

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

**TESIS DOCTORAL**

**Comportamiento de plaguicidas en suelos de  
Andalucía Occidental y Bajo Alentejo:  
Efecto de la adición de enmiendas orgánicas**

**MARIA DA CONCEIÇÃO FERNANDES**

**Sevilla 2004**



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES  
Y AGROBIOLOGIA DE SEVILLA  
C.S.I.C.



UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA,  
MINERALOGIA Y QUIMICA AGRÍCOLA

## **Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: Efecto de la adición de enmiendas orgánicas**

Visado en Sevilla a 28 Septiembre de 2004

### LOS DIRECTORES

**Dra. Lucia Cox Meana**  
Científico Titular del C.S.I.C.

**Dr. Juan Cornejo Suero**  
Profesor de Investigación del C.S.I.C.

### EI TUTOR

**Dr. Guillermo Paneque Guerrero**  
Prof. Emérito de la Universidad de Sevilla

Memoria que presenta  
Dña. Maria da Conceição Fernandes  
para optar al grado de  
Doctor por la Universidad de Sevilla  
Septiembre 2004

Doctor D. **Luís Clemente Salas**, Director del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

CERTIFICA: Que la presente Memoria de Investigación titulada "**Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: efecto de la adición de enmiendas orgánicas**", presentada por la Lda. Maria da Conceição Fernandes para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, ha sido realizada en el Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Juan Cornejo Suero y Dra. Dña. Lucía Cox Meana, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctorales.

En Sevilla, a 28 de Septiembre de 2004



DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA,  
MINERALOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA  
Facultad de Química  
Universidad de Sevilla

Profesor Doctor **D. Guillermo Paneque Guerrero**, Profesor emérito del Departamento de Cristalografía y Química Agrícola de la Universidad de Sevilla y Tutor en los Estudios del Doctorado (Tercer Ciclo) de Dña. Maria da Conceição Fernandes.

CERTIFICA: Que la presente Memoria de Investigación titulada "**Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: efecto de la adición de enmiendas orgánicas**", presentada por la Lda. Maria da Conceição Fernandes para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, ha sido realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Juan Cornejo Suero y Dra. Dña. Lucía Cox Meana, reuniendo todas las condiciones exigidas por la legislación vigente, y para que conste, firma la presente a 28 de Septiembre del 2004.

*A mi madre,  
por todo su amor y dedicación.*

# **FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DO ENSINO SUPERIOR

- La estancia de la doctoranda ha sido financiada por la Fundación para la Ciencia y Tecnología (FCT) del Ministerio de la Ciencia y Enseñanza Superior de Portugal con la Beca Doctoral con referencia FRH/BD/721/2000 dentro del Programa POCTI desde Octubre de 2000 a Septiembre de 2004.



- El presente trabajo ha sido parcialmente financiado en el marco del proyecto AGL2001-1554 del Ministerio de la Ciencia y Tecnología de España.

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a todos los que han contribuido a la realización de este trabajo, en especial:

A la Dirección del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C. por las facilidades prestadas para la realización de esta Memoria.

A mis Directores, Prof. Dr. D. Juan Cornejo por su aceptación y apoyo constantes en la realización de esta Memoria y en especial a la Dra. Dña. Lucia Cox Meana por la gran dedicación otorgada y orientación en la consecución de la misma, a ella va mi admiración y agradecimiento profundo.

Al Prof. Dr. D. Guillermo Paneque Guerrero por haber aceptado la tutoría del Curso de Doctorado y de esta Memoria y también por su disponibilidad y apoyo.

Al Director del Instituto de la Ecología del Suelo en el GSF (Research Centre for Environment and Health) - Munich por haber permitido mi estancia durante 3 meses para la realización de parte del trabajo presentado en esta Memoria.

Al Dr. Ádam Zsolnay, director del grupo de Estudio de Flujos en el Ambiente donde todo el trabajo en lo que concierne a la materia orgánica soluble de los suelos, enmiendas y suelos enmendados fue realizado bajo su orientación. Gracias por su apoyo e interés.

A la Dra. Dña. María del Carmen Hermosín Gaviño y al Dr. D. Rafael Celis García por sus consejos y el interés mostrado.

A los Profesores Dr. Manuel Teixeira Carrondo y Dr. Fernando Santana de la Universidade Nova de Lisboa por el apoyo e interés mostrados.

A la Dirección de la Escola Superior Agrária de Beja (ESAB) del Instituto Politécnico de Beja por la disponibilidad de las muestras de suelo de sus fincas en las cercanías de Beja utilizados en esta Memoria.

A D. José Maria Salfeld por las muestras de suelo de la región de Serpa utilizados en este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio en Sevilla, Angel, Chari, Gracia, Javi, Marta, Miguel y en especial a Pili y Carmen por su compañerismo y ayuda en el momento oportuno.

Al Dr. Arndt Embacher y Dr. Reiner Scröll así como a Marc, Louisa, Franz; Kerstin y Viviana por su amistad y ayuda durante mi estancia en el GSF en Munich.

A mis amigos de Portugal Adelaide, Fátima, Humberto, Irene y Teresa por su amistad y apoyo.

A la Prof. Dra. Rosa Fernandes que me incentivó a la realización del doctorado en Sevilla. Si no fuera por ella no estaría aquí.

A mi madre y mi familia quienes siempre han confiado en mi y me han apoyado en todo momento, ayudándome a seguir adelante con su cariño y paciencia.

A Agustín Ortega Esquinca por todo su amor, dedicación y apoyo durante esta etapa de mi vida.

A los no mencionados que también contribuyeron para la realización de esta Memoria.



## Resumen

Se ha estudiado el comportamiento de dos fungicidas metalaxil, triciclazol y del herbicida triasulfurón en suelos del Bajo Alentejo (Portugal) y de Andalucía Occidental (España) y el efecto que la adición de enmiendas orgánicas tiene en su dinámica en el suelo. Los estudios de adsorción-desorción mostraron que la adsorción aumentaba en el orden triasulfurón<metalaxil<triciclazol. La adsorción de triciclazol es más irreversible que la de metalaxil, y tanto la materia orgánica (MO) como la arcilla son componentes del suelo fundamentales en este proceso para ambos fungicidas. La adsorción de triasulfurón es muy débil y reversible, y está inversamente relacionada con el pH. En consecuencia, para triasulfurón la disipación y la movilidad en suelo son mayores que para metalaxil y triciclazol, siendo metalaxil más móvil y menos persistente que triciclazol en el suelo.

Se ha estudiado el componente orgánico soluble de las enmiendas orgánicas utilizadas en este estudio mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia. Los estudios de fluorescencia de la MO soluble (MOS) de las enmiendas fertiormont sólido (FS), fertiormont líquido (FL) y del residuo orgánico alperujo (A) ponen de manifiesto la diferente constitución de éstas: mientras la MOS de FS está constituida por moléculas complejas y aromáticas con elevado índice de humificación (HIX) la MOS de FL y A está constituida por moléculas polares de bajo peso molecular con bajo HIX. Ésta fracción además es la que más se adsorbe al suelo.

La adición de enmiendas orgánicas al suelo se ha visto que afecta al comportamiento de los plaguicidas. La adsorción de los plaguicidas a suelos enmendados con FS, FL y A normalmente aumenta en comparación con los respectivos suelos originales, con la excepción de metalaxil en el suelo P10 (de alto contenido en arcilla y de muy alta capacidad de adsorción de metalaxil) enmendado con FL, en el que la adsorción disminuye debido a la competencia de la MOS por los mismos sitios de adsorción en la superficie mineral del suelo. La vida media de metalaxil y triciclazol en los suelos enmendados es mayor que en los suelos originales, mientras que la movilidad en general disminuye tras la adición de las enmiendas. Por otro lado, la MOS de las enmiendas FL y A se ha visto que puede facilitar la movilidad de estos fungicidas. Con el tiempo de residencia en el suelo, la MOS de los suelos enmendados con FS no se altera significativamente, ni su efecto en la adsorción de los fungicidas. Sin embargo, la gran reducción de MOS de FL y A con el envejecimiento afecta a la adsorción de metalaxil y triciclazol, y sus efectos dependen del plaguicida, naturaleza de la MOS y del tipo de suelo, en particular, de la composición de la fracción arcilla.

