

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ORGANO-HIDROTALCITA A UN SUELO AGRÍCOLA EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS FUNGICIDAS TEBUCONAZOL Y METALAXIL BAJO CONDICIONES REALES DE CAMPO

B. Gámiz, R. López-Cabeza, G. Facenda, P. Velarde, M.C. Hermosín, L. Cox y R. Celis

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avda Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

Existen numerosos trabajos que abordan las aplicaciones de arcillas naturales, inalteradas o modificadas, como adsorbentes de pesticidas para la depuración de aguas e incluso para actuar como soportes en formulaciones de liberación lenta del pesticida o como barreras inmovilizantes en suelos (Cornejo et al., 2008). La mayoría de estos estudios se han realizado bajo condiciones controladas en el laboratorio y usando minerales de la arcilla naturales del grupo de las esmectitas. En los últimos años, ha aumentado el interés por explotar las propiedades adsorbentes de los hidróxidos dobles laminares (HDLs), también conocidos como hidrotalcitas (HTs) o arcillas aniónicas, cuyas características estructurales guardan cierta relación con las de las esmectitas (Cornejo et al., 2008). Los LDHs consisten en láminas del tipo brucita de un metal divalente con sustituciones isomórficas que proporcionan a las láminas una carga permanente positiva y que es compensada con aniones intercambiables que se sitúan en el espacio interlamina. Aunque los resultados obtenidos hasta ahora ponen de manifiesto la elevada capacidad de adsorción de los LDHs para muchos pesticidas y la versatilidad que les confiere la posibilidad de modificarlos mediante la intercalación de aniones orgánicos en el espacio interlamina (Celis et al., 2014), su utilidad como enmendantes para aumentar la capacidad de adsorción de los suelos bajo condiciones ambientales reales aún no ha sido evaluada.

En este trabajo se ha modificado una hidrotalcita comercial de Mg y Al con aniones oleato y, tras confirmar su elevada capacidad de adsorción para los fungicidas tebuconazol y metalaxil, se ha evaluado su utilidad para reducir la movilidad de los fungicidas en parcelas experimentales y condiciones reales de campo. Concretamente, se ha pretendido confirmar, a nivel de campo, los posibles beneficios de la adición de la organo-hidrotalcita para aumentar el tiempo de residencia de los fungicidas en la capa superficial del suelo, donde ha de ejercer su acción, y atenuar la movilidad de los fungicidas bajo condiciones reales.

El estudio se realizó en un suelo de olivar de la finca experimental La Hampa, que el IRNAS (CSIC) posee en el Término Municipal de Coria del Río (Sevilla). Se trata de un suelo franco arenoso con las siguientes características: arena: 66%, limo: 16%, arcilla: 18%, CaCO₃: 19%, C orgánico: 0.60% y pH: 7.3. La organo-hidrotalcita empleada (HT-OLE) se preparó por el método de la reconstrucción del producto calcinado, haciendo interaccionar una hidrotalcita de Mg y Al comercial (Sigma-Aldrich), previamente calcinada durante dos horas a 550 °C, con una disolución acuosa de oleato sódico (Sigma-Aldrich) de aproximadamente 0.16 M, de forma similar al método descrito por Celis et al. (2014).

El estudio de la influencia de la adición de HT-OLE en la persistencia y movilidad de los fungicidas tebuconazol y metalaxil en el suelo se llevó a cabo por triplicado en parcelas experimentales de 1 m x 1 m. Tres de las parcelas se enmendaron con la organo-hidrotalcita a razón de 2 t/ha, mientras que otras tres se dejaron sin enmendar. La aplicación de los fungicidas tebuconazol (3 kg/ha) y metalaxil (6 kg/ha) se realizó el 8 de octubre de 2014 y durante 100 días se recogieron muestras de suelo a tres profundidades (0-5, 5-10 y 10-20 cm) que se analizaron para determinar el contenido de los fungicidas de las mismas.

Las temperaturas fueron relativamente altas para la época otoñal en la que se realizó el estudio, con máximas diarias entre 11.9 y 32.4 °C y mínimas entre 2.7 y 20.7 °C. La precipitación acumulada durante los días que duró el experimento fue de 298 mm, registrándose los picos de máxima precipitación de forma repartida en los días 2 (46 mm), 34 (32 mm), 51 (39 mm) y 66 (36 mm).

