

# Gránulos de organoarcilla como adsorbente para aumentar la persistencia del compuesto alelopático escopoletina en el suelo

## Organoclay granules as a sorbent to increase the persistence of the allelochemical scopoletin in soil

Jose Antonio Galán-Pérez\*, Beatriz Gámiz & Rafael Celis

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla, España  
(\*E-mail: jagalan@irnas.csic.es)

<https://doi.org/10.19084/rca.28566>

### RESUMEN

Los compuestos alelopáticos están recibiendo un gran interés como herbicidas respetuosos con el medio ambiente, pero su eficacia en el campo suele ser limitada debido a que generalmente presentan una escasa persistencia en los suelos. En este estudio se ha evaluado la incorporación en gránulos de organoarcilla como estrategia de protección del compuesto alelopático escopoletina frente a su rápida biodegradación en el suelo, con la finalidad de aumentar su persistencia y bioactividad. La cinética de adsorción de escopoletina en los gránulos de organoarcilla fue más lenta comparada con la adsorción en el polvo de la misma y sugirió un proceso controlado por difusión intraparticular. Tras la incorporación de escopoletina en los gránulos de organoarcilla, la vida media del compuesto alelopático en un suelo agrícola mediterráneo aumentó de 0,34 a 14,4 días en condiciones de laboratorio y de 0,54 a 20,1 días en condiciones de campo, respecto al compuesto libre en disolución. Además, la incorporación en los gránulos de organoarcilla mejoró la expresión de la fitotoxicidad de escopoletina en el experimento de campo, reduciendo la germinación y la longitud radicular de *Lactuca sativa* L. en mayor medida que el compuesto alelopático libre sin granular. Los resultados indican que la incorporación en gránulos de organoarcilla podría constituir una estrategia tecnológica eficaz para proteger a los compuestos alelopáticos de una rápida disipación en los suelos, aumentando su persistencia y mejorando su rendimiento en la protección de los cultivos.

**Palabras clave:** compuestos alelopáticos, bioherbicidas, fitotoxicidad, gránulos, organoarcillas.

### ABSTRACT

Allelochemicals have been proposed as eco-friendly herbicides, but they often display a limited performance under field conditions because of a short persistence in soils. In this study, incorporation into organoclay granules was investigated as a strategy to protect the allelochemical scopoletin from rapid biodegradation processes and prolong its persistence and bioactivity in soil. A kinetic study revealed that the adsorption of scopoletin on the granules was slower than on the organoclay powder and indicated an intraparticle pore diffusion mechanism. After being incorporated into the organoclay granules, the half-life of scopoletin in a Mediterranean soil increased from 0.34 to 14.4 days under laboratory conditions, and from 0.54 to 20.1 days under field conditions, compared to the free compound. The granules also favored the expression of the phytotoxicity of scopoletin in the field experiment, reducing the germination and root growth of *Lactuca sativa* L. to a greater extent than the free, non-granulated allelochemical. The results of this work indicate that incorporation into organoclay granules could represent a suitable technological approach to protect allelochemicals from rapid dissipation losses in soil, which may help increase their persistence for a better performance as crop protection products.

**Keywords:** allelochemicals, bioherbicides, phytotoxicity, granules, organoclays.

## INTRODUCCIÓN

La necesidad de buscar plaguicidas respetuosos con el medio ambiente ha generado interés en la investigación de compuestos alelopáticos. La alelopatía es un fenómeno por el cual plantas o microorganismos liberan compuestos que afectan al crecimiento de plantas vecinas, los cuales presentan interés como posibles bioherbicidas (Duke *et al.*, 2019).

La escopoletina (Figura 1) es un compuesto alelopático de la familia de las hidroxicumarinas que presenta actividad fitotóxica (Graña *et al.*, 2017). Sin embargo, su escasa persistencia en el suelo constituye una limitación importante en su aplicación como bioherbicida (Galán-Pérez *et al.*, 2021, 2022).

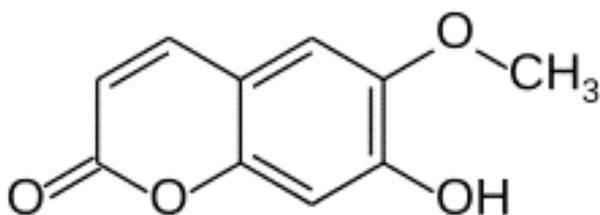


Figura 1 - Estructura química de la escopoletina.