## Abstract

We have studied the fate of two fungicides, metalaxyl and tricyclazole and the herbicide triasulfuron in soils from Baixo Alentejo (Portugal) and from Andalucía Occidental (Spain), and the effect of organic amendment in their behaviour in soil. Sorption studies showed that sorption increased in the order: triasulfuron < metalaxyl < tricyclazole. Tricyclazole adsorption is higher and more irreversible than metalaxyl, and both organic matter (OM) and mineral surfaces affect their adsorption behaviour. Triasulfuron adsorption is very weak and reversible and is inversely correlated with pH. Consequently, dissipation and mobility of triasulfuron are higher than that of metalaxyl and tricyclazole, being the mobility and dissipation of metalaxyl higher than tricyclazole.

The soluble component of the organic amendments used in this work has been studied by means of fluorescence spectroscopy. Fluorescence studies of soluble organic matter (SOM) from the organic amendments solid fertiormont (SF), liquid fertiormont (LF) and organic residue alperujo (A) showed differences in their constitution: SF SOM molecules are condensed and aromatic with high humification index (HIX), whereas LF and A SOM molecules are smaller and polar with low HIX. Moreover, this fraction adsorbs to a higher extent in soils.

Addition of these amendments affects pesticide behaviour in soil. Pesticide adsorption in soils amended with SF, LF and A is higher when compared to original soils, with exception of metalaxyl in soil P10 of very high clay content and very high sorption capacity for metalaxyl: adsorption increases in SF and A amended soils but decreases in LF amended soil due to competition of SOM molecules with metalaxyl molecules for the mineral soil surfaces. The half-lives of metalaxyl and tricyclazole are higher in amended soils but the mobility is smaller after soil amendment. However, the SOM of LF and A amendments may enhance fungicide mobility in some cases. With ageing of amendments in soil, the SOM of SF doesn't change significantly and neither its effect in the adsorption of fungicides. Nevertheless, the great reduction of SOM from LF and A with incubation time affects metalaxyl and tricyclazole adsorption, which depends on pesticide, nature of SOM and type of soil, specially the mineral fraction composition.

## Índice General

Índice General .....	1
Índice de Tablas .....	6
Índice de Figuras .....	11
Siglas y Abreviaturas .....	18
Introducción .....	19
<b><i>I - Antecedentes y Objetivos</i></b> .....	<b>21</b>
<hr/>	
<b>I.1. Dinámica de los Plaguicidas en el Suelo</b> .....	<b>23</b>
I.1.1. Procesos de Adsorción-Desorción .....	25
I.1.1.1. Mecanismos de adsorción .....	26
I.1.1.2. Medida de la adsorción .....	30
I.1.1.2.1. Isotermas de adsorción .....	31
I.1.1.2.2. Ecuaciones de adsorción .....	33
I.1.1.3. Factores que influyen en la adsorción-desorción .....	37
I.1.1.3.1. Características físico-químicas del plaguicida .....	37
I.1.1.3.2. Composición coloidal del suelo .....	39
I.1.1.3.3. Características de la solución del suelo .....	45
I.1.2. Volatilización .....	49
I.1.3. Procesos de Lixiviación .....	51
I.1.3.1. Factores que afectan la movilidad de plaguicidas en el suelo .....	52
I.1.3.2. Métodos de estudio .....	56
I.1.4. Procesos de Escorrentía .....	60
I.1.5. Procesos de Degradación .....	61
I.1.5.1. Degradación química .....	62
I.1.5.2. Biodegradación .....	62
I.1.5.3. Fotodegradación .....	63
<b>I.2. La Materia Orgánica del Suelo</b> .....	<b>66</b>
I.2.1. Materia Orgánica Soluble (MOS) .....	71
I.2.1.1. Obtención de MOS .....	72
I.2.1.2. Obtención de la materia orgánica extraíble con agua .....	73

I.2.2. Espectroscopia de Fluorescencia .....	75
I.2.2.1. Factores que afectan a la fluorescencia .....	79
I.2.2.2. Índice de humificación .....	82

I.3. Objetivos .....	85
----------------------	----

## ***II - Materiales y Métodos*** 37

---

<b>II.1. Materiales</b> .....	89
-------------------------------	----

II.1.1. Plaguicidas .....	89
II.1.1.1. Metalaxil .....	89
II.1.1.2. Triasulfurón .....	90
II.1.1.3. Triciclazol .....	91

II.1.2. Suelos .....	92
II.1.2.1. Area de estudio .....	92
II.1.2.2. Caracterización de los suelos .....	93
II.1.2.3. Obtención de la fracción arcilla de suelos .....	96

II.1.3. Enmiendas y Residuos Orgánicos .....	96
II.1.3.1. Fertiormont sólido .....	97
II.1.3.2. Fertiormont líquido .....	98
II.1.3.3. Alperujo .....	98

<b>II.2. Metodología Experimental</b> .....	100
---	-----

II.2.1. Estudios de adsorción-desorción .....	100
II.2.1.1. Isotermas de adsorción .....	100
II.2.1.2. Isotermas de desorción .....	101
II.2.1.3. Modelización de las isotermas de adsorción-desorción .....	101

II.2.2. Estudios de disipación en suelos .....	103
II.2.2.1. Cálculo de la capacidad máxima de retención de agua del suelo .....	104
II.2.2.2. Adición de plaguicidas en suelos .....	104
II.2.2.3. Toma de muestras y extracción de plaguicidas en las muestras de suelo .....	105
II.2.2.4. Cálculo de la vida media de los plaguicidas .....	106

II.2.3. Estudios de movilidad .....	106
II.2.3.1. Diseño experimental de las columnas de suelo .....	107
II.2.3.2. Aplicación de plaguicidas y lavado de las columnas .....	109
II.2.3.3. Extracción de plaguicidas de las columnas de suelo .....	110
II.2.4. Método de análisis de plaguicidas .....	110
II.2.5. Caracterización de materia orgánica soluble de suelos y enmiendas orgánicas .....	112
II.2.5.1. Determinación de concentración de carbono orgánico soluble en los extractos .....	112
II.2.5.2. Estudios de espectroscopía de fluorescencia .....	113
II.2.5.2.1. Cálculo de aromaticidad .....	114
II.2.5.2.2. Cálculo de índice de humificación (HIX) .....	114
II.2.5.3. Estudio de espectroscopia de FT-IR .....	115
II.2.5.4. Estudio de la adsorción de la MOS en suelos .....	115
II.2.6. Estudios de porosidad con suelos enmendados .....	116
 <b><i>III - Resultados y Discusión</i></b> .....	 119

<b>III.1. Estudio de Comportamiento de Plaguicidas en     Suelos Originales (sin enmendar)</b> .....	<b>121</b>
III.1.1. Metalaxil .....	121
III.1.1.1. Adsorción-Desorción .....	121
III.1.1.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción	121
III.1.1.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo ...	125
III.1.1.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción .	132
III.1.1.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo ..	137
III.1.1.2. Disipación .....	139
III.1.1.3. Movilidad .....	142
III.1.2. Triasulfurón .....	145
III.1.2.1. Adsorción-Desorción .....	145
III.1.2.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción .	145
III.1.2.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo ...	150
III.1.2.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción .	153
III.1.2.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo ...	155
III.1.2.2. Disipación .....	160
III.1.2.3. Movilidad .....	161

