agua y poco hidrofóbico y penconazol es poco soluble en agua y muy hidrofóbico (Tomlin, 1995). Hasta la actualidad no existe prácticamente información sobre el comportamiento de penconazol en suelos y solamente existen algunos estudios en la bibliografía sobre el comportamiento de metalaxyl (Sharom y Edgington, 1982; Sharma y Awasth, 1997).

Teniendo en cuenta lo anterior y como contribución al conocimiento del impacto ambiental que pueda derivarse de la aplicación prolongada de estos dos fungicidas en suelos de viñedo de La Rioja, se estudia en este trabajo la adsorción de estos compuestos por 19 suelos de la región con el fin de conocer la influencia de las propiedades de los suelos y el grado de hidrofobicidad de los fungicidas en este proceso. Como es sabido la adsorción condiciona fundamentalmente la conducta ambiental de un pesticida cuando llega al suelo ya que influye directa o indirectamente en la magnitud y efecto de otros tales como su movilidad (Enfield y Yates, 1990), degradación (Linn et al., 1993) o volatilización (Spencer et al., 1995). Además los estudios de adsorción de pesticidas que se realizan utilizando un número elevado de suelos de diferente composición permiten, mediante una aproximación estadística, determinar los parámetros más importantes que influyen en este proceso.

MATERIAL Y MÉTODOS

Metalaxyl es un compuesto sólido (pureza > 97%), su solubilidad en agua es 8.4 g L^{-1} y el log Kow es 1.75 (Tomlin, 1995). Se utilizó metalaxyl- C^{14} con una actividad específica de 1.37 MBq mg^{-1} (pureza > 97.2%). El penconazol es un compuesto sólido (pureza > 99%), su solubilidad en agua es 73 mg L^{-1} y el log Kow es 3.72 (Tomlin, 1995). Ambos compuestos fueron suministrados por Novartis Crop Protection AG (Basilea, Suiza).

Se tomaron 19 muestras de suelos (0-30 cm) de diferentes zonas de viñedos de La Rioja. En la [Tabla 1](#) se indican los tipos de suelos y algunas de sus características seleccionadas. Las muestras fueron secadas al aire y pasadas por tamiz de 2 mm de malla. La distribución del tamaño de partículas fue determinada usando el método de la pipeta (Day, 1965). El carbono orgánico fue determinado mediante la versión modificada del

procedimiento de Walkley-Black (Jackson, 1958), y multiplicando los resultados obtenidos por 1.72 para obtener el contenido en materia orgánica (MO). El pH del suelo fue medido en una suspensión con relación 1:1 suelo/agua. El carbono inorgánico (como CaCO_3) fue determinado mediante el calcímetro de Bernard.

Las isotermas de adsorción de los fungicidas por suelos se obtuvieron tratando 5g de suelo (metalaxyl) o 1 g de suelo (penconazol) con 10 ml de soluciones de CaCl_2 0.01M del compuesto, de concentraciones en el rango entre 20 y 60 $\mu\text{g mL}^{-1}$. La actividad inicial de las soluciones para la obtención de las isotermas de metalaxyl- C^{14} fue de 40 Bq mL^{-1} . Las suspensiones fueron mantenidas en contacto durante 24 h a 20°C en cámara termostatazada, con agitación intermitente. Experimentos preliminares indicaron que 24 h era tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 15 minutos.

Para la determinación de la concentración de equilibrio del metalaxyl se añadieron 4 mL de líquido de centelleo a 1 mL de sobrenadante y se midió la actividad de la solución en desintegraciones por minuto (dpm) en un Contador de Centelleo Líquido Beckman LS 1800. La concentración de equilibrio de la solución se determinó comparando las dpm registradas en el sobrenadante con las dpm obtenidas en las respectivas soluciones patrones de metalaxyl. La concentración de equilibrio de penconazol se determinó por espectrofotometría UV (máximo de absorción 220 nm) en un espectrofotómetro Varian Cary 100. Todas las determinaciones se llevaron a cabo con un blanco de suelo para corregir posibles interferencias en la medida del compuesto orgánico debido a los extractos solubles de los suelos. El rango lineal de concentración fue 1-60 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($r > 0.99$, $p < 0.001$). La cantidad de pesticida adsorbida se determina en ambos casos por diferencia entre la cantidad inicialmente presente en la solución y la obtenida en la solución de equilibrio.

RESULTADOS

Se han obtenido las isotermas de adsorción de metalaxyl y de penconazol por todos los suelos. En la [Figura 1](#) se muestran algunas isotermas en suelos seleccionados. De acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1960) las isotermas obtenidas son, en general, de tipo L (curvatura inicial cóncava). Estas isotermas indican una gran afinidad del adsorbente por el adsorbato siendo más difícil encontrar lugares vacantes a medida que aumenta la concentración de la solución. Las isotermas de adsorción de metalaxyl presentan una curvatura inicial menor que las de penconazol llegando a ser en algunos casos de tipo C. La forma y pronunciación de la curvatura inicial de las isotermas indica, en principio, que la afinidad de los suelos por el penconazol es mayor que por el metalaxyl.

