

## CAMBIOS EN LA ADSORCIÓN/BIODISPONIBILIDAD DE DOS FUNGICIDAS CON EL TIEMPO DE RESIDENCIA EN EL SUELO

L. Cox, P. Velvarde, M. C. Fernandes, M. C. Hermosín y J. Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Apto. 1052, 41080-Sevilla, Email: lcox@irnase.csic.es

**RESUMEN.** Se han determinado los cambios en la distribución fase adsorbida/fase en solución del suelo de los fungicidas metalaxyl y tricyclazol con el tiempo de residencia en el suelo. Tres suelos de diferentes características físico-químicas se trataron con los fungicidas y se incubaron 30 días a 20 °C y humedad del 40 % de la capacidad máxima de retención de agua del suelo. Los coeficientes de distribución  $K_d$  para tricyclazol fueron mayores que para metalaxil en los tres suelos, y para ambos fungicidas fueron mayores en los suelos con alto contenido en materia orgánica y/o arcilla. Con el tiempo de residencia en el suelo, los coeficientes  $K_d$  de metalaxyl tan sólo aumentaron en el caso del suelo de mayor contenido en materia orgánica, mientras que en el caso de tricyclazol los valores de  $K_d$  aumentaron en el caso del suelo de mayor contenido en materia orgánica y en el suelo de mayor contenido en arcilla y bajo contenido en materia orgánica.

**ABSTRACT.** The present study was conducted to determine the changes in distribution between sorbed and solution phases of the fungicides metalaxyl and tricyclazole with incubation time. Three different soils were selected for this study, treated with the fungicides, and incubated for 30 days at 20 °C and soil moisture content equivalent to 40 % of soil water holding capacity. Distribution coefficients  $K_d$  for tricyclazole were higher than for metalaxyl in the three soils considered, and as in the case of metalaxyl increased with organic matter and/or clay content of the soil. With aging,  $K_d$  for metalaxyl only increased in the case of the soil of higher organic matter content, whereas in the case of tricyclazole  $K_d$  values increased with incubation time in the soil of highest organic matter content and in a soil with very high clay content and low organic matter content

### 1. Introducción

Los procesos de adsorción-desorción de plaguicidas en suelos determinan su biodisponibilidad y su posterior degradación en el suelo: las moléculas adsorbidas deben desorberse hacia la solución del suelo para poder estar

biodisponibles para las plantas y los microorganismos del suelo. Existe una gran variedad de modelos desarrollados para describir la biodegradación de plaguicidas, desde los que usan cinéticas de primer orden y cinéticas de Monod (Scow, 1991) a los que combinan parámetros de difusión, adsorción y biodegradación (Scow y Hutson, 1992; Scow y Alexander, 1992; Shelton y Doherty, 1997). Algunos modelos caracterizan la disponibilidad del plaguicida para la biodegradación a través de un coeficiente de adsorción  $K_d$ , que es el cociente entre la cantidad de plaguicida adsorbido y cantidad en solución. Sin embargo, se ha comprobado que la adsorción se ve afectada también por el tiempo de residencia o envejecimiento (“aging”) en el suelo (McCall y Agin, 1985; Walker, 1987; Scribner et al., 1992; Gaillardon y Sabar, 1994; Jurado-Expósito y Walker, 1998; Cox et al., 1998, 1999). Cinéticas de desorción lentas, formación de “bound residues” y confinamiento físico en el suelo son las causas atribuidas en la literatura al fenómeno del envejecimiento (Pignatello y Xing, 1995; Scow y Hutson, 1992, 1997).

El objetivo del presente trabajo ha sido determinar los cambios en la distribución fase adsorbida/fase en solución de dos fungicidas, metalaxyl y tricyclazol, con el tiempo de residencia en el suelo. Para ello se seleccionaron tres suelos de diferentes características físico-químicas y se incubaron los fungicidas durante 30 días.

### 2. Material y métodos

#### 2.1. Fungicidas

Metalaxil (metaxamina, (D, L)-N-(2,6-di-metilfenil)N-(2-metoxiacetil) alaninato de metilo) es un fungicida sistémico, de amplio espectro, con acción preventiva siendo de aplicación foliar, en semillas o directamente en el suelo. Es un sólido cristalino blanco con presión de vapor 0.75 mPa (25 °C) y solubilidad en agua a 22 °C de 8.4 g/l (Tomlin, 2000). El compuesto utilizado fue el producto técnico (97.7 %) suministrado por Industrias Químicas de Navarra, S. A., Pamplona.