---

III.1.3. Triciclazol .....	164
III.1.3.1. Adsorción-Desorción .....	164
III.1.3.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción .	164
III.1.3.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo ...	168
III.1.3.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción .	171
III.1.3.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo ...	176
III.1.3.2. Disipación .....	181
III.1.3.3. Movilidad .....	183
<b>III.2. Estudio en Suelos Recién Enmendados .....</b>	<b>186</b>
III.2.1 Caracterización de la Materia Orgánica Soluble y Adsorción a Suelos .....	186
III.2.1.1 Suelos y Enmiendas orgánicas .....	186
III.2.1.2. Suelos Enmendados .....	192
III.2.1.3. Adsorción de la MOS de las Enmiendas a Suelos .....	196
III.2.2. Estudios de porosidad en Suelos enmendados .....	203
III.2.3. Estudio de Comportamiento de Metalaxil .....	207
III.2.3.1. Adsorción-Desorción .....	207
III.2.3.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción .	209
III.2.3.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo ...	214
III.2.3.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción .	218
III.2.3.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo ...	223
III.2.3.2. Disipación .....	233
III.2.3.3. Movilidad .....	237
III.2.3.3.1. Suelos enmendados .....	237
III.2.3.3.2. Suelos lavados con MOS .....	244
III.2.4. Estudio de Comportamiento de Triasulfurón .....	249
III.2.4.1. Adsorción-Desorción .....	249
III.2.4.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción .	250
III.2.4.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo ...	254
III.2.4.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción .	257
III.2.4.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo ...	266
III.2.5. Estudio de Comportamiento de Triciclazol .....	266
III.2.5.1 Adsorción-Desorción .....	266
III.2.5.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción .	267
III.2.5.1.2. Correlación de la adsorción con las propiedades del suelo .....	271
III.2.5.1.3. Estudios de desorción y cálculo de coeficientes de desorción ..	274
III.2.5.1.4. Correlación de la desorción con las propiedades del suelo .....	279
III.2.5.2 Disipación .....	284

III.2.5.3 Movilidad .....	286
III.2.5.3.1. Suelos enmendados .....	286
III.2.5.3.2. Suelos lavados con MOS .....	290
<b>III.3. Estudios en Suelos Enmendados Incubados Durante 2 Meses .....</b>	<b>293</b>
III.3.1. Caracterización de MOS de Suelos Enmendados .....	293
III.3.2. Efectos en la Adsorción de Metalaxil .....	298
III.3.3. Efectos en la Adsorción de Triciclazol .....	304
<b><i>IV - Discusión General</i></b> .....	<b>311</b>
<b><i>V - Conclusiones</i></b> .....	<b>325</b>
<b><i>VI - Bibliografía</i></b> .....	<b>335</b>
<b><i>VII - Artículos Publicados</i></b> .....	<b>365</b>

## Índice de Tablas

	<i>Pág.</i>
<b>Tabla I.1.1.</b> Procesos operantes en la dinámica de los plaguicidas en el suelo.	24
<b>Tabla I.1.2.</b> Capacidad de cambio catiónico (CCC) y superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo.	40
<b>Tabla I.2.1.</b> Efectos de ciertos sustituyentes en la fluorescencia de compuestos aromáticos.	79
<b>Tabla II.1.1.</b> Clasificación, propiedades físico-químicas y mineralogía (I=ilita; M=montmorillonita, C=caolinita) de las muestras de suelo.	95
<b>Tabla II.1.2.</b> Características físico-químicas de las enmiendas utilizadas en el estudio	97
<b>Tabla II.2.1.</b> Suelos donde se hicieron estudios de Disipación	103
<b>Tabla II.2.2.</b> Resumen de las condiciones utilizadas en la extracción de plaguicidas de los suelos y porcentajes de recuperación obtenidos.	105
<b>Tabla II.2.3.</b> Resumen de condiciones de análisis de plaguicidas por HPLC en suelos sin enmendar.	111
<b>Tabla II.2.4.</b> Resumen de condiciones de análisis de plaguicidas por HPLC en suelos enmendados.	111
<b>Tabla III.1.1.</b> Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$ y $n_{fa}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste.	124
<b>Tabla III.1.2.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción de metalaxil $K_{fa}$ y $C_s(20)$ y propiedades seleccionadas de los suelos y coeficientes de correlación entre éstas y $K_{fa}$ y $C_s(20)$ excluyendo el suelo P10( $K_{fa}^*$ y $C_s(20)^*$ ).	126
<b>Tabla III.1.3.</b> Propiedades físico-químicas de las fracciones arcillas de los suelos P7 y P10 antes y después de tratamiento con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y coeficientes de distribución calculados a la concentración de equilibrio de 20 $\mu M$ ( $K_d20$ ).	131
<b>Tabla III.1.4.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$ y $n_{fd}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).	136
<b>Tabla III.1.5.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre el coeficiente de desorción $K_{fd}$ , porcentaje de desorción %D y coeficiente de histéresis H, con y sin el suelo P10 (*) para metalaxil y propiedades seleccionadas de los suelos.	138
<b>Tabla III.1.6.</b> Coeficientes de correlación ( $r$ ) entre $K_{fa}$ y porcentaje de desorción (%D) e histéresis (H).	138
<b>Tabla III.1.7.</b> Tiempos de vida media del fungicida metalaxil ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y algunas características de los suelos estudiados.	140
<b>Tabla III.1.8.</b> Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro (VP) para el inicio de la lixiviación, para el máximo de concentración (max) y para el 50% lixiviado.	144



<b>Tabla III.1.10.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) de los coeficientes de adsorción $K_{fa}$ y $C_s(20)$ para triasulfurón frente a propiedades seleccionadas de los suelos.	150
<b>Tabla III.1.11.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$ y $n_{fd}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).	155
<b>Tabla III.1.12.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre el coeficiente de desorción $K_{fd}$ , porcentaje desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos.	156
<b>Tabla III.1.13.</b> Tiempos de vida media de triasulfurón ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden, pH de los suelos y algunos coeficientes de adsorción-desorción.	160
<b>Tabla III.1.14.</b> Cantidad de triasulfurón lixiviado y volúmenes de poro (VP) para el inicio de la lixiviación (VP inicio), máximo de concentración (VPmax) y 50% lixiviado (VP50%), pH de los suelos y total lixiviado.	163
<b>Tabla III.1.15.</b> Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$ y $n_{fa}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste y cantidades adsorbidas para la $C_e$ de 20 $\mu$ M $C_s(20)$ .	167
<b>Tabla III.1.16.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre los coeficientes de adsorción $K_{fa}$ y $C_s(20)$ para triciclazol y propiedades seleccionadas de los suelos.	168
<b>Tabla III.1.17.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$ y $n_{fd}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).	175
<b>Tabla III.1.18.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) del coeficiente de desorción $K_{fd}$ , porcentaje desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para triciclazol frente a propiedades seleccionadas de los suelos.	177
<b>Tabla III.1.19.</b> Tiempos de vida media de triciclazol ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y coeficientes de adsorción-desorción en los suelos estudiados.	182
<b>Tabla III.1.20.</b> Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de las columnas empaquetada con suelo B6, P2, P7 y S2 a lo largo de la columna.	185
<b>Tabla III.2.1.</b> Contenido de carbono orgánico total (COT) y soluble (COS), pH del extracto, porcentaje de disminución del máximo del espectro fluorescencia al acidificar a pH 2 ( $\nabla$ ), aromaticidad e índice de humificación (HIX) de los extractos a pH 2 obtenido para los suelos B7, P2, P7 y P10.	188
<b>Tabla III.2.2.</b> Contenido de carbono orgánico total (COT) y soluble (COS) y pH de los extractos de las enmiendas orgánicas FS y FL y A para razón sólido/solución, e índice de humificación (HIX) y aromaticidad a pH 2 y porcentaje de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar ( $\nabla$ ).	189
<b>Tabla III.2.3.</b> Contenido en carbono orgánico total (COT) y soluble (COS) de los extractos de los suelos enmendados para la razón sólido/solución (1:2), índice de humificación (HIX) y aromaticidad a pH 2 y porcentaje de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar a pH 2 ( $\nabla$ ).	195