En un estudio previo, la organoarcilla comercial Cloisita 10A, añadida como enmienda, mostró capacidad de aumentar la persistencia de escopoletina en suelos alcalinos gracias a su poder adsorbente (Galán-Pérez *et al.*, 2022). En forma de polvo, no obstante, el uso de organoarcillas presenta una serie de inconvenientes, como una rápida pérdida de su capacidad de adsorción en presencia de suelo y riesgos en su aplicación por la posible ingesta o inhalación del polvo. La granulación de las organoarcillas puede ayudar a reducir estos inconvenientes (Gámiz & Celis, 2021).

Los objetivos de este trabajo han sido: 1) comparar la capacidad adsorbente de la organoarcilla comercial Cloisita 10A en polvo y granulada hacia escopoletina, 2) evaluar el efecto de ambas en la disipación de escopoletina en un suelo alcalino en condiciones de laboratorio, 3) estudiar la persistencia y fitotoxicidad de gránulos de organoarcilla cargados con escopoletina bajo condiciones de campo.

## MATERIAL Y MÉTODOS

La escopoletina (SCOP) fue suministrada como compuesto de alta pureza (> 99,0%) por Merck (Spain).

El suelo (S) utilizado en el experimento de laboratorio fue un suelo mediterráneo franco arenoso de pH 8,4, con un 75% de arena, 6% de limo, 19% de arcilla y 0,34% de carbono orgánico.

La organoarcilla (OA) comercial Cloisita 10A, en forma de polvo, fue suministrada por BYK (Germany). Posee un espaciado basal de 1,92 nm, un 27,0% de C y un 1,13% de N. La granulación de la organoarcilla se llevó a cabo en un granulador DGI-01 (LSC, France) usando 50 ml de agua destilada como aglutinante por cada 50 g de OA. Una vez obtenidos, los gránulos se secaron a 60°C, seleccionando posteriormente los de un tamaño entre 63 µm y 2 mm.

El estudio de adsorción de escopoletina a la OA se llevó a cabo a 25°C poniendo en contacto 320 mg de OA, granulada y sin granular, con 250 ml de una disolución de escopoletina a una concentración de 2 mg/l. A tiempos seleccionados ( $t = 0, 8, 24, 48$  y 72 h) se tomaron muestras de la disolución sobrenadante y se analizaron por HPLC para determinar la cantidad de escopoletina adsorbida ( $q_t$ ).

Para el estudio de disipación de SCOP en condiciones de laboratorio se emplearon los siguientes tratamientos: a) S sin tratar + SCOP, b) S + OA en polvo (OA-P) + SCOP, c) S + OA granulada (OA-G) + SCOP y d) S + OA-G preadsorbidos con SCOP. Las incubaciones se llevaron a cabo a 25°C usando 1 g de suelo sin tratar o tratado con 20 mg de OA, una dosis de SCOP inicial ( $C_0$ ) de 9 mg/kg de suelo y una humedad del suelo del 30%, tomando muestras a  $t = 0, 1, 2, 3, 4$ , y 7 días para su extracción y análisis por HPLC, con el fin de determinar la concentración de SCOP residual en el suelo ( $C_s$ ).

El experimento en campo se realizó en un suelo muy similar al empleado en el estudio de laboratorio, de textura franco arenosa, pH 8,4 y 63% de arena, 21% de limo, 16% de arcilla y 1,42% de carbono orgánico. En parcelas de 0,5 x 0,5 m, se realizaron los siguientes tratamientos: 1) dos parcelas sin tratar (controles), 2) dos parcelas tratadas con una disolución de escopoletina y 3) dos parcelas

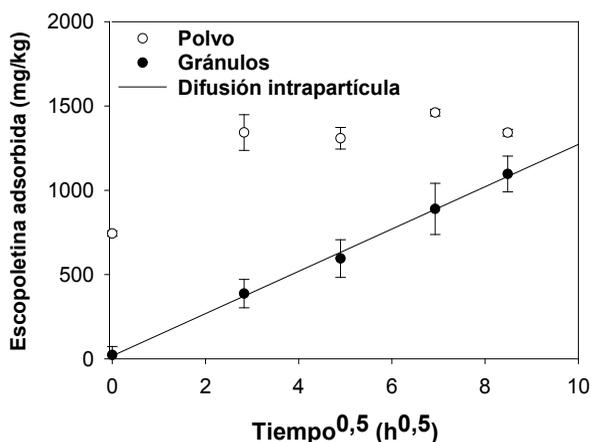
tratadas con gránulos de organoarcilla (OA-G) preadsorbidos con escopoletina, con un contenido de compuesto alelopático de 4,5 mg/g. Además, en cada parcela se sembraron 3 g de semillas de *Lactuca sativa* L. para comparar la fitotoxicidad entre tratamientos de escopoletina en campo. La dosis de escopoletina empleada fue de 12 kg/ha, aplicando diariamente a cada parcela 3 mm de agua para mantener la humedad del suelo. A  $t = 0, 2, 4$  y 7 días, se tomaron muestras de suelo (0-5 cm) para su extracción y análisis.