Metalaxil mostró una mayor lixiviación en las parcelas sin enmendar que en las enmendadas con HT-OLE. En éstas últimas, la máxima concentración del fungicida se mantuvo siempre en los primeros 5 cm de suelo, mientras que en las de suelo sin enmendar una mayor fracción del plaguicida alcanzó mayores profundidades (Table. 1). La organo-hidrotalcita tuvo, por tanto, la facultad de retener al metalaxil en el horizonte más superficial. Tebuconazol, por el contrario, se concentró

mayoritariamente en los primeros 0-5 cm de profundidad tanto en el suelo sin enmendar como en el suelo enmendado con HT-OLE. Esto se atribuyó a la ya de por sí elevada adsorción del tebuconazol en el suelo seleccionado, que limitó la movilidad del fungicida e hizo que el efecto del tratamiento con la organo-hidrotalcita fuera menos evidente.

Tabla 1. Concentración de metalaxil a diferentes profundidades y a distintos tiempos desde la aplicación del fungicida en muestras de suelo de parcelas sin tratar y tratadas con HT-OLE

Días	Suelo sin tratar			Suelo tratado con HT-OLE		
	Concentración metalaxil (mg/kg)			Concentración metalaxil (mg/kg)		
	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20
0	19.2 ± 0.8	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	24.3 ± 0.2	0 ± 0	0 ± 0
35	6.1 ± 0.8	1.8 ± 0.4	0.1 ± 0.0	8.5 ± 3.4	1.5 ± 0.4	0.1 ± 0.0
64	0.9 ± 0.4	1.2 ± 0.1	0.5 ± 0.1	2.5 ± 1.2	0.8 ± 0.0	0.4 ± 0.1
98	0.29 ± 0.1	0.54 ± 0.0	0.3 ± 0.0	1.2 ± 0.5	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1

Tabla 2. Concentración de tebuconazol a diferentes profundidades y a distintos tiempos desde la aplicación del fungicida en muestras de suelo de parcelas sin tratar y tratadas con HT-OLE

días	Suelo sin tratar			Suelo tratado con HT-OLE		
	Concentración tebuconazol (mg/kg)			Concentración tebuconazol (mg/kg)		
	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20
0	9.5 ± 2.5	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	12.1 ± 3.9	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
35	6.4 ± 2.0	0.3 ± 0.2	0.0 ± 0.0	5.0 ± 6.6	0.2 ± 0.5	0.0 ± 0.0
64	4.0 ± 1.8	0.3 ± 0.3	0.0 ± 0.0	3.8 ± 2.9	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0
98	2.5 ± 0.7	0.9 ± 1.7	0.4 ± 0.1	3.1 ± 2.2	0.7 ± 0.4	0.0 ± 0.0

Por tanto, la persistencia de los fungicidas en el horizonte más superficial (0-5 cm) varió dependiendo de cada caso. La persistencia de tebuconazol fue similar en las parcelas sin enmendar y enmendadas, al mismo tiempo que fue siempre mayor que la mostrada por metalaxil a lo largo de todo el experimento. Metalaxil permaneció más tiempo en el horizonte 0-5 cm en la parcela enmendada con HT-OLE, mostrando el papel inmovilizador de la organo-hidrotalcita.

Los resultados del presente trabajo permiten concluir que la práctica consistente en la adición de organo-hidrotalcitas a los suelos agrícolas podría ayudar a reducir el proceso de lixiviación de plaguicidas móviles y a aumentar el tiempo de residencia de los mismos en la capa superficial de suelo donde deben ejercer su acción.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través de los proyectos AGL2011-23779 y AGL2014-51897-R y por la Junta de Andalucía a través del Grupo de Investigación AGR-264, con parte de fondos FEDER-FSE. R. López-Cabeza agradece al MINECO la concesión de una beca pre-doctoral de FPI asociada al proyecto AGL2011-23779.

Cornejo J, Celis R, Pavlovic I, Ulibarri MA. 2008. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43, 155-175.

Celis R., Adelino M.A., Gámiz B., Hermosín M.C., Koskinen W.C., Cornejo J. 2014. Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide and long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: structure and sorptive properties. *Applied Clay Science*, 96, 81-90.