Tricyclazol (5-metil 1,2,4-triazol (3,4-*b*)-benzotiazol) es un fungicida sistémico de presión de vapor 0.027 mPa (25

°C) y solubilidad en agua a 25 °C de 1.6 g/l (Tomlin, 2000). El compuesto utilizado fue el producto técnico, de 95.9% suministrado por Elli Lilly and Co. La fórmula estructural de las dos moléculas se muestra en la Figura 1.

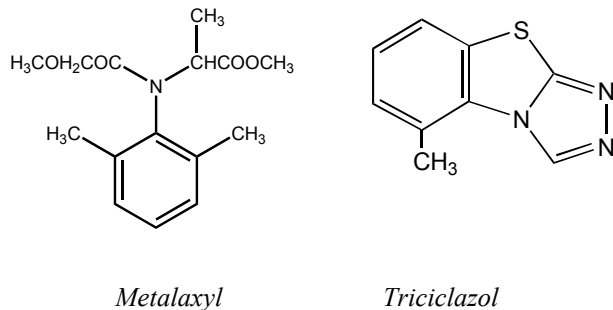


Fig. 1. Fórmula estructural de metalaxil y triciclazol

## 2.2. Suelos

Se tomaron muestras de los 10 primeros centímetros de 3 suelos, se secaron al aire y tamizaron con un tamiz de 2 mm de diámetro. El pH se determinó en suspensión 1:2 suelo-agua desionizada, la materia orgánica por oxidación con dicromato y la textura por sedimentación. Las propiedades físico-químicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos

Suelo	pH	% MO	% Arcilla	% Limo
P2	7.9	0.99	20	9
P7	7.6	2.54	53	36
P10	8.3	1.20	68	31

## 2.3. Tratamiento de los suelos, incubación y extracción de los fungicidas

Los suelos se trataron con una disolución acuosa de los respectivos fungicidas de forma que la cantidad de fungicida era la equivalente a 10 mg/kg de suelo. La humedad se ajustó a un 40 % de la capacidad máxima de retención de agua del suelo, la cual se calculó previamente saturando 30 g de suelo con agua desionizada y dejando drenar libremente durante 24 horas. Los suelos tratados con los respectivos fungicidas se incubaron 30 días a 20 °C y la humedad del suelo se mantuvo constante mediante la adición periódica de agua destilada. Los días 0, 3, 7, 14, 21 y 29 después del tratamiento se extrajeron cuatro replicados de cada combinación suelo-fungicida. De estos replicados, duplicados se extrajeron con una solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> 0.01 M y los otros dos replicados con metanol. La relación suelo:disolución fue de 1:2 para metalaxyl y de 1:5 para triciclazol.

## 2.4. Análisis de los fungicidas

La cantidad de fungicida presente tanto en los extractos

acuosos como en metanol se determinó por HPLC bajo las condiciones siguientes: columna C18 de 150 x 3.9 mm, volumen de inyección 25 µL, flujo 1 ml/min y fase móvil 50:50 metanol/agua y 20:80 acetonitrilo/agua para metalaxyl y triciclazol, respectivamente. La longitud de onda del detector de UV fue de 230 nm para ambos fungicidas

## 2.5. Cálculo de los coeficientes de distribución.

Se determinaron los cambios en la concentración de fungicida en la solución del suelo (extracto con la disolución acuosa de 0.01 M CaCl<sub>2</sub>) y los cambios en la cantidad total de fungicida en el suelo (extracción con metanol) calculándose el coeficiente de distribución K<sub>d</sub> según la siguiente fórmula:

$$K_d = \frac{\text{cantidad de fungicida adsorbido } (\mu\text{mol/kg suelo})}{\text{cantidad de fungicida en la solución } (\mu\text{mol/L})}$$

La cantidad de fungicida adsorbido se ha calculado por diferencia entre la inicialmente presente en el suelo y la extraída con metanol, corrigiendo este valor con la cantidad presente en la solución del suelo, calculada esta última a partir del extracto con 0.01 M CaCl<sub>2</sub>. El coeficiente de distribución K<sub>d</sub> es una medida de la capacidad de adsorción de un plaguicida al suelo.