El análisis de SCOP se llevó a cabo por HPLC y se utilizó el modelo de difusión de Weber & Morris para describir las cinéticas de adsorción ( $q_t = k_{WM} \cdot t^{0,5}$ ) y una ecuación de primer orden para obtener la vida media ( $t_{1/2}$ ) de SCOP en los experimentos de disipación ( $C_s = C_0 \cdot e^{-kt}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

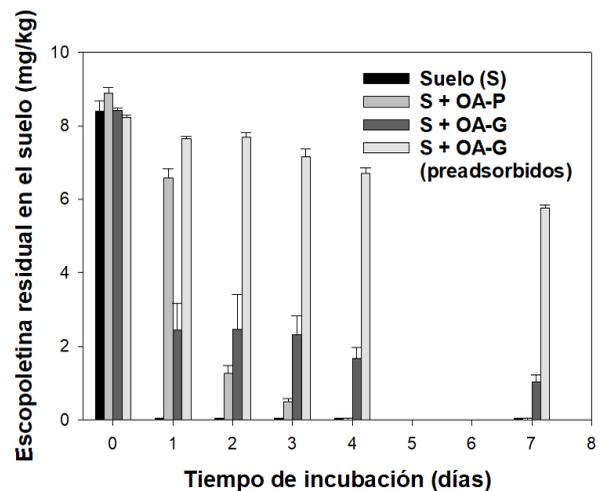
Mientras que la adsorción de escopoletina a la OA en polvo fue prácticamente inmediata, la cinética de adsorción a la OA granulada fue más lenta y se ajustó de forma precisa al modelo de difusión intraparticular de Weber & Morris, sugiriendo una menor accesibilidad de los sitios de adsorción (Figura 2).

En condiciones de laboratorio, todos los tratamientos con la OA aumentaron la persistencia de escopoletina, pero el patrón de disipación dependió de la forma de aplicación de la OA y el compuesto alelopático (Figura 3). Una observación clave fue



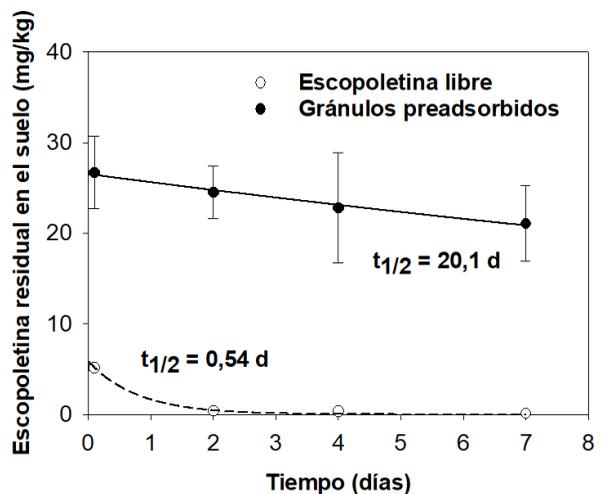
**Figura 2** - Cinéticas de adsorción de escopoletina a polvo y gránulos de la organoarcilla Cloisita 10A.

que los gránulos, especialmente cuando se preadsorbieron con el compuesto alelopático, fueron más efectivos a largo plazo a la hora de aumentar la persistencia de escopoletina (Figura 3). La vida media de escopoletina en el suelo aumentó de 0,34 a 14,4 días por la incorporación del compuesto en los gránulos de OA.



**Figura 3** - Curvas de disipación de escopoletina en suelo en condiciones de laboratorio.

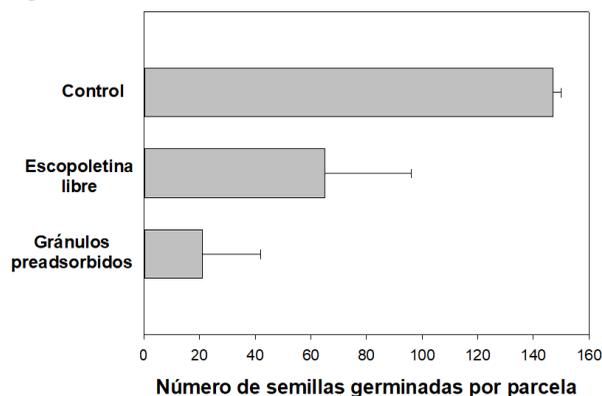
En condiciones de campo, la escopoletina añadida en forma libre se degradó muy rápidamente. En cambio, la aplicación de los gránulos con escopoletina preadsorbida conllevó un aumento muy pronunciado en la persistencia del compuesto (Figura 4).