<b>Tabla III.2.4.</b> Valores de Absorbancia (254 nm) e HIX a pH 2 para la MOS inicial de FS, FL y A (extracto 1:20) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 para la razón sólido/solución (1:2).	197
<b>Tabla III.2.5.</b> Valores de $K_d$ y $K_{dOC}$ obtenidos para las distintas concentraciones iniciales (Ci) de la MOS de las enmiendas FS, FL y A en los suelos B7, P2, P7 y P10.	200
<b>Tabla III.2.6.</b> Coeficientes de Freundlich para la adsorción de FS a los suelos B7, P2, P7 y P10, coeficiente de correlación y $K_f$ normalizado a la materia orgánica ( $K_{fOC}$ ).	202
<b>Tabla III.2.7.</b> Volumen de poros relativo ( $\text{mm}^3\text{g}^{-1}$ ) de las muestras de suelo P2 y P7 original y enmendados con FS, FL y A.	205
<b>Tabla III.2.8.</b> Valores de pH y porcentaje de materia orgánica de los suelos seleccionados antes y después de enmendados.	208
<b>Tabla III.2.9.</b> Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$ y $n_{fa}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para $C_e=20$ y $50 \mu\text{M}$ y $K_{OC}$ para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.	211
<b>Tabla III.2.10.</b> Coeficientes de correlación simple (r) de los coeficientes de adsorción $K_{fa}$ de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para la totalidad de los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	215
<b>Tabla III.2.11.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$ y $n_{fd}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.	222
<b>Tabla III.2.12.</b> Coeficientes de correlación simple (r) entre los coeficientes de desorción $K_{fd}$ de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	223
<b>Tabla III.2.13.</b> Coeficientes de correlación simple (r) entre el porcentaje de desorción (%D) de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para la totalidad de los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	226
<b>Tabla III.2.14.</b> Coeficientes de correlación simple (r) entre coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para la totalidad de los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	229
<b>Tabla III.2.15.</b> Coeficientes de correlación (r) entre $K_{fa}$ y porcentaje de desorción (%D) y histéresis (H) para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	232
<b>Tabla III.2.16.</b> Tiempos de vida media del fungicida metalaxil ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden para los suelos B7, P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.	235
<b>Tabla III.2.17.</b> Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación (VP inicio), del máximo de concentración (VPmax) del 50% lixiviado (VP(50%)) y total de metalaxil detectado en los lixiviados de las columnas de suelo P2 y P7 original y enmendado con FS, FL y A.	240
<b>Tabla III.2.18.</b> Porcentajes de metalaxil extraídos recuperados en los estudios de lixiviación de los suelos P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.	243

<b>Tabla III.2.19.</b> Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación ( $V_p$ inicio) y para el 50% lixiviado obtenidos ( $VP(50\%)$ ) en los estudios de movilidad de metalaxil en las columnas de suelo P2 lavadas con MOS-FS, MOS-FL, MOS-A y 0.01M $CaCl_2$ .	246
<b>Tabla III.2.20.</b> Porcentaje de metalaxil recuperado en la extracción de la columna empaquetada con suelo P7, cuando lavado con la MOS de las distintas enmiendas en estudio y cloruro cálcico (135 ml aplicados).	247
<b>Tabla III.2.21.</b> Coeficientes de adsorción ( $K_{f,a}$ y $n_{f,a}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para $C_e=20\mu M$ y $K_{OC}$ para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.	252
<b>Tabla III.2.22.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción coeficiente de adsorción $K_{f,a}$ y $C_s20$ de triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos cuando se analizan los suelos originales y los suelos enmendados (SO+SE).	254
<b>Tabla III.2.23.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{f,d}$ y $n_{f,d}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y el coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.	261
<b>Tabla III.2.24.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre $K_{f,d}$ , %D y H de triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos cuando se analizan los suelos SO+SE.	262
<b>Tabla III.2.25.</b> Coeficientes de adsorción ( $K_{f,a}$ y $n_{f,a}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para $C_e=20\mu M$ y $K_{OC}$ para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales, y enmendados con FS, FL y A.	269
<b>Tabla III.2.26.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción a bajas ( $K_{f,a}$ ) y altas ( $C_s20$ ) concentraciones de triciclazol de suelos originales y enmendados (SO+SE) frente a las propiedades seleccionadas de los suelos.	271
<b>Tabla III.2.27.</b> Coeficientes de desorción ( $K_{f,d}$ y $n_{f,d}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y el coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.	278
<b>Tabla III.2.28.</b> Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de desorción ( $K_{f,d}$ ), porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) de triciclazol de suelos originales (SO) más los suelos enmendados (SE).	280
<b>Tabla III.2.29.</b> Tiempos de vida media de triciclazol ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y algunas características del suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.	285
<b>Tabla III.2.30.</b> Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de la columna empaquetada con suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A, a lo largo de la columna y balance total de triciclazol recuperado.	289

<b>Tabla III.2.31.</b> Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de la columna empacitada con suelo P2, a lo largo de la columna, cuando lavado con la MOS de las distintas enmiendas en estudio y con una disolución 0.01M de cloruro cálcico.	291
<b>Tabla III.3.1.</b> Cambio en carbono orgánico total (COT, %), carbono orgánico soluble (COS, mg C/l), índice de humificación (HIX) a pH 2 y pH de los suelos enmendados con el tiempo de incubación (t): t=0 (sin incubar) y t=2 (incubación durante 2 meses).	296
<b>Tabla III.3.2.</b> Coeficientes de adsorción de metalaxil en suelos (B7, P2, P7 y P10) sin enmendar y enmendados no incubados (t=0) y incubados (t=2), $C_s(30)$ y coeficiente de determinación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich.	302
<b>Tabla III.3.3.</b> Coeficientes de adsorción de triciclazol en suelos (B7, P2, P7 y P10) sin enmendar y enmendados no incubados (t=0) y incubados (t=2), $C_s(30)$ y coeficiente de determinación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich.	307

## Índice de Figuras

	<i>Pág.</i>
<b>Figura I.1.1.</b> Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.	23
<b>Figura I.1.2.</b> Tipos de isotermas de adsorción según Giles <i>et al.</i> (1960).	32
<b>Figura I.1.3.</b> Influencia del pH en la adsorción de plaguicidas.	46
<b>Figura I.1.4.</b> Esquema de un lisímetro.	57
<b>Figura I.1.5.</b> Esquema de una columna inalterada (a) y una columna empaquetada a mano (b).	59
<b>Figura I.1.6.</b> Procesos que pueden ocurrir durante la fotólisis directa (línea continua) y durante la degradación por fotosensibilización (línea interrumpida).	64
<b>Figura I.2.1.</b> Clasificación y propiedades de las sustancias húmicas.	68
<b>Figura I.2.2.</b> Modelo conceptual de diferentes "pools" de materia orgánica soluble (MOS).	71
<b>Figura I.2.3.</b> Espectro de fluorescencia de emisión, excitación y sincronizada- excitación de un ácido húmico (AH) y un ácido fúlvico (AF) de un mismo suelo.	78
<b>Figura II.1.1.</b> Fórmula estructural de metalaxil.	89
<b>Figura II.1.2.</b> Fórmula estructural de triasulfurón.	91
<b>Figura II.1.3.</b> Fórmula estructural de triciclazol.	92
<b>Figura II.1.4.</b> Localización de los puntos de muestreo coloreados en rojo, de los suelos utilizados.	94
<b>Figura II.2.1.</b> Fotografía de las columnas empaquetadas de suelo de metacrilato durante el estudio de la movilidad de plaguicidas en suelos naturales.	108
<b>Figura II.2.2.</b> Fotografía de las columnas de suelo empaquetadas a mano de vidrio, utilizadas para los estudios de la influencia de la MOS de FS, FL y A en la lixiviación de plaguicidas.	108
<b>Figura III.1.1.</b> Espectro de absorbancia de metalaxil en $\text{CaCl}_2$ 0.01M.	122
<b>Figura III.1.2.</b> Cromatograma de metalaxil con fase móvil metanol y agua (50:50) y columna $\text{C}_{18}$ .	122
<b>Figura III.1.3.</b> Isotermas de adsorción de metalaxil para las muestras de suelo estudiadas.	123
<b>Figura III.1.4.</b> Rectas de regresión entre $K_{fa}$ de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos.	127
<b>Figura III.1.5.</b> Rectas de regresión entre $K_{fa}$ de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos excluyendo el suelo P10.	128
<b>Figura III.1.6.</b> Rectas de regresión entre $C_s(20)$ de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos.	129