## 3. Resultados y discusión

Los coeficientes de distribución (K<sub>d</sub>) de metalaxyl en los suelos estudiados para los diferentes tiempos de incubación se muestran en la Tabla 2. El coeficiente de distribución de metalaxyl en el suelo P10, de alto contenido en arcilla, es más de 10 veces mayor que en los suelos P2 y P7, confirmando el carácter polar del fungicida y su preferencia por las superficies minerales del suelo frente a las orgánicas (Fernández et al., 2003). Este suelo P10 se ha visto que tiene una alta capacidad de adsorción de compuestos polares debido al alto grado de alteración de sus minerales de la arcilla (Cox et al., 1997). Con el tiempo de incubación, tan sólo se observa un aumento considerable en el valor de K<sub>d</sub> en el suelo P7, de mayor contenido en materia orgánica. En el suelo P2 este aumento, si bien significativo estadísticamente es muy pequeño, y en el suelo arcilloso P10 no existen diferencias significativas entre los diferentes K<sub>d</sub> medidos a diferentes tiempos de incubación. Estos resultados sugieren que la materia orgánica del suelo juega un papel muy importante en el efecto del envejecimiento de plaguicidas en el suelo, y que la adsorción a sitios menos accesibles de la materia orgánica con el tiempo pueden explicar en parte este efecto (McCall y Agin, 1985; Pignatello y Xing, 1995; Cox et al., 1998). Según Pignatello y Xing (1995), la difusión a sitios menos accesibles de la materia orgánica es la principal causa de los mecanismos de adsorción lenta en suelos de alto contenido en materia orgánica.

En la Tabla 3 se muestran los valores de los coeficientes

de distribución ( $K_d$ ) de triciclazol en los suelos P2, P7 y P10 y sus cambios con el tiempo de incubación en el suelo. Los coeficientes de distribución son para todos los suelos superiores a los de metalaxyl, y en el caso de triciclazol no encontramos esta alta adsorción, en comparación con los otros suelos, en el suelo P10. La mayor adsorción corresponde al suelo P7, de mayor contenido en materia orgánica, si bien también la adsorción es alta en el suelo P10. Esto es debido al carácter más hidrofóbico del fungicida triciclazol que, aunque también se ha puesto de manifiesto que se adsorbe a los componentes minerales del suelo, especialmente en suelos de bajo contenido en materia orgánica (Roldán et al., 1993), tiene una mayor afinidad por las superficies orgánicas del suelo que por las minerales (Weber, 1982).

**Tabla 2.** Coeficientes de distribución ( $K_d$ ) de metalaxyl en suelos incubados 0, 3, 7, 14, 21 y 29 días a 20 °C y contenido de humedad 40 % de la capacidad máxima de retención de agua del suelo.

Tiempo incubación (d)	$K_d$ (P2)	$K_d$ (P7)	$K_d$ (P10)
0	0.36 ± 0.00*	0.52 ± 0.00	6.60 ± 0.31
3	0.41 ± 0.00	0.54 ± 0.01	5.98 ± 0.24
7	0.35 ± 0.01	0.60 ± 0.00	6.73 ± 0.30
14	0.49 ± 0.00	0.61 ± 0.00	6.44 ± 0.31
21	0.52 ± 0.01	0.75 ± 0.03	6.75 ± 0.17
29	0.42 ± 0.00	0.79 ± 0.02	6.70 ± 0.12

\* Desviación estándar respecto del valor medio de dos replicados.

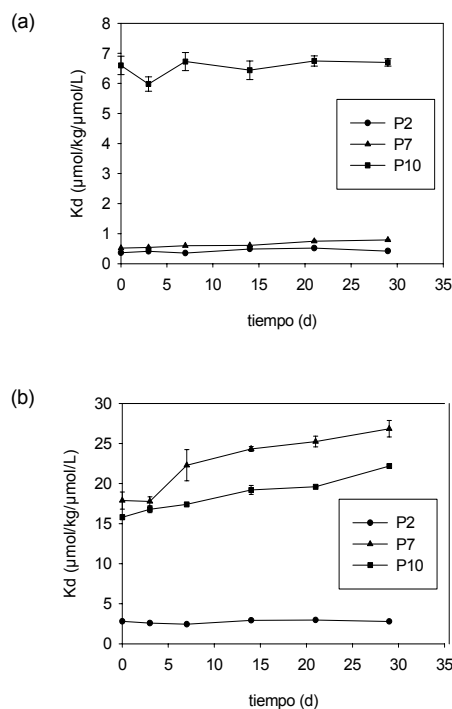
**Tabla 3.** Coeficientes de distribución ( $K_d$ ) de triciclazol en suelos incubados 0, 3, 7, 14, 21 y 29 días a 20 °C y contenido de humedad 40 % de la capacidad máxima de retención de agua del suelo.

Tiempo incubación (d)	$K_d$ (P2)	$K_d$ (P7)	$K_d$ (P10)
0	2.79 ± 0.14	17.88 ± 1.06	15.76 ± 0.30
3	2.57 ± 0.07	17.76 ± 0.59	16.82 ± 0.44
7	2.43 ± 0.10	22.29 ± 1.94	17.41 ± 0.19
14	2.93 ± 0.00	24.32 ± 0.30	19.21 ± 0.56
21	2.97 ± 0.00	25.24 ± 0.66	19.63 ± 0.06
29	2.78 ± 0.09	26.84 ± 1.03	22.19 ± 0.14

\* Desviación estándar respecto del valor medio de dos replicados.

