

## EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ORUJO DE ACEITUNA EN LA ADSORCIÓN, LIXIVIACIÓN Y BIODEGRADACIÓN DEL HERBICIDA SIMAZINA EN EL SUELO

A. ALBARRÁN<sup>1</sup>, R. CELIS<sup>2</sup>, M.C. HERMOSÍN<sup>2</sup>, A. LÓPEZ-PIÑEIRO<sup>1</sup> y J. CORNEJO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Extremadura. Avda. Elvas s/n. 06071 Badajoz, España. e-mail: [angliso@unex.es](mailto:angliso@unex.es)

<sup>2</sup>Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC. Avda. Reina Mercedes 10. 41012 Sevilla, España. e-mail: [rcelis@irnase.csic.es](mailto:rcelis@irnase.csic.es)

**Abstract.** Organic waste addition to agricultural soils, as a disposal strategy and to improve the structural characteristics and organic matter content of soils, can affect the behavior of other compounds that are also used in agriculture, such as pesticides. In this work, we have evaluated the effects of the addition of the final residue of the current technology for olive-oil extraction (*orujo*) on the sorption, leaching and biodegradation of the herbicide simazine in a low organic matter content soil. The addition of the waste increased the retention capacity of the soil and reduced simazine leaching and degradation. The results show the need of considering this kind of side-effects in order to optimize the combined use of organic amendments and agrochemicals as agricultural practices.

**Key words:** Simazine, orujo, adsorption, leaching, mineralization, organic wastes

**Resumen.** La adición de residuos orgánicos a los suelos agrícolas, como una alternativa para eliminar estos residuos y a la vez mejorar las propiedades estructurales y el contenido de materia orgánica de los suelos, puede afectar al comportamiento de otros compuestos que también se aplican en agricultura, tales como los plaguicidas. En este trabajo se han evaluado los efectos de la adición del residuo final del procesado de la aceituna para la obtención del aceite de oliva (*orujo*) en la adsorción, lixiviación y biodegradación del herbicida simazina en un suelo de bajo contenido en materia orgánica. La adición de orujo aumentó la capacidad de retención del suelo y disminuyó la lixiviación y biodegradación de simazina en el mismo, lo que pone de manifiesto la necesidad de tener en cuenta estos efectos a la hora de optimizar el uso combinado de enmiendas y fitosanitarios en agricultura.

**Palabras clave:** Simazina, orujo, adsorción, lixiviación, mineralización, residuos orgánicos

### INTRODUCCIÓN

En la actual tecnología de dos fases para el procesado de la aceituna (Vlyssides *et al.*, 1998), se genera un primer subproducto conocido como alperujo, del cual se extrae el aceite de orujo quedando un residuo final llamado orujo. Este residuo final posee, en la actualidad, pocos usos, llegando a suponer un

problema a la hora de eliminarlo sin dañar al medio ambiente. Uno de los posibles usos del orujo es su aplicación al suelo como enmienda orgánica, con el fin de mejorar la estructura del suelo e incrementar su contenido en materia orgánica (Cox *et al.*, 1997; Abu-Zreig y Al-Widyan, 2002). Este uso del orujo como enmienda orgánica puede ser de especial interés en muchos suelos de la Península Ibérica,

por sus bajos contenidos en materia orgánica. Por su bajo coste en el mercado e incorporándolo como enmienda orgánica, el orujo puede beneficiar las propiedades físico-químicas del suelo, si bien también resulta necesario considerar su posible efecto en la dinámica de otros compuestos que se utilizan en agricultura, tales como los plaguicidas (Cox *et al.*, 1997). En este trabajo, se presentan los cambios en la adsorción, degradación y movilidad del herbicida simazina en un suelo de Extremadura tras la adición de diferentes dosis de orujo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El suelo utilizado pertenece al horizonte Ap de una parcela de olivar de secano del Término Municipal de Castuera (Badajoz). Se trata de un Luvisol crómico, de textura franca (54% arena, 35% limo, 11% arcilla) y con una antigüedad de aplicación de simazina de 10 años, a razón de 2.3 kg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> de materia activa. Previo a su uso, el suelo se secó al aire y se tamizó usando un tamiz de 2 mm.

La enmienda orgánica (orujo) procedente de una industria del Alto Alentejo (Portugal) se molió y tamizó utilizando un tamiz de 1 mm y se añadió al suelo en el laboratorio a dos dosis diferentes: 5% y 10% en peso. El pH de los suelos osciló entre 5.30 para el suelo sin enmendar, 5.20 para el suelo con 5% orujo y 5.10 para el suelo con 10% orujo, mientras que el pH de la enmienda fue de 5.30. Los contenidos en carbono orgánico fueron del 0.56% (suelo sin enmendar), 2.20% (suelo con 5% orujo), 3.62 (suelo con 10% orujo) y 51.7% (orujo).