<b>Figura III.1.7.</b> Rectas de regresión entre $C_s(20)$ de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos excluyendo el suelo P10.	130
<b>Figura III.1.8.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo B1, B2, B3, B4, B5 y B6.	133
<b>Figura III.1.9.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo B7, B8, B9, S1, S2 y S3.	134
<b>Figura III.1.10.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo S4, P1, P2, P7, P10 y AL.	135
<b>Figura III.1.11.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_a$ ) y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) de metalaxil cuando se analizan todos suelos y excluyendo el suelo P10 ( $K_a^*$ , %D*, H*).	139
<b>Figura III.1.12.</b> Representación gráfica de las curvas de disipación de metalaxil en los suelos B6, P, P7 y S2.	140
<b>Figura III.1.13.</b> Curvas de elución relativa (a) y acumulada (b) de metalaxil en los suelos B6, P2, P7 y S2.	143
<b>Figura III.1.14.</b> Espectro de absorbancia de triasulfurón en $\text{CaCl}_2$ 0.01M a pH2.	146
<b>Figura III.1.15.</b> Cromatograma de triasulfurón, con fase móvil tampón fosfato (pH 2) y acetonitrilo (60:40, respectivamente) y columna $C_{18}$ .	146
<b>Figura III.1.16.</b> Isotermas de adsorción de triasulfurón para las muestras de suelo en estudio.	147
<b>Figura III.1.17.</b> Rectas de regresión entre $K_a$ de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.	151
<b>Figura III.1.18.</b> Rectas de regresión entre $C_s(20)$ de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.	152
<b>Figura III.1.19.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triasulfurón en las muestras de suelo B2, B4, B7, B8, AL, P2, P7 y P10.	154
<b>Figura III.1.20.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de desorción ( $K_d$ ) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.	157
<b>Figura III.1.21.</b> Rectas de regresión entre porcentaje de desorción al final del experimento (%D) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.	158
<b>Figura III.1.22.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis (H) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.	159
<b>Figura III.1.23.</b> Curvas de disipación de triasulfurón en los suelos B6, P2, P7 y S2.	160
<b>Figura III.1.24.</b> Curvas de elución relativa (a) y acumuladas (b) de triasulfurón en los suelos B6, P2, P7 y S2.	162
<b>Figura III.1.25.</b> Espectro de absorbancia de triciclazol en $\text{CaCl}_2$ 0.01M.	164
<b>Figura III.1.26.</b> Cromatograma de triciclazol obtenido con fase móvil acetonitrilo y agua (80:20) en columna de $C_{18}$ (sección II.2.4).	165

<b>Figura III.1.27.</b> Isotermas de adsorción de triciclazol para las muestras de suelo en estudio.	166
<b>Figura III.1.28.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción ( $K_f a$ ) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos estudiados.	169
<b>Figura III.1.29.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a concentraciones de equilibrio de 20 $\mu$ M de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos estudiados.	170
<b>Figura III.1.30.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol en las muestras de suelo B1, B2, B3, B4, B5 y B6.	172
<b>Figura III.1.31.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol en las muestras de suelo B7, B8, B9, S1, S2 y S3.	173
<b>Figura III.1.32.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol en las muestras de suelo S4, AL, P1, P2, P7 y P10.	174
<b>Figura III.1.33.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de desorción ( $K_f d$ ) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos.	178
<b>Figura III.1.34.</b> Rectas de regresión entre porcentaje de desorción (%D) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos.	179
<b>Figura III.1.35.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis (H) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos.	180
<b>Figura III.1.36.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_f a$ ) de triciclazol y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H).	181
<b>Figura III.1.37.</b> Curvas de disipación de triciclazol en los suelos B6, P2, P7 y S2.	182
<b>Figura III.1.38.</b> Curvas de elución relativa y acumulativa de triciclazol en los suelos B6, P2, P7 y S2.	184
<b>Figura III.1.39.</b> Representación gráfica del porcentaje de triciclazol extraído a lo largo de las columnas de empaquetadas manualmente de los suelos B6, P2, P7 y S2 después de la aplicación de 21.3 volúmenes de poro.	185
<b>Figura III.2.1.</b> Espectros de fluorescencia de los suelos originales al pH del extracto de los suelos y a pH 2.	186
<b>Figura III.2.2.</b> Espectros de fluorescencia de las enmiendas (FS y FL) y residuo orgánico (A) al pH del extracto y a pH 2.	189
<b>Figura III.2.3.</b> Espectro de FT-IR de los extractos (1:20) de FS, FL y A.	191
<b>Figura III.2.4.</b> Espectros de fluorescencia de los suelos enmendados B7 y P2 a pH del extracto del suelo y a pH2.	193
<b>Figura III.2.5.</b> Espectros de fluorescencia de los suelos enmendados P7 y P10 a pH del extracto del suelo y a pH 2.	194
<b>Figura III.2.6.</b> Espectro de fluorescencia de la MOS de FS (inicial) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.	198
<b>Figura III.2.7.</b> Espectro de fluorescencia de la MOS de FL (inicial) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.	198

<b>Figura III.2.8.</b> Espectro de fluorescencia de la MOS de A (inicial) y de la MOS después de la de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.	199
<b>Figura III.2.9.</b> Isotermas de adsorción de la MOS del extracto de FS en los suelos B7, P2, P7 y P10.	202
<b>Figura III.2.10.</b> Distribuciones de tamaños de poros y curvas acumuladas de volúmenes de poros de los suelos P2 y P7 original y enmendado con FS, FL y A.	204
<b>Figura III.2.11.</b> Cromatograma del análisis de metalaxil en el suelo P10+FS.	209
<b>Figura III.2.12.</b> Isotermas de adsorción de metalaxil en los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.	210
<b>Figura III.2.13.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción de metalaxil a bajas concentraciones ( $K_a$ ) frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.	216
<b>Figura III.2.14.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción de metalaxil a bajas concentraciones ( $K_a$ ) frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos originales y enmendados, excluyendo el suelo P10 y P10+E.	217
<b>Figura III.2.15.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil para el suelo B6 y B7 original y enmendado con FS, FL y A.	219
<b>Figura III.2.16.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil para el suelo AL y P2 original y enmendado con FS, FL y A.	220
<b>Figura III.2.17.</b> Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil para el suelo P7 y P10 original y enmendado con FS, FL y A.	221
<b>Figura III.2.18.</b> Regresiones lineales de la capacidad de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados	224
<b>Figura III.2.19.</b> Regresiones lineales de la capacidad de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.	225
<b>Figura III.2.20.</b> Regresiones lineales del porcentaje de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.	227
<b>Figura III.2.21.</b> Regresiones lineales del porcentaje de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.	228
<b>Figura III.2.22.</b> Regresiones lineales del coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.	230
<b>Figura III.2.23.</b> Regresiones lineales del coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.	231