**Figura 4** - Curvas de disipación de escopoletina en parcelas de campo.

La vida media de escopoletina aumentó de 0,54 d para escopoletina libre a 20,1 d para el compuesto soportado en gránulos, reflejando cómo el comportamiento observado en condiciones de laboratorio (Figura 3) se mantuvo también bajo condiciones reales de campo (Figura 4).

La aplicación de escopoletina preadsorbida en gránulos de OA mejoró la expresión de la fitotoxicidad del compuesto, reduciendo la germinación de *Lactuca sativa* L. en mayor medida que el compuesto alelopático libre sin granular (Figura 5). También se observó una reducción de la longitud media de las raíces de las semillas germinadas en las parcelas tratadas con el compuesto preadsorbido ( $3,5 \pm 0,5$  cm) respecto al control ( $5,3 \pm 0,4$  cm), que no se produjo en el caso de las parcelas tratadas con el compuesto libre ( $4,9 \pm 0,2$  cm). Estos resultados se pueden atribuir al aumento de la persistencia del compuesto al ser aplicado preadsorbido en los gránulos de la OA (Figura 4), que lo mantuvo en el suelo durante más tiempo a niveles fitotóxicos para la planta.



**Figura 5** - Efecto de escopoletina aplicada a parcelas de campo como compuesto libre o soportado en gránulos de organoarcilla en la germinación de *Lactuca sativa* L.

## CONCLUSIONES

La adsorción a gránulos de organoarcilla protegió a escopoletina de su rápida biodegradación en el suelo, tanto en condiciones de laboratorio como en condiciones reales de campo. La preadsorción en los gránulos antes de su aplicación al suelo acentuó el efecto protector, favoreciendo la expresión de la actividad fitotóxica del compuesto.

Los resultados muestran que el uso de organoarcillas como soportes puede representar una buena estrategia para aumentar la persistencia y bioactividad de los compuestos alelopáticos en el suelo. No obstante, el procedimiento descrito en este trabajo debe optimizarse para un escenario agrícola real de manejo de malas hierbas, a través de mejoras que permitan una reducción de la cantidad de organoarcilla y compuesto alelopático a emplear y ensayos adicionales que demuestren su eficacia frente a especies de malas hierbas de interés.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033), a través de los proyectos AGL2017-82141-R y PID2020-112563-I00, y por la Junta de Andalucía, a través del proyecto P20-00746, cofinanciado con fondos FEDER de la UE. J.A. Galán-Pérez agradece al MCIN la concesión de un contrato predoctoral (PRE2018-083293) asociado al proyecto AGL2017-82141-R, cofinanciado con fondos FSE de la UE.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Duke, S.O.; Evidente, A. & Vurro, M. (2019) - Natural products in pest management: innovative approaches for increasing their use. *Pest Management Science*, vol. 75, n. 9, p. 2299-2300. <https://doi.org/10.1002/ps.5552>
- Galán-Pérez, J.A.; Gámiz, B. & Celis, R. (2021) - Determining the effect of soil properties on the stability of scopoletin and its toxicity to target plants. *Biology and Fertility of Soils*, vol. 57, p. 643-655. <https://doi.org/10.1007/s00374-021-01556-2>
- Galán-Pérez, J.A.; Gámiz, B. & Celis, R. (2022) - Soil modification with organic amendments and organo-clays: Effects on sorption, degradation, and bioactivity of the allelochemical scopoletin. *Journal of Environmental Management*, vol. 302, part B., art. 114102. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114102>
- Gámiz, B. & Celis, R. (2021) - S-Carvone formulation based on granules of organoclay to modulate its losses and phytotoxicity in soil. *Agronomy*, vol. 11, art. 1593. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081593>
- Graña, E.; Costas-Gil, A.; Longueira, S.; Celeiro, M.; Teijeira, M.; Reigosa, M.J. & Sánchez-Moreiras, A.M. (2017) - Auxin-like effects of the natural coumarin scopoletin on *Arabidopsis* cell structure and morphology. *Journal of Plant Physiology*, vol. 218, p. 45-55. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2017.07.007>