El herbicida simazina, no selectivo y preemergente, tiene una solubilidad en agua de 5 mg/l (20°C), y se utilizó con una pureza del 99%. La simazina marcada radiactivamente con C<sup>14</sup> tenía una actividad específica  $\geq 5\text{mCi/mmol}$  y pureza radiactiva  $\geq 95\%$ .

Las isotermas de adsorción-desorción de simazina de los suelos se obtuvieron por

duplicado haciendo interaccionar 10 g de suelo con 10 ml de disoluciones de simazina con concentraciones entre 1 y 20  $\mu\text{M}$ . Las suspensiones se agitaron durante 24 h, se centrifugaron y se analizó el sobrenadante por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El estudio de la desorción se realizó a tres concentraciones diferentes, por diluciones sucesivas. Los resultados se adsorción-desorción se ajustaron a la ecuación linealizada de Freundlich:  $\text{Log } C_s = \text{Log } K_f + N_f \text{Log } C_e$ , donde  $C_s$  ( $\mu\text{mol/kg}$ ) es la cantidad de simazina adsorbida a la concentración de equilibrio  $C_e$  ( $\mu\text{mol/l}$ ) y  $K_f$  y  $N_f$  son las constantes empíricas de Freundlich.

La lixiviación de simazina en el suelo sin enmendar y enmendado se estudió utilizando columnas empaquetadas a mano (por triplicado) de un tamaño de 5 cm de diámetro y 20 cm de alto, a las que se añadió la simazina a una dosis de 2.3 kg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> de materia activa. Diariamente se añadieron 50 ml de agua y se recogieron los lixiviados, los cuales se filtraron y analizaron por HPLC.

El estudio de mineralización de simazina se llevó a cabo tomando 25 g de suelo, a los cuales se le añadió la cantidad de simazina correspondiente a una dosis de 2.3 mg kg<sup>-1</sup> y la parte correspondiente de simazina marcada con C<sup>14</sup> para aportar  $\approx 80.000$  d.p.m. El suelo se incubó a 20°C en erlenmeyers de vidrio y el CO<sub>2</sub> desprendido por la mineralización del herbicida se recogió en una trampa de sosa 0.5 M, cuya radiactividad se midió periódicamente usando un equipo de contador de centelleo líquido modelo Beckman LD 5000 TD.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Adsorción-desorción

La adición de orujo al suelo provocó un aumento de la adsorción de simazina (Fig. 1). Este hecho se refleja en la Tabla 1 a través del aumento del valor de la constante de adsorción de Freundlich,  $K_f$ , con la cantidad de orujo añadido al suelo (Celis *et al.*, 1998). La

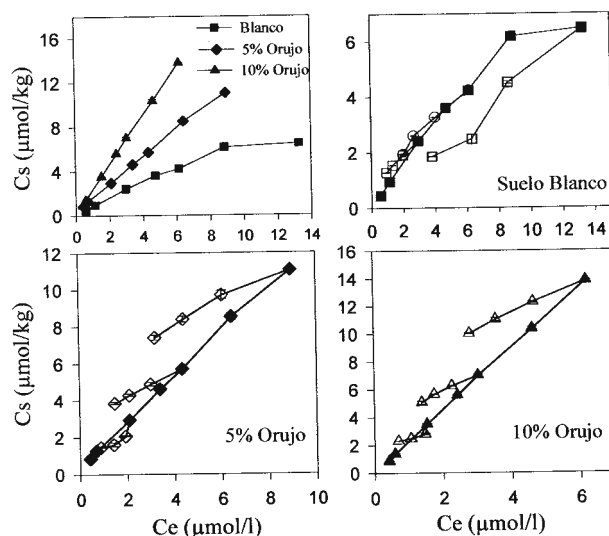


FIGURA 1. Isothermas de adsorción y desorción de simazina en el suelo sin enmendar y enmendado.

TABLA 1. Coeficientes de Freundlich en la adsorción de simazina en los suelos.

Suelo	$K_f$	$N_f$	$R^2$
Sin enmendar	$0.94 \pm 0.10^*$	$0.82 \pm 0.06^*$	0.975
5% Orujo	$1.69 \pm 0.07$	$0.85 \pm 0.03$	0.996
10% Orujo	$2.34 \pm 0.16$	$0.98 \pm 0.01$	0.999

materia orgánica es un componente principal en la retención de herbicidas por el suelo, y en particular para herbicidas poco solubles como la simazina (Celis *et al.*, 1997a). Parece, por tanto, que la materia orgánica del orujo aporta sitios de adsorción para la simazina y su adición contribuye a una mayor capacidad de retención por parte del suelo. Por otra parte, la histéresis existente entre las ramas de adsorción y de desorción de las isothermas (Fig. 1) parece aumentar considerablemente tras la adición del orujo, especialmente para las isothermas de desorción obtenidas a partir del punto de mayor concentración. Esto indica que la adición de orujo no sólo aumenta la capacidad de adsorción del suelo para el

herbicida simazina sino también la fuerza del enlace (Celis *et al.*, 1997b).