<b>Figura III.2.24.</b> Rectas de regresión entre el porcentaje de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) frente a coeficiente de adsorción ( $K_d$ ) de metalaxil para los suelos (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE*).	232
<b>Figura III.2.25.</b> Representación gráfica de las curvas de disipación de metalaxil para los suelos B7, P2, P7 originales y enmendados con FS FL y A.	234
<b>Figura III.2.26.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metalaxil en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.	238
<b>Figura III.2.27.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metalaxil en el suelo P7 original y enmendado con FS, FL y A.	239
<b>Figura III.2.28.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metalaxil en suelo P2, lavadas con la MOS de las enmiendas FS, FL y A y 0.01M $\text{CaCl}_2$ .	245
<b>Figura III.2.29.</b> Porcentaje de metalaxil recuperado a diferentes profundidades de las columnas de suelo P7 empaquetadas manualmente.	247
<b>Figura III.2.30.</b> Cromatograma del análisis de patrón de 10 $\mu\text{M}$ de triasulfurón en $\text{CaCl}_2$ 0.01M (verde) y en MOS de FL (azul) y de A (negro), con fase móvil tampón fosfato pH2 y acetonitrilo (80:20).	249
<b>Figura III.2.31.</b> Isotermas de adsorción de triasulfurón en los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.	251
<b>Figura III.2.32.</b> Rectas de regresión entre $K_d$ de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y el contenido en materia orgánica, arcilla, ilita, montmorillonita y pH de los suelos.	255
<b>Figura III.2.33.</b> Rectas de regresión entre $C_{s20}$ de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y el contenido en materia orgánica, arcilla, ilita, montmorillonita y pH de los suelos.	256
<b>Figura III.2.34.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triasulfurón para el suelo B6+FL y B6+A y B7 originales y enmendado con FS, FL y A.	258
<b>Figura III.2.35.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triasulfurón en el suelo AL y P2 originales y enmendado con FS, FL y A.	259
<b>Figura III.2.36.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triasulfurón en el suelo P7 y P10 originales y enmendado con FS, FL y A.	260
<b>Figura III.2.37.</b> Rectas de regresión entre $K_d$ de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.	263
<b>Figura III.2.38.</b> Rectas de regresión entre porcentaje de desorción de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.	264
<b>Figura III.2.39.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.	265
<b>Figura III.2.40.</b> Cromatograma del análisis de adsorción de triciclazol en el suelo B6+A, con método en gradiente y columna $C_{18}$ .	266
<b>Figura III.2.41.</b> Isotermas de adsorción de triciclazol en suelo B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.	268

<b>Figura III.2.42.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones de triciclazol ( $K_{fa}$ ) con las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.	272
<b>Figura III.2.43.</b> Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a la concentración de equilibrio de 20 $\mu\text{M}$ de triciclazol ( $C_{e20}$ ) con las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.	273
<b>Figura III.2.44.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol para el suelo B6 y B7 originales y enmendados con FS, FL y A.	275
<b>Figura III.2.45.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol para el suelo AL y P2 originales y enmendados con FS, FL y A.	276
<b>Figura III.2.46.</b> Isotermas de adsorción-desorción de triciclazol para el suelo P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.	277
<b>Figura III.2.47.</b> Rectas de regresión entre la capacidad de desorción ( $K_{fd}$ ) triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.	281
<b>Figura III.2.48.</b> Rectas de regresión entre el porcentaje de desorción (%D) triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.	282
<b>Figura III.2.49.</b> Rectas de regresión entre el coeficiente de histéresis (H) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.	283
<b>Figura III.2.50.</b> Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_{fa}$ ) de triciclazol y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) para SO+SE.	284
<b>Figura III.2.51.</b> Curvas de disipación de triciclazol en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.	285
<b>Figura. III.2.52.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de triciclazol en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.	287
<b>Figura. III.2.53.</b> Representación gráfica del porcentaje de triciclazol extraído de las columnas del suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.	289
<b>Figura III.2.54.</b> Porcentaje de triciclazol recuperado a diferentes profundidades de las columnas de suelo P2 empaquetadas manualmente y lavadas con cloruro cálcico y MOS de FS, FL y A.	291
<b>Figura III.3.1.</b> Espectros de fluorescencia a pH 2 para los suelos B7 y P2 enmendados con FS, FL y A después de cero ( $t=0$ ) y dos ( $t=2$ ) meses de incubación.	294
<b>Figura III.3.2.</b> Espectros de fluorescencia apH2 para los suelos P7 y P10 enmendados con FS, FL y A después de cero ( $t=0$ ) y dos ( $t=2$ ) meses de incubación.	295
<b>Figura III.3.3.</b> Isotermas de adsorción de metalaxil en los suelos B7 y P2 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero ( $t=0$ ) y 2 meses ( $t=2$ ).	300
<b>Figura III.3.4.</b> Isotermas de adsorción de metalaxil en los suelos P7 y P10 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero ( $t=0$ ) y 2 meses ( $t=2$ ).	301
<b>Figura III.3.5.</b> Isotermas de adsorción de triciclazol en los suelos B7 y P2 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero ( $t=0$ ) y 2 meses ( $t=2$ ).	305
<b>Figura III.3.6.</b> Isotermas de adsorción de triciclazol en los suelos P7 y P10 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero ( $t=0$ ) y 2 meses ( $t=2$ ).	306

<b>Figura IV.1.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumulativas (b) de triciclazol, metalaxil y triasulfurón en el suelo P2.	314
<b>Figura IV.2.</b> Curvas de elución relativas (a) y acumulativas (b) de triciclazol, metalaxil y triasulfurón en el suelo P7.	314

## Siglas y Abreviaturas

- A - alperujo
- Abs. - absorbancia
- AF - ácido fúlvico
- AH - ácido húmico
- CCC - capacidad de intercambio catiónico
- COS - carbono orgánico soluble
- COT - carbono orgánico total
- $C_s X$  - Cantidad de plaguicida adsorbido a la concentración de equilibrio  $X \mu\text{M}$
- d - día
- FL - fertiormont líquido
- FS - fertiormont sólido
- HIX - índice de humificación
- $K_{OC}$  -  $K_f a$  normalizado para el contenido en carbono orgánico
- $K_{dOC}$  -  $K_d$  normalizado para el contenido en carbono orgánico
- $K_f a$  - Cantidad de plaguicida adsorbido a la concentración de equilibrio de  $1 \mu\text{M}$
- Fig - figura
- MO - materia orgánica
- MOS - materia orgánica soluble
- nm - nanómetros
- rpm - rotaciones por minuto
- SE - suelos enmendados
- SO - suelos originales
- $t_{1/2}$  - tiempo de vida media
- vs - versus
- $\lambda_{em}$  longitud de onda de emisión
- $\lambda_{exc}$  longitud de onda de excitación
- $\nabla$  - porcentaje de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar a pH 2
- $\nu$  - frecuencia de radiación

## Introducción

*En Andalucía y Bajo Alentejo la base de sustentación económica está asociada a la producción de bienes alimenticios provenientes de la actividad agrícola. La explotación masiva de suelos agrícolas, así como el uso de agroquímicos y plaguicidas para incrementar el rendimiento de las cosechas, han originado problemas graves de calidad de suelo, que se observan especialmente en la pérdida de estructura y materia orgánica (MO). Esto provoca un estado nutricional deficiente en el suelo que limita el desarrollo de los cultivos.*

*El uso de residuos orgánicos procedentes de industrias agrarias, residuos urbanos, lodos de depuradora y otros, que tienen un elevado contenido en MO, ricos en nutrientes útiles al sistema suelo-planta, ayudan a la restauración de los suelos degradados. Esto es así porque mejoran la estructura de los mismos, su actividad microbiana y la fertilidad, a la vez que se soluciona el aspecto medioambiental de la gestión de estos residuos. No obstante, la adición de residuos frescos o compostados puede afectar el comportamiento de otros compuestos que se añaden al suelo como son los plaguicidas; por eso resulta crucial conocer sus efectos para el adecuado manejo de éstos productos.*

*En esta memoria doctoral, exponemos y analizamos los resultados del estudio del efecto de la adición de 2 enmiendas orgánicas comerciales y un residuo orgánico de la industria olivarera a suelos de las regiones mencionadas en el comportamiento de un herbicida y dos fungicidas. Nuestro punto de partida está dado por el estado de investigación, que especificamos en los antecedentes; a continuación describimos la metodología utilizada en esta tesis. Los resultados y la discusión los presentamos conjuntamente; para mejor comprensión, los subdividimos en tres partes que especificamos:*

- *Estudio del comportamiento de plaguicidas en suelos sin enmendar;*
- *Estudio del comportamiento de plaguicidas en suelos enmendados;*
- *Estudio en suelos enmendados incubados durante dos meses.*

*El aporte novedoso de este trabajo radica en que, conjuntamente, realizamos un estudio sobre la fracción soluble de las enmiendas para observar como afectan a los procesos de adsorción y movilidad de los plaguicidas. Por último, para llegar a las necesarias conclusiones, efectuamos una discusión general donde integramos los resultados sobre el diferente comportamiento de*