Con el tiempo de incubación los valores de  $K_d$  se mantienen sin cambios significativos en el caso del suelo P2, de muy baja capacidad de adsorción de triciclazol. Por el contrario, en los suelos de mayor capacidad de adsorción de triciclazol P7 y P10 los valores de  $K_d$  se incrementan por un factor de x 1.5 y 1.4, respectivamente, en comparación con la determinación realizada a tiempo 0. La Figura 2 muestra estos cambios en los valores de  $K_d$  en estos dos suelos. Estos resultados indican que, además de difusión a sitios más inaccesibles de la materia orgánica, otros fenómenos como la difusión lenta a poros del suelo están también implicados en el incremento de  $K_d$ . Este proceso dependería en gran medida del tamaño de los poros del suelo, de la tortuosidad de los mismos así como de impedimentos estéricos de la molécula de plaguicida en cuestión (Scow y Alexander, 1992; Pignatello y Xing, 1995). En el caso del suelo P10, su alto contenido en arcilla y el carácter alterado de la misma hace que sea un suelo muy estructurado y con un mayor número de poros de menor tamaño donde puede tener lugar este fenómeno de difusión lenta. Por otra parte, el mayor tamaño de la molécula de triciclazol en

comparación con la de metalaxyl (Figura 1) puede explicar este incremento en la adsorción con el tiempo de residencia en el suelo P10.



**Fig. 2.** Coeficientes de distribución  $K_d$  de metalaxyl (a) y triciclazol (b) en los suelos P2, P7 y P10 con el tiempo de incubación.

#### 4. Conclusiones

Las determinaciones de los coeficientes de distribución a distintos tiempos de residencia en el suelo para los fungicidas metalaxyl y triciclazol indican que la adsorción de estos fungicidas en suelos puede no ser un simple proceso de equilibrio, como se asume en la mayoría de los modelos de dinámica de plaguicidas en suelo. Esto es particularmente importante en los suelos de alto contenido en materia orgánica y arcilla, y se ve influenciado tanto por las características del suelo como las del plaguicida en cuestión.

*Agradecimientos.* Este trabajo ha sido financiado con el proyecto AGL 2001-1554 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y RNM 124 de la Junta de Andalucía. M.C. Fernandes agradece a la Fundación de Ciencia y Tecnología de Portugal por su beca predoctoral BFRH/BD/721/2000 del Programa POCTI.

#### Referencias

Cox, L., Hermosín, M.C., Celis, R. y Comejo, J. 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31, 1306-1316.

- Cox, L., Koskinen, W.C. y Yen, P.Y. 1998. Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Sci. Soc. Am.* 62: 342-347.
- Cox, L. y Walker, A. 1999. Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere* 38, 2707-2718.
- Fernandes, M.C., Cox, L., Hermosin, M.C. y Cornejo, J. 2003. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest Manag. Sci.* 59, 545-552.
- Gaillardon, P. y Sabar, M. 1994. Changes in concentrations of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures. *Weed Res.* 34: 243-250.
- Jurado-Exposito y Walker, A. 1998. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios. *Weed Research* 38: 309-318.
- McCall, P.J. y Agin, G.L. 1985. Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 4: 37-44.
- Pignatello, J.J. y Xing, B. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1-11.
- Roldán, I., Hermosin, M. C. y Cornejo, J. 1993. Tricyclazol retention by soils. *Sci. Total Environ.* 132, 217-228.
- Scow, K.M. 1991. Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil. En: Linn, D.m. et al (eds) *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in soil*. SSSA special publication no. 32. SSSA Madsion, Wis, pp 73-114.
- Scow, K.M. y Alexander, M. 1992. Effect of diffusion on the kinetics of biodegradation: experimental results with synthetic aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 128-134.
- Scow, K.M. y Hutson, J. 1992. Effect of diffusion and sorption on biodegradation: Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 119-127.
- Scow, K.M. y Johnson, C.R., 1997. Effect of sorption on biodegradation. *Advances in Agronomy* 58: 1-56
- Shelton, D.R. y Doherty, M.A. 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1078-1084.
- Scribner, S.L., Benzing T.R., Sun S. and Boyd, S.A. 1992. Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. *J. Environ. Qual.* 21: 115-120.
- Tomlin CDS, 2000. The Pesticide Manual, 12 th edn, BCPC, Farnham, Surrey, UK, pp. 604; 935
- Walker, A. 1987. Evaluation of a simulation model of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Res.* 27: 143-152.
- Weber, J.B. 1982. Ionization and adsorption-desorption of tricyclazole by soil organic matter, montmorillonite clay and Cape Fear sandy loam soil. *J. Agric. Food Chem.* 30, 584-588.