**Lixiviación**

Las curvas de lixiviación de simazina en columnas de suelo sin enmendar y enmendado (Fig. 2) muestran cómo la adición de orujo retarda hasta los 1500 ml (10% orujo), el pico de máxima concentración de simazina en los lixiviados, apareciendo a su vez en concentraciones más bajas que el suelo original. Se deduce así que, tal y como se ha observado con otras enmiendas orgánicas, la adición de orujo retrasa el movimiento vertical de la simazina en el suelo (Cox *et al.*, 2001). En la Tabla 2 puede observarse cómo la lixi-

viación acumulada en el suelo sin enmendar asciende al 87%, mientras que para el suelo tratado con orujo existe una gran cantidad de simazina que no lixivia, probablemente debido a procesos de adsorción irreversible y/o

degradación. Estas cantidades de simazina no lixiviada ascienden al 45% del total en el suelo con un 5% de orujo y al 70% en el suelo con un 10% de orujo.

TABLA 2. Porcentajes acumulados de simazina lixiviada durante el experimento de lixiviación.

Días	Blanco		5% Orujo		10% Orujo	
	%	Error estándar	%	Error estándar	%	Error estándar
15	16	± 5	1	± 0	0	± 0
25	75	± 5	33	± 2	1	± 1
40	83	± 4	51	± 1	21	± 2
66	87	± 4	55	± 1	30	± 1

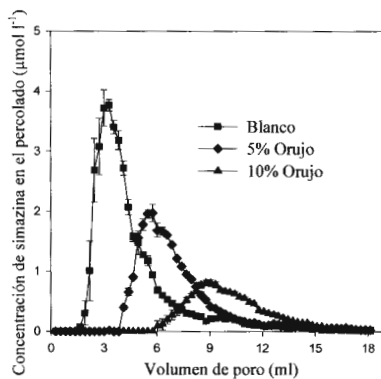


FIGURA 2. Curvas relativas de lixiviación de simazina.

### Mineralización

Los datos de la Tabla 3 reflejan que transcurridos los 51 días del experimento, se mineraliza un 30% de la simazina en el suelo sin enmendar, mientras que en el suelo enmendado con orujo la mineralización no llega al 5%. Esto indica que el orujo reduce la viabilidad de la simazina como fuente de carbono para los microorganismos del suelo o bien tiene un efecto tóxico sobre los mismos (Barriuso *et al.*, 1997; Albarrán *et al.*, 2003). En definitiva, el orujo produce un aumento de la persistencia de la simazina en los suelos aplicados reduciendo la mine-

ralización por parte de los microorganismos presente en el suelo.

### CONCLUSIONES

La adición de orujo puede tener una gran influencia en la adsorción, degradación y lixiviación de herbicidas en los suelos agrícolas. En concreto nuestros resultados muestran un aumento importante de la adsorción del herbicida simazina, una menor lixiviación y un aumento de la persistencia como consecuencia de una menor mineralización por los microorganismos del suelo. Parece impor-

TABLA 3. Porcentajes de simazina mineralizada durante su incubación en el suelo sin enmendar y enmendado con orujo.

	15 DÍAS		30 DÍAS		51 DÍAS	
	%	Error estándar	%	Error estándar	%	Error estándar
BLANCO	4.07	± 0.39	22.53	± 0.24	30.74	± 0.64
5% ORUJO	0.80	± 0.06	2.40	± 0.16	3.66	± 0.28
10% ORUJO	0.59	± 0.01	2.08	± 0.21	3.03	± 0.19

tante, por tanto, tener en cuenta estos efectos a la hora de fijar las dosis de este tipo de enmienda así como las de los plaguicidas que se coapliquen con ella en suelos agrícolas.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos 2PR02B030 y IPR00D002 de la Junta de Extremadura y parcialmente por el proyecto CAO-01-010 de la Junta de Andalucía. Los autores agradecen al Dr. J.J. Ortega-Calvo por su ayuda el diseño del experimento de mineralización. A. Albarrán también agradece a la Junta de Extremadura por su Beca de Formación de Personal Investigador.

#### REFERENCIAS

Abu-Zreig, M., Al-Widyan, M. (2002): Influence of olive mills solid waste on soil hydraulic properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 505-517.

Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Ortega-Calvo, J.J., Cornejo, J. (2003): Effect of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manag.* 19, 150-156.

Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. (1997): Influence of compost addition to

soil on the behaviour of pesticides. *Pest. Sci.* 49, 65-75.

Celis, R., Barriuso, E., Houot, S. (1998): Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *J. Environ. Qual.* 27, 1348-1356.

Celis, R., Cornejo, J., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C. (1997a): Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 436-443.

Celis, R., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (1997b): Sorption of thiazafururon by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.

Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Becker, A., Cornejo, J., (1997): Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosyst. Environ.* 65, 151-161.

Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C., Cornejo, J. (2001): Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1688-1695.

Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Gimouhopoulos, K., Zorpas, A. (1998): Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresen. Environ. Bull.* 7, 308-313.