*los plaguicidas en los suelos estudiados con las diferentes enmiendas. En suma, esperamos que nuestro trabajo contribuya en la búsqueda de alternativas de desarrollo sostenible, concretamente en la discusión sobre el uso y abuso de los plaguicidas junto con las enmiendas, en relación con las particularidades del suelo.*

## ***I. Antecedentes y Objetivos***

---





## I.1. DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

La presencia de los plaguicidas en los suelos se produce por diferentes causas. Independientemente del uso específico que se haga del plaguicida, el suelo es el que recibe la mayoría de los plaguicidas usados para la protección de los cultivos (Arnold y Briggs, 1990) y, dependiendo del método de aplicación, entre un 30% y un 100% del plaguicida llega directamente a él. Las tres principales vías de deposición de plaguicidas en el suelo son:

- Tratamientos que se realizan directamente en las partes aéreas de las plantas. Parte del producto aplicado cae directamente al suelo o bien es arrastrado desde de la planta al suelo por medio de la lluvia, viento, riego;
- Tratamientos que se realizan directamente sobre el suelo (ej.: herbicidas, nematocidas, fungicidas, etc.);
- Restos vegetales que quedan en el suelo una vez recogida la cosecha o que se desprenden durante el tratamiento.

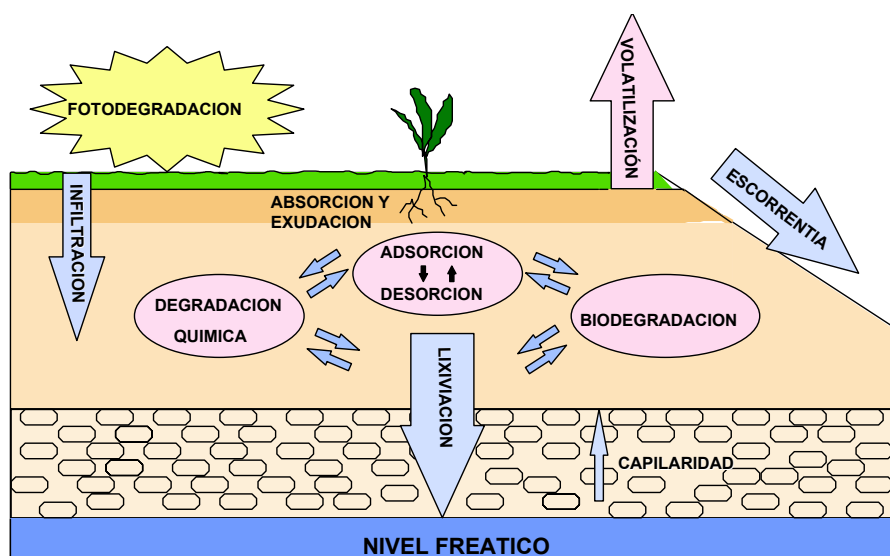


Figura I.1.1. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo

Una vez en el suelo, los plaguicidas sufren una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, todos ellos relacionados entre sí, y que se representan de forma global en la Figura I.1.1. Estos procesos pueden agruparse en dos grandes grupos: de transferencia o transporte y de transformación o degradación (Tabla I.1.1). Los procesos de transferencia implican un movimiento del plaguicida de una fase a otra del suelo o dentro de una misma fase, mientras que por los procesos de transformación hay un cambio en la estructura del plaguicida (Cornejo y Moreno, 1998).

Tabla I.1.1. Procesos operantes en la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

<b>P R O C E S O S</b>	
<b>Transferencia</b>	<i>Adsorción-desorción</i> <i>Volatilización</i> <i>Difusión y arrastre</i> <i>Escorrentía</i> <i>Absorción por las plantas</i> <i>Lixiviación</i>
<b>Transformación</b>	<i>Química</i> <i>Fotoquímica</i> <i>Biológica</i>

Las características físicas y químicas de la disolución del suelo son las que regulan en gran parte la actividad biocida del plaguicida y su comportamiento como agente de polución. Entre ellas, la cantidad del producto en disolución es particularmente determinante y, por ello, todos los factores susceptibles de hacerla variar tienen una gran influencia en la dinámica del plaguicida. Desde este punto de vista, los procesos de adsorción y desorción son, entre los distintos factores a considerar, los más importantes (Navarro Blaya, 1986).

### I.1.1. PROCESOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

El proceso de adsorción se define como el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de esta última (Osgerby, 1970). El material adsorbido a la fase sólida se le denomina *adsorbato* y al sólido *adsorbente*. Los procesos de adsorción ocurren más frecuentemente entre la fase sólida del suelo y la solución del suelo, ya que la fase sólida del suelo siempre está rodeada de una fina capa de agua, por lo que sólo en casos de extrema aridez se produciría la adsorción sólido-gas (Pignatello, 1989). El proceso de adsorción se debe a la atracción o repulsión entre la superficie del adsorbente (macroporos y microporos del suelo) y las moléculas o iones del adsorbato (plaguicida) (Calvet, 1989). Los procesos de adsorción-desorción vienen determinados en gran parte por la cantidad de superficie de contacto del sólido que, como es inversamente proporcional al tamaño, resulta evidente que los principales componentes del suelo implicados en la adsorción sean los constituyentes de las fracciones más finas o fracción coloidal, tanto orgánica como inorgánica (Bailey y White, 1970).

El proceso inverso a la adsorción es la desorción: las sustancias adsorbidas a la fase sólida vuelven a la solución del suelo o a su fase gaseosa. Éste puede ser total, en este caso se habla de adsorción reversible (Wauchope y Myers, 1985; Monkiedje y Spiteller, 2002), o puede ser que no lo sea en gran medida (Cox *et al.*, 1995a; Ukrainczyk y Rashid, 1995) y en este caso se dice que es irreversible. La irreversibilidad o histéresis es otro aspecto importante en lo que respecta a la dinámica de plaguicidas en el suelo

Los procesos de adsorción-desorción tienen gran importancia, puesto que al determinar la cantidad de plaguicida presente en la solución del suelo, controlará otros procesos que afectan a la dinámica de plaguicidas en el suelo. Por ejemplo, la adsorción del plaguicida puede producir una disminución de: la fotodegradación (Sukul

y Spiteller, 2001) la volatilización (Chester *et al.*, 1989); la biodisponibilidad (Walker *et al.*, 1989; Pignatello y Xing, 1996); el transporte por escorrentía (Jamet, 1993); y el movimiento vertical de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo, disminuyendo así el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (El-Nahhal *et al.*, 1998; Cox *et al.*, 2000a). Por otro lado, los procesos de adsorción pueden catalizar procesos de degradación química (Cox *et al.*, 1994a) y fotólisis (Senesi, 1993), pero también pueden proteger los plaguicidas adsorbidos de la degradación biótica y fotoquímica (Hermosín *et al.*, 1982; Walker *et al.*, 1989; Romero *et al.*, 1998, Aguer *et al.*, 2000). Por el contrario los procesos de desorción incrementan la volatilización, la biodisponibilidad y el transporte de plaguicidas.

#### **I.1.1.1. Mecanismos de adsorción**

El conocimiento de las distintas interacciones responsables por la adsorción permite una mayor comprensión del significado de los procesos de adsorción. Según Green (1974), Weed y Weber (1974) y Gevao *et al.* (2000) estas interacciones son: enlace iónico, unión covalente, puentes de hidrógeno, transferencia de cargas, cambio de ligando, fuerzas de van der Waals e interacciones hidrofóbicas. Es necesario tener en cuenta que no todos los mecanismos que se indican se dan simultáneamente; no obstante, dependiendo de la naturaleza del grupo funcional y de la acidez del sistema, dos o más mecanismos pueden ocurrir simultáneamente (Gevao *et al.*, 2000).