Las isothermas de adsorción obtenidas para todos los suelos se ajustan a la ecuación de adsorción de Freundlich, con un coeficiente de correlación $r > 0.97$. La forma lineal de esta ecuación puede expresarse como $\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e$, donde C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la cantidad de pesticida adsorbido, C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración de equilibrio del fungicida en la solución, y K_f y n_f son dos constantes características de la capacidad de adsorción del fungicida. K_f es la cantidad de fungicida adsorbido a una concentración de equilibrio de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ y representa la adsorción a bajo nivel de concentración y n_f refleja la variación de la adsorción con la concentración. Dado que los valores de n_f se separan en muchos casos de la unidad se determinaron también los coeficientes de distribución K_d . K_d es la relación entre la cantidad de fungicida en el suelo y en la solución de equilibrio para una concentración de equilibrio dada, en este caso fue calculada para $C_e = 20 \mu\text{g mL}^{-1}$. Los valores de K_f y n_f obtenidos de las isothermas así como los valores de K_d y K_{om} se muestran en las [Tablas 2](#) y [3](#) respectivamente para metalaxyl y penconazol. Los valores de estas constantes son utilizados para comparar la adsorción de los fungicidas en los diferentes suelos.

Los valores de n_f de las isothermas de adsorción son próximos a 1 para el metalaxyl y son siempre menores que 1 para el penconazol de acuerdo con la forma L y C de las isothermas de ambos compuestos.

Los valores de K_f para el metalaxyl oscilan entre 1.52 ± 0.38 y 0.01 ± 0.00 y para el penconazol estas constantes oscilan entre 64.4 ± 5.00 y $10,3 \pm 4.00$. Para ambos compuestos los valores de K_f más elevados corresponden al suelo con el contenido más elevado en MO y los más bajos corresponden a suelos con contenidos muy bajos este parámetro lo que indica en principio que la MO debe tener importancia en la adsorción de ambos fungicidas. Los valores de K_d son próximos a los valores de K_f para el metalaxyl y disminuyen para el penconazol en todos los suelos.

Para el estudio de la influencia de las propiedades de los suelos en la adsorción del metalaxyl y penconazol se determinaron las correlaciones simples entre las constantes K_f y K_d y las propiedades químicas y físico-químicas de los suelos mediante un análisis de regresión lineal. Los resultados se indican en la [Tabla 4](#). Se encontró una correlación significativa positiva entre las constantes K_f y K_d y el contenido en MO de los suelos tanto para el metalaxyl como para el penconazol. No existe correlación con otras variables del suelo como arcilla o limo. El coeficiente de determinación r^2 para la correlación entre K_d y MO explica el 38% y el 66% de la varianza en la adsorción de metalaxyl y de penconazol respectivamente.

Estos resultados indican la MO es el único parámetro del suelo que influye en la adsorción de ambos compuestos con carácter hidrofóbico muy diferente por suelos de distinta composición. La importancia de la MO del suelo en la adsorción de pesticidas ha sido indicado por muchos autores (Sánchez-Martin et al., 1983; Arienzo et al., 1994; Rütters et al., 1999; Wang et al., 1999) especialmente cuando los compuestos son hidrofóbicos, sin embargo cuando los compuestos son poco hidrofóbicos o cuando el contenido en MO de los suelos es bajo también es frecuente encontrar correlación entre la

adsorción y otros parámetros del suelo como arcilla o limo (Sánchez-Martín et al., 1993; Sánchez-Camazano et al, 1994; Celis et al., 1999))

