

Study of the effect of olive mill waste "alperujo" addition on the persistence of diuron in olive groves

A. Cabrera¹, A. Fernández-Hernández², C. García-Ortiz Civantos², L. Cox¹, P. Velarde¹ & J. Cornejo¹

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de la aplicación de alperujo (residuo de almazara) sobre la persistencia y el movimiento del herbicida diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea] en un olivar en Mengíbar (Jaén, España). La parcela se dividió en 2 subparcelas, una en la que no se aplicó enmienda al suelo y otra donde se aplicó alperujo (18000 kg ha⁻¹). Tras la aplicación del herbicida a una dosis de 2 kg/ha se tomaron muestras de suelo por triplicado en cada subparcela, a distintas profundidades y distintos días desde la aplicación de diuron. Después de secar, limpiar las muestras de suelo y tamizarlas, se procedió a la extracción de diuron con metanol y se analizó por HPLC. Se observó una mayor cantidad de diurón en el suelo enmendado que en el suelo no enmendado en todas las muestras. Sin embargo, la movilidad de diuron no aumentó con el tiempo en el suelo enmendado.

Palabras-clave: alperujo, diuron, olivar, persistencia, suelo.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the effect of "alperujo" (olive mill waste) on the persistence and the mobility of the herbicide diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] in an olive grove from Mengíbar (Jaén, Spain). The plot was divided in two subplots, one where no amendment was applied and another one where "alperujo" was applied to the soil (18.000 kg ha⁻¹). After herbicide application at a rate of 2 kg/ha, three replicates of soil were sampled at each subplot, at different depths and different days after diuron application. After drying, cleaning and sieving samples diuron was extracted with methanol and the extracts were analyzed by HPLC. Higher amounts of diuron were recovered from amended soil than from non amended soil in every sample. However, diuron mobility in amended soil did not increase with time.

¹ Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Apartado de Correos 1052, 41080 Sevilla, España, e-mail: macabrera@irnase.csic.es; ² IFAPA Centro Venta del Llano, Ctra. Bailén-Motril Km. 18.5, P.O. Box 50, 23620 Mengíbar, Spain.

Key-words: alperujo, diuron, olive grove, persistence, soil.

INTRODUCCIÓN

España es el principal país productor de aceite de oliva, seguido de Italia y Grecia (Luchetti, 2002). En los años 70 apareció en España el proceso de centrifugación en 3 fases para la extracción de aceite de oliva (Alburquerque *et al.*, 2004), que respecto al sistema de presión tradicional presentaba ventajas como la automatización del proceso, mejor calidad del aceite, y menor necesidad de espacio, sin embargo también tenía inconvenientes, como el mayor gasto de agua y energía, instalaciones más caras y la generación de una gran cantidad de residuo líquido (alpechín) muy contaminante (Roig *et al.*, 2006). Para evitar el inconveniente de la generación de alpechín se desarrolló a principio de los años 90 el sistema de centrifugación de dos fases para la extracción de aceite de oliva, en el que además del aceite de oliva se genera un residuo sólido con elevado contenido en humedad (56-75%) que se llama alperujo (Alburquerque *et al.*, 2004).

Roig *et al.* (2006) proponen una serie de procesos para la reutilización del alperujo, entre los que se encuentran la aplicación directa de este residuo como enmienda de suelos porque proporciona materia orgánica y K y la concentración de metales pesados es casi inexistente en comparación con otros residuos orgánicos propuestos como fertilizantes o enmendantes agrícolas (Alburquerque *et al.*, 2004). Para evitar desequilibrios nutricionales debido a la elevada relación C/N que tiene el alperujo Thompson & Nogales (1999) recomiendan añadirle N mineral antes de aplicarlo como enmienda.

El uso de enmiendas orgánicas además de mejorar las propiedades físicas y químicas