##### **Enlace iónico**

Los compuestos orgánicos iónicos son atraídos electrostáticamente por las superficies de carga opuesta de los componentes del suelo. Las superficies con carga negativa de los minerales de la arcilla y de la materia orgánica adsorben rápidamente cationes orgánicos por este mecanismo (Li *et al.*, 2001). Las superficies de los óxidos y

oxohidróxidos metálicos de carga positiva atraen a los aniones orgánicos (Cornejo *et al.*, 2000). En este tipo de interacción el pH del medio tiene un papel fundamental ya que puede determinar la existencia de carga en el compuesto orgánico o en la superficie de los coloides del suelo (Celis *et al.*, 1999b; Li *et al.*, 2001).

### **Enlace covalente**

La formación de enlaces covalentes entre compuestos orgánicos y las sustancias húmicas del suelo, viene ayudada con frecuencia por procesos de catálisis química, fotoquímica o enzimática. Los pesticidas con tendencia a participar en este tipo de interacciones son aquellos que en su estructura contienen grupos funcionales similares a los componentes del humus (Bollag y Myers, 1992; Bollag *et al.*, 1992; Senesi, 1992). Además, pesticidas con estructura semejante a los compuestos fenólicos pueden unirse covalentemente al humus.

### **Puente de Hidrógeno**

En este mecanismo el átomo de hidrógeno actúa de puente entre dos átomos electronegativos, es decir, se trata de un caso particular de interacción dipolo-dipolo. Uno de los enlaces es covalente mientras que el otro se hace por fuerzas electrostáticas. Las sustancias húmicas, con muchos grupos funcionales que contienen oxígeno o nitrógeno, forman puentes de hidrógeno con grupos complementarios de las moléculas de plaguicida. Los enlaces también pueden producirse entre la superficie del coloide por medio de una molécula de agua, como en el caso de la unión de moléculas orgánicas polares al catión de cambio a través de las moléculas de agua de su primera esfera de hidratación. Numerosos estudios han puesto de manifiesto la importancia de los enlaces de hidrógeno en la adsorción de compuestos polares no iónicos (Senesi y Testini, 1980; Hermosín *et al.*, 1991; Deschauer y Kögel-Knabner, 1992; Cox *et al.*, 1995b).

### **Transferencia de cargas**

Las sustancias húmicas contienen en su estructura tanto grupos deficientes como ricos en electrones, tales como las quinonas y los difenoles, respectivamente. Se forman complejos de transferencia de carga a través del mecanismo donador-aceptor, con plaguicidas que poseen, alternativamente, propiedades aceptor de electrones o donador de electrones. La formación de complejos de transferencia de carga tiene lugar cuando existen distancias muy cortas entre las especies que interactúan. El mecanismo fue sugerido por Hayes (1970) y Haque *et al.* (1970) para explicar la adsorción de *s*-triazinas por la materia orgánica del suelo y minerales de la arcilla. También Senesi *et al.* (1987) observaron la formación de complejos de transferencia de carga entre centros aceptores de electrones de ácidos húmicos y ureas sustituidas y *s*-triazinas, que poseen capacidades de donadores de electrones.

### **Cambio de ligandos**

La adsorción por cambio de ligando implica la sustitución de uno o más ligandos del adsorbente por la molécula orgánica, la cual debe ser un agente quelante más fuerte que los ligandos desplazados. Un ejemplo son las moléculas de agua que parcialmente atraen (intermedian) los cationes polivalentes asociados a la materia orgánica, que son sustituidas por moléculas de adsorbentes como las *s*-triazinas y plaguicidas aniónicos (Nearpass, 1976; Senesi, 1992). Dubus *et al.* (2001) sugirieron que el cambio de ligando en superficies con óxidos es el principal mecanismo de adsorción de clofencet a los suelos estudiados.

### **Fuerzas de van der Waals**

Las fuerzas de van der Waals consisten en atracciones débiles, de pequeño alcance, entre dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, que existen además de otras fuerzas de enlace más fuertes. Las interacciones entre plaguicidas no polares y no iónicos y moléculas de ácidos húmicos son de particular relevancia. Son relativamente débiles y disminuyen rápidamente con la distancia. No obstante, ya que estas fuerzas son

aditivas (Senesi, 1992), su contribución aumenta con el tamaño de la molécula que interacciona y su capacidad de adaptación a la superficie del adsorbente. La adsorción de picloran a sustancias húmicas parece ocurrir por este mecanismo (Nearpass, 1976). En el estudio de los mecanismos de adsorción de dietilftalato a ácidos húmicos, Schulten *et al.* (2001) sugirieron interacciones dipolo-dipolo entre grupos funcionales del tipo carboxílico y estructuras no cargadas como los anillos aromáticos.

### **Interacciones hidrofóbicas**

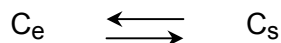
La adsorción hidrofóbica a la superficie o el encarcelamiento en el interior de los poros de la malla macromolecular húmica fueron propuestos como un importante mecanismo no específico para la retención de moléculas orgánicas no iónicas y apolares que interactúan poco con el agua. Los sitios hidrofóbicos activos de las sustancias húmicas incluyen las cadenas alifáticas o porciones lipídicas y derivados aromáticos de lignina con alto contenido de carbono y bajo número de grupos polares. Las moléculas de agua no compiten con las moléculas hidrofóbicas por los sitios activos. Por esta razón se dice que este tipo de interacción se ve favorecido por dar lugar a un aumento de entropía, ya que se ocupan los espacios vacíos en la vecindad de los sitios hidrofóbicos, así como la eliminación de las moléculas de agua que solvataban al soluto en solución.

La adsorción hidrofóbica por la materia orgánica parece ser un mecanismo muy importante en la adsorción de plaguicidas como el DDT y otros insecticidas organoclorados, PAEs, PAHs, PCBs y muchos otros contaminantes en el suelo (Senesi, 1993). Kozak *et al.*, (1983) sugirieron este mecanismo para la adsorción de prometrina en la fracción húmica de la materia orgánica. No obstante, algunos autores no consideran este mecanismo como una adsorción activa sino que ocurre una penetración del compuesto orgánico dentro de la estructura de la materia orgánica en un proceso de partición (disolución) y no de adsorción propiamente dicha (Chiou *et al.*, 1986). Chen *et al.* (1992) sugirieron que este tipo de interacciones es importante al

observar que la dilución de 1-naftol en agua aumentaba con la adición de ácidos húmicos y fúlvicos. También en el estudio de la adsorción del herbicida quinmerac, Deschauer y Kögel-Knabner (1992) encontraron este tipo de interacción. Estudiando el papel del pH en la partición, Li *et al.* (2001) observaron que las interacciones hidrofóbicas aumentan con el incremento del pH de la solución.

### **I.1.1.2. Medida de la adsorción**

La medida y caracterización de la adsorción permite investigar los mecanismos de este tipo de interacción y obtener resultados comparativos, tanto entre adsorbatos (plaguicidas) como entre adsorbentes (suelos) diferentes y en diversas condiciones (Beck *et al.*, 1993). Normalmente esta adsorción se mide en condiciones de equilibrio, después de hacer interaccionar un volumen determinado de disolución de plaguicida con una cantidad determinada suelo. Se puede entonces representar el equilibrio por la siguiente ecuación



Donde,  $C_e$  es la concentración de soluto en equilibrio con el suelo y  $C_s$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido.

Frecuentemente se asume que  $C_s$  depende linealmente de  $C_e$  y se define un coeficiente de distribución,  $K_d$ , como:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (1)$$



No obstante, en la mayoría de los casos la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en disolución no es lineal por lo que el valor de  $K_d$  depende de la concentración a la que se evalúe.

#### **I.1.1.2.1. Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción son representaciones de  $C_s$  en función de  $C_e$  a una determinada temperatura. Para eso se hacen interaccionar cantidades conocidas de sólido y soluciones de plaguicida con diferentes concentraciones iniciales. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina la cantidad de plaguicida en disolución  $C_e$ , así como la cantidad adsorbida,  $C_s$ , para las distintas concentraciones iniciales.

Hay dos formas de obtener el valor de  $C_s$ : directamente, determinando la cantidad que queda adsorbida en suelo