Los valores de las constantes de adsorción referidas a los contenidos de MO de los suelos, K_{om} , ([Tablas 2](#) y [3](#)) oscilan en márgenes muy estrechos 1.12 y 1.89 (valor medio 1.48) para metalaxyl y 3.01 y 3.68 (valor medio 3.33) para penconazol lo que está de acuerdo con las correlaciones encontradas con la MO en ambos compuestos. Sin embargo los valores de K_{om} para el penconazol son dos órdenes de magnitud más elevados que los de metalaxyl en todos los suelos lo que pone de manifiesto la influencia en la adsorción del grado de hidrofobicidad mayor del penconazol.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que la MO es el único parámetro del suelo implicado en la adsorción de los fungicidas, metalaxyl y penconazol, con diferente carácter hidrofóbico. Este parámetro explica el 38% y el 66% de la varianza en la adsorción de ambos compuestos, respectivamente, por suelos con textura franco arenosa o franco arcilla arenosa y con contenido en MO que varía entre 0.31 y 1.98. Los valores de las constantes de adsorción referidas a los contenidos de OM de los suelos, K_{om} , oscilan en un margen próximo, 1.12 y 1.89 para el metalaxyl y 3.01 y 3.68 para el penconazol, lo que está de acuerdo con las correlaciones encontradas con la MO y confirman también la mayor afinidad del penconazol por la materia orgánica del suelo debido a su mayor hidrofobicidad. Como consecuencia de esta distinta afinidad por la MO el comportamiento de ambos compuestos será diferente en cuanto a su retención o lavado en el suelo, el compuesto más hidrofóbico penconazol será más retenido en el suelo que el menos hidrofóbico metalaxyl y en consecuencia el metalaxyl sería más fácilmente lavado en el suelo que el penconazol.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto AMB97-0334 financiado por la "Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología".

REFERENCIAS

Arienzo, M.; Crisanto, T.; Sánchez-Martín, M.J.; Sánchez-Camazano, M. (1994). Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (¹⁴C) Diazinon. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 1803-1808.

Celis, R.; Koskinen, W.C.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J (1999). Sorption and desorption of triadimeforn by soils and model soil colloids. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 776-781

Consejo Regulador de Denominación de Origen Calificada Rioja (1999). Memoria del Consejo Regulador 1998. Comunidad Autónoma La Rioja, Logroño, España.

Day, P.R. (1965). Particle fractionation and particle-size analysis. *In Methods of Soil Analysis*. C. A. Black, eds. American Society of Agronomy, Madison, WI, Part I, pp. 545-566.

Enfield, CG.; Yates, S.R. (1990). Organic chemical transport to groundwater. *In Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Movements*. H.H. Cheng,eds. Soil Science Society America, Madison, Wisconsin, pp. 271-302

Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; 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.* **111**, 3973-3993.

Jackson, M.L. (1958). *Soil Chemistry Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 219-222.

Legrand, M.F.; Costentin, E.; Bruchet, A. (1991). Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. *Environ. Technol.* **12**, 985-996.

Linn, D.M., T.H. Carski, M.L. Brusseau, and F.H. Chang. 1993. Sorption and degradation of pesticides and organic chemical in soils. Soil Science Society America, Madison, Wisconsin.

Rütters, H., Höllrigl-Rosta, A.; Kreuzig, R.; Bahadir, M. (1999). Sorption behavior of prochloraz in different soils. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1242-1246.

Sánchez-Martín, M.J.; González-Pozuelo, J.M.; Sánchez-Camazano, M. (1993). Adsorption of ethofumesate by agricultural and natural soils. *Weed Res.* **33**, 479-486.

Sánchez-Camazano, M; González-Pozuelo, J.M.; Sánchez-martín, M.J. (1994). Adsorption and mobility of acephate in soils. *Ecotox. Environ. Safety* **29**, 61-69.

Sharma, D.; Awasthi, M.D. (1997). Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow. *Plant Soil* **195**, 293-298.

Sharon, M.S.; Edgington, L.V. (1982). The adsorption, mobility and persistence of metalaxyl and aqueous systems. *Can. J. Plant Pathol.* **4**, 334-340.

Tomlin, T. (1995). *The Pesticide Manual*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.

Wang, Q., Lin, W. (1999). Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties. *Soil Sci.* **164**, 411-416.

Tablas y Figuras.

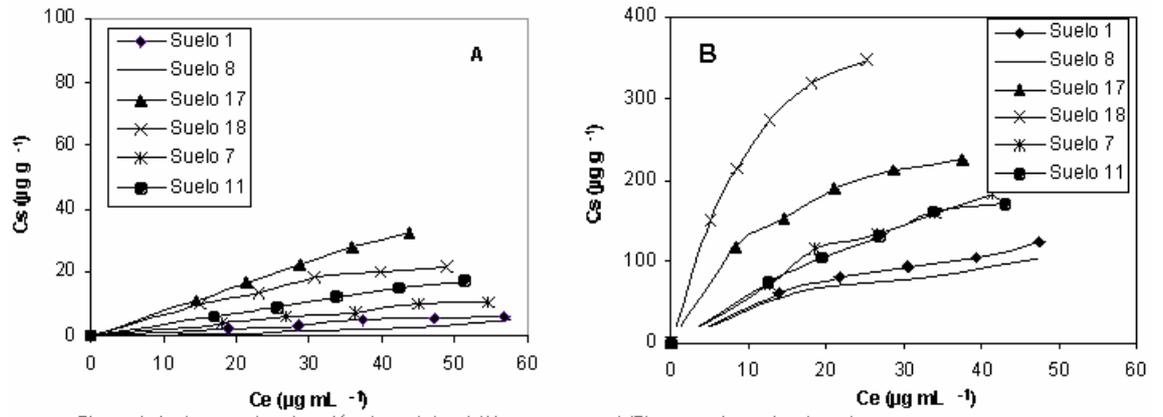


Figura 1. Isothermas de adsorción de metalaxyl (A) y penconazol (B) por suelos seleccionados