de los suelos, puede prevenir la contaminación de suelos, sedimentos y acuíferos por reducir la movilidad de los plaguicidas debido al aumento en la adsorción (Guo *et al.*, 1993; Arienzo *et al.*, 1994; Barriuso *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1997, 1999 & Sánchez-Camazano *et al.*, 2000). Si *et al.* (2006) obtuvieron un aumento de la adsorción y disminución de la lixiviación del herbicida etametsulfurón metilo en un suelo enmendado con turba comercial en comparación con el mismo suelo enmendado con ácidos húmicos y Majumdar & Singh (2007) observaron que la aplicación de cenizas finas producía una disminución en la movilidad de metribuzin en columnas empaquetadas con un suelo arenoso. Últimamente se está estudiando la influencia de la aplicación de alperujo a suelos en el comportamiento de plaguicidas (Albarrán *et al.*, 2003 y 2004; Fernandes *et al.*, 2006; Cox *et al.*, 2007 & Delgado-Moreno *et al.*, 2007). La adición de alperujo y alperujo extractado a un suelo arenoso produjo un aumento en la adsorción y persistencia del herbicida simazina y la disminución de la lixiviación y mineralización en comparación con el suelo no enmendado (Albarrán *et al.*, 2003 y 2004). Y Delgado Moreno *et al.*, (2007) también obtuvieron un aumento en la adsorción de cuatro herbicidas de la familia de las triazinas cuando al suelo se aplicaba alperujo respecto al suelo no enmendado. Sin embargo, la adición de alperujo no siempre implica un aumento en la adsorción de plaguicidas a pesar del aumento en C orgánico, por ejemplo, Fernandes *et al.* (2006) no observaron ningún aumento en la adsorción del fungicida metalaxil en suelos enmendados con alperujo al compararlos con el mismo suelo no enmendado, aunque sí observaron una disminución en la lixiviación y aumento en la persistencia del fungicida. Cox *et al.* (2007) tampoco observaron ningún cambio en la adsorción del herbicida diuron en un

suelo arcilloso enmendado con alperujo.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la aplicación de alperujo en la persistencia del herbicida diuron en condiciones reales de campo, de lo que no nos consta que haya estudios previos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Herbicida, suelo y enmienda orgánica

Diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea] es un sólido cristalino e incoloro. Su peso molecular es $233,1 \text{ g mol}^{-1}$, punto de fusión: $158\text{-}159 \text{ }^\circ\text{C}$, coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$): $2,85 \pm 0,03$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y densidad: $1,48 \text{ g cm}^{-3}$. La solubilidad en agua es $37,4 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tomlin, 2008). Su estructura molecular se muestra en la Figura 1. Diuron es un herbicida sistémico que se absorbe principalmente por las raíces y se transporta por el xilema. Interfiere en el proceso fotosintético a nivel de la reacción de Hill (Liñán, 2006).

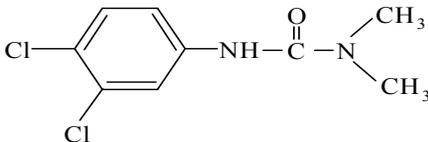


Figura 1 - Estructura molecular del herbicida diuron

El compuesto utilizado ha sido el producto técnico adquirido a Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburgo, Alemania) (99% de pureza).

El suelo de la parcela donde se realizó el estudio de persistencia se tomó a una profundidad de 0 a 20 cm, se secó al aire, se molió y se tamizó con un tamiz de 5 mm de luz de malla. Las propiedades físico-químicas fueron determinadas por el Servicio

de Análisis de Suelos del IRNAS. El contenido en materia orgánica se determinó por oxidación con dicromato según Nelson & Sommers (1982), el pH del suelo se midió en una mezcla suelo/agua 1:2 (p/p) y la textura se determinó por sedimentación. Se trata de un suelo arcillo limoso, con un contenido de arcilla de 51,6 % y de limo de 42,1 %. El pH es 8,24, contenido en materia orgánica (MO) 1,84 % y en CaCO_3 33 %.

El alperujo utilizado como enmienda orgánica del suelo procede de la almazara del centro IFAPA Venta del Llano situado en Mengíbar (Jaén, España). Para disminuir el elevado contenido en humedad se secó al aire libre y se sometió a volteo con máquina-pala, pero no se sometió a ningún proceso de compostaje, tratándose por tanto de un alperujo fresco. El alperujo también se analizó en el Servicio de Análisis del IRNAS con los resultados de pH: 5,8, contenido en MO 90 %, en N 2,55 % y relación C/N 18,3.

Estudios de campo

El estudio en condiciones reales de campo se realizó en un olivar experimental de 50 ha del IFAPA Venta del Llano de Mengíbar (Jaén, España). El clima de la zona es típicamente mediterráneo. El riego se realizó mediante goteo con dos goteros por olivo que aplicaban un total de 16 L/h. En el año 2005 el riego fue de 11,408 L/olivo desde el 1 de Febrero hasta el 26 de Septiembre y en el año 2006 el riego se aplicó desde la segunda quincena del mes de abril hasta la primera quincena del mes de octubre con un total de 8,544 L/olivo. La lluvia desde Septiembre de 2005 a Agosto de 2006 fue de 492 L m^{-2} . En la Figura 2 se muestra la lluvia diaria medida durante el tiempo de muestreo.

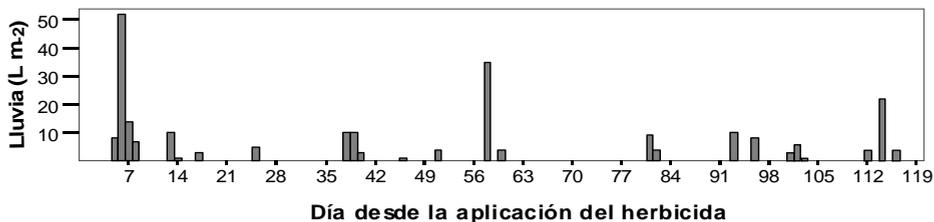


Figura 2 - Pluviometría registrada durante el periodo de toma de muestras.

En la parcela se seleccionaron seis subparcelas por sorteo, con 4 olivos (de 64 años en el 2008) cada una y con un marco de plantación 12 x 12 m (Figura 3). La composición del suelo y pendiente en todas las subparcelas era igual. En tres subparcelas se aplicó alperujo como enmienda orgánica y se les llamó A (A1, A2 y A3) y al suelo de las otras tres subparcelas no se les aplicó ninguna enmienda y se les dio el nombre de T (T1, T2 y T3). En todas las subparcelas se aplicó el herbicida diuron a una dosis de 2 kg/ha con pulverizadora el día 5 de Octubre de 2005. Las muestras se tomaron con una barrena a tres profundidades distintas: 0-10, 10-20 y 20-30 cm los días 7, 14, 21, 49, 70

y 117 después de la aplicación del herbicida. Las muestras de suelo se secaron al aire, se limpiaron de piedras, hojas, raíces, etc. y se tamizaron con un tamiz de 5 mm de luz de malla. La extracción de diuron se realizó dos veces con metanol relación 1:2 (p/v) suelo/metanol. Los extractos se mezclaron y se llevaron a sequedad en un rotavapor a 40 °C. El residuo se redisolvió con 2 mL de metanol y se analizó por HPLC Waters, columna Nova Pack C18 de 150 mm de longitud x 3,9 mm de diámetro interno, fase móvil 60:40 agua-acetonitrilo, flujo 1 mL min⁻¹, detector de fotodiodos a 250 nm. El tiempo de retención de diuron fue de 4,5 min.

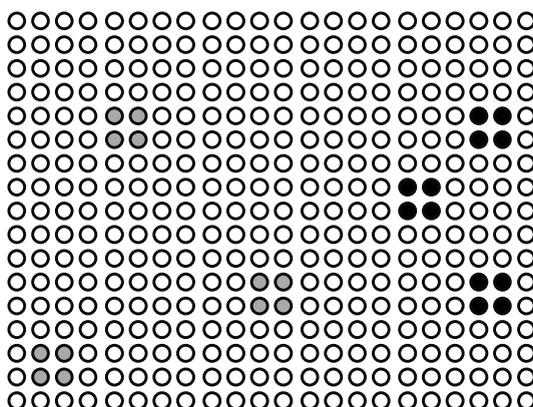


Figura 3 – Esquema de la parcela donde se realizó el estudio de campo. En gris las subparcelas donde se aplicó alperujo como enmienda orgánica y en negro parcelas donde no se aplicó alperujo y se utilizó como testigo.

Los datos se trataron con el programa estadístico SPSS para Windows versión 15, se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) y la comparación múltiple de las medias para cada tratamiento y profundidad se realizó con el test de Duncan, con un nivel de significación asociado $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las cantidades totales extraídas de diuron de las muestras de las parcelas no enmendadas y enmendadas con alperujo se muestran en la Tabla 1. Las cantidades más altas de diuron corresponden a los 10 primeros cm del suelo, lo que pone de manifiesto la baja movilidad que presenta este herbicida y que otros autores han observado (González-Pradas *et al.*, 2000; Guzzella *et al.*, 2006 &

Stork *et al.*, 2008). Sin embargo, también se encuentran cantidades significativas de diuron a 20-30 cm de profundidad, que puede ser atribuido al flujo preferencial del herbicida en el suelo por el alto contenido en arcilla. El fenómeno de flujo preferencial es responsable de que moléculas hidrofóbicas se detecten en aguas subterráneas (Jarvis, 2007; Kodesova *et al.*, 2008 & Cuevas *et al.*, 2008).

De forma general, se observan cantidades significativamente menores en las muestras de suelo no enmendado que en las muestras de suelo de las parcelas enmendadas con alperujo. En estudios previos de laboratorio se ha observado un aumento en la adsorción de diuron cuando al suelo se le aplicaba alperujo, en comparación con la adsorción del herbicida en el mismo suelo sin enmienda. El coeficiente

Tabla 1 - Cantidad de diuron extraído ($\mu\text{g g}^{-1}$) de las muestras de suelo del olivar de Mengibar (Jaén).

Días	Profundidad (cm)	Sin enmienda (T)	Alperujo (A)
7	0-10	0,202 ^b ± 0,025	0,553 ^a ± 0,088
	10-20	0,102 ^b ± 0,009	0,299 ^a ± 0,073
	20-30	0,133 ^b ± 0,023	0,279 ^a ± 0,062
14	0-10	0,092 ^b ± 0,018	0,538 ^a ± 0,087
	10-20	0,066 ^b ± 0,010	0,286 ^a ± 0,056
	20-30	0,050 ^b ± 0,009	0,111 ^a ± 0,025
21	0-10	0,095 ^b ± 0,010	0,167 ^a ± 0,019
	10-20	0,034 ^b ± 0,004	0,120 ^a ± 0,024
	20-30	0,027 ^b ± 0,005	0,052 ^a ± 0,007
49	0-10	0,037 ^b ± 0,005	0,058 ^a ± 0,007
	10-20	0,020 ^b ± 0,003	0,027 ^a ± 0,003
	20-30	0,010 ^b ± 0,001	0,035 ^a ± 0,006
70	0-10	0,018 ^b ± 0,002	0,069 ^a ± 0,015
	10-20	0,010 ^b ± 0,001	0,039 ^a ± 0,009
	20-30	0,006 ^b ± 0,000	0,052 ^a ± 0,014
117	0-10	0,009 ^b ± 0,001	0,015 ^a ± 0,002
	10-20	0,004 ^b ± 0,000	0,011 ^a ± 0,002
	20-30	0,004 ^b ± 0,000	0,008 ^a ± 0,001

Nota: Distintas letras en la misma fila indican diferencias significativas entre los tratamientos (sin enmienda o enmendado con alperujo) del suelo, para un mismo día y la misma profundidas ($p < 0,05$, Test de Duncan).

de adsorción de Freundlich (k_f) aumentaba por un factor de 2.4 en el suelo enmendado respecto al suelo no enmendado. No sólo se extraen cantidades mayores de diuron del suelo enmendado con alperujo en la parte más superficial del suelo (0-10 cm), sino también a profundidades mayores 10-20 y 20-30 cm que en el suelo sin enmienda, lo cual podría deberse a la formación de complejos móviles entre diuron y la materia orgánica soluble de la enmienda o bien, a la competencia de diuron y la materia orgánica soluble de la enmienda por los sitios de adsorción del suelo, como observaron Thevenot *et al.* (2008). No obstante estos autores observaron este hecho en un suelo arenoso, distinto a nuestro tipo de suelo que es arcilloso y en otro suelo no observaron ningún efecto de la enmienda en la lixiviación de diuron. En estudios previos que hemos realizado en laboratorio en columnas de suelo empaquetadas manualmente no se detectaba diuron en los lixiviados recogidos, tanto del suelo no enmendado como del suelo enmendado con alperujo. González-Pradas *et al.* (1998) obtuvieron resultados similares a los nuestros de laboratorio, no detectaron el herbicida en los lixiviados de columnas empaquetadas con un suelo calcáreo original y el mismo suelo enmendado con turba a dos dosis distintas, siendo la cantidad de diuron aplicada muy superior a la que nosotros aplicamos, con el objetivo de simular la contaminación del suelo por el herbicida. Sin embargo, Fava *et al.* (2006) clasificaron al herbicida diuron como contaminante de suelos, según el índice de lixiviación calculado en base a propiedades intrínsecas como la persistencia y la movilidad. Estos resultados contradictorios ponen de manifiesto la importancia de la naturaleza del suelo en la movilidad de diuron (Thevenot *et al.*, 2008).

CONCLUSIONES

La aplicación de alperujo como enmienda orgánica a suelos agrícolas resuelve el problema de eliminación de este residuo, generado en la obtención de aceite de oliva, por el sistema de centrifugación de dos fases. La adición de este residuo al suelo, en las condiciones de nuestro estudio, ha dado lugar a un aumento en la persistencia del herbicida diuron, debido probablemente al aumento de la adsorción del herbicida en el suelo por el aumento en materia orgánica aportado por la enmienda. No obstante hay que considerar el tipo de suelo, ya que en suelos arenosos es posible la formación de complejos móviles entre diuron y la materia orgánica soluble o la competencia entre el herbicida y la materia orgánica soluble por los sitios de adsorción, lo que favorecería la movilidad del herbicida en el suelo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto AGL 2007-65771-C02-01 del MICINN y el grupo de investigación RNM 124 de la Junta de Andalucía. Alegría Cabrera agradece al MICINN la concesión de una beca FPI.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Ortega-Calvo, J.J. & Cornejo, J. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Management*, 19: 150-156.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A. & Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended

- with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere*, 54: 717-724.
- Alburquerque, J.A., González, J., García, D. & Cegarra, J. 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91: 195-200.
- Arienzo, M., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J. & Crisanto, T. 1994. Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils. *Chemosphere*, 29: 1245-1252.
- Barriuso, E., Houot, S. & SerraWittling, C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Science*, 49: 65-75.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Becker, A. & Cornejo, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 65: 151-161.
- Cox, L., Hermosín, M.C. & Cornejo, J. 1999. Leaching of simazine in organic-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30: 1697-1706.
- Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosín, M.C. & Cornejo, J. 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *European Journal of Soil Science*, 58: 714-721.
- Cuevas, M.V., Cox, L., Calderón, M.J., Hermosín, M.C. & Fernández, J.E. 2008. Chloridazon and lenacil dissipation in a clayey soil of the Guadalquivir river marshes (southwest Spain). *Agriculture Ecosystems & Environment*, 124: 245-251.
- Delgado-Moreno, L., Almendros, G. & Peña, A. 2007. Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments - Effect on sorption-desorption of triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 836-843.
- Fava, L., Orru, M.A., Businelli, D., Scardala, S. & Funari, E. 2006. Leaching potential of some phenylureas and their main metabolites through laboratory studies. *Environmental Science Pollution Research*, 13: 386-391.
- Fernandes, M.C., Cox, L., Hermosín, M.C. & Cornejo, J. 2006. Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest Management Science*, 62: 1207-1215.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Fernández-Pérez, M., Socias-Viciano, M. & Ureña-Amate, M.D. 1998. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Water Research*, 32: 2814-2820.
- González-Pradas, E., Flores-Céspedes, F., Ureña-Amate, M.D., Fernández-Pérez, M., Garratt, J. & Wilkins, R. 2000. Leaching and persistence of imidacloprid and diuron in a citrus crop in Valencia. *Fresenius Environmental Bulletin*, 9: 638-645.
- Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S. & Hinesly, T. D. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified carbo-rich wastes. *Journal of Environmental Quality*, 22: 186-194.
- Guzzella, L., Capri, E., Di Corcia, A., Barra Caracciolo, A. & Giuliano, G. 2006. Fate of diuron and linuron in a field lysimeter experiment. *Journal of Environmental Quality*, 35: 312-323.
- Jarvis, N.J. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58: 523-546.
- Kodesova, R., Kocarek, M., Kodes, V.,

- Simunek, J. & Kozak, J. 2008. Impact of soil micromorphological features on water flow and herbicide transport in soils. *Vadose Zone Journal*, 7: 798-809.
- Liñan, C. 2006. *Vademecum de productos fitosanitarios*. Ediciones Agrotécnicas, Madrid, España.
- Luchetti, F. 2002. Importance and future of olive oil in the world market - an introduction to olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 559-563.
- Majumdar, K. & Singh, N. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66: 630-637.
- Nelson, D.V. & Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A.L. Page, R.H. Miller & D.R. Keeney (eds) *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Biological Methods*, pp. 539-579. American Society of Agronomy and Soil Science of America, Madison, WI, USA.
- Roig, A., Cayuela, M.L. & Sánchez-Monedero, M.A. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26: 960-969.
- Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J. & Delgado-Pascual, R. 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 3018-3026.
- Si, Y., Zhang, J., Wang, S., Zhang, L. & Zhou, D. 2006. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, 130: 66-76.
- Stork, P.R., Bennett, F.R. & Bell, M.J. 2008. The environmental fate of diuron under a conventional production regime in a sugarcane farm during the plant cane phase. *Pest Management Science*, 64: 954-963.
- Thevenot, M., Dousset, S., Rousseaux, S. & Andreux, F. 2008. Influence of organic amendments on diuron leaching through an acidic and a calcareous vineyard soil using undisturbed lysimeters. *Environmental Pollution*, 153: 148-156.
- Thompson, R.B. & Nogales, R. 1999. Nitrogen and carbon mineralization in soil of vermi-composted and unprocessed dry olive cake ("orujo seco") produced from two-stage centrifugation for olive oil extraction. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 34: 917-928.
- Tomlim, C. D. 2008. *The e-Pesticide Manual. A World Compendium*, version 4.1. BCPC, Farham U.K.