TABLA 2. Valores de las constantes de adsorción de Freundlich (Kf, nf), coeficiente de distribución(Kd) y log Kom para el metalaxyl

Suelo	Kf	nf	Kd†	Log Kmo
1	0.09± 0.04‡	1.06± 0.12‡	0.11± 0.01‡	1.48
2	0.43± 0.03	0.89± 0.02	0.31± 0.00	1.55
3	0.32± 0.02	0.98± 0.01	0.30± 0.00	1.40
4	0.33± 0.05	0.97± 0.05	0.30± 0.00	1.38
5	0.24± 0.04	0.98± 0.05	0.23± 0.00	1.57
6	0.21± 0.06	0.88± 0.06	0.14± 0.01	1.53
7	0.30± 0.02	0.90± 0.01	0.22± 0.01	1.47
8	0.01± 0.00	1.75± 0.07	0.04± 0.00	1.12
9	0.53± 0.07	0.83± 0.04	0.32± 0.00	1.82
10	0.63± 0.00	0.71± 0.00	0.26± 0.00	1.73
11	0.36± 0.03	1.00± 0.03	0.35± 0.00	1.53
12	0.44± 0.11	0.79± 0.07	0.23± 0.01	1.83
13	0.64± 0.02	0.66± 0.00	0.23± 0.00	1.78
14	0.19± 0.01	1.06± 0.00	0.23± 0.00	1.21
15	0.20± 0.01	0.95± 0.02	0.17± 0.00	1.47
16	0.48± 0.12	0.84± 0.07	0.29± 0.01	1.77
17	0.82± 0.09	0.98± 0.03	0.78± 0.00	1.89

18	1.52± 0.38	0.70± 0.07	0.62± 0.02	1.88
19	0.39± 0.04	0.81± 0.03	0.22± 0.01	1.59

†Ce 20m g mL⁻¹

‡Valores medios ± desviación estandar de dos réplicas

TABLA 3. Valores de las constantes de adsorción de Freundlich (Kf, nf), coeficiente de distribución(Kd) y log Kom para el penconazol

Suelo	Kf	nf	Kd†	Log Kmo
1	14.8± 5.00‡	0.55± 0.09‡	3.78± 0.23‡	3.68
2	12.4± 2.00	0.76± 0.05	6.08± 0.18	3.01
3	42.0± 1.00	0.42± 0.01	6.79± 0.12	3.52
4	27.8± 3.00	0.52± 0.03	6.52± 0.25	3.31
5	20.4± 1.00	0.56± 0.01	5.45± 0.10	3.49
6	24.0± 3.00	0.38± 0.04	3.78± 0.03	3.59
7	11.8± 0.01	0.74± 0.01	5.45± 0.23	3.06
8	15.5± 1.00	0.49± 0.01	3.32± 0.07	3.48
9	22.8± 3.00	0.53± 0.05	5.52± 0.00	3.45
10	12.1± 2.00	0.67± 0.04	4.55± 0.19	3.01
11	13.3± 2.00	0.69± 0.06	5.31± 0.05	3.10
12	27.2± 4.00	0.43± 0.04	4.92± 0.03	3.61
13	36.2± 0.58	0.43± 0.01	7.21± 0.12	3.53
14	18.8± 3.00	0.65± 0.02	6.54± 0.66	3.21
15	10.3± 4.00	0.61± 0.12	3.15± 0.24	3.19
16	20.0± 1.00	0.62± 0.02	6.49± 0.03	3.39
17	46.9± 0.05	0.44± 0.01	8.78± 0.13	3.64

18	64.4± 5.00	0.53± 0.04	16.4± 0.28	3.51
19	25.2± 3.00	0.54± 0.15	6.35± 0.03	3.32

†Ce 20m g mL⁻¹

‡Valores medios ± desviación estandar de dos réplicas

Tabla 4. Coeficientes de correlación simple (r) entre las constantes de Freundlich (Kf) y los coeficientes de distribución (Kd), y las características de los suelos

Parámetro	Metalaxyl		Penconazol	
	Kf	Kd	Kf	Kd
pH	-0.40	-0.18	-0.39	-0.49
MO	0.73 ^a	0.62 ^b	0.60 ^b	0.81 ^a
Arcilla	0.14	-0.23	-0.11	-0.06
Limo	0.01	-0.21	0.12	0.01

^a Significante al nivel <0.001, ^b Significante al nivel 0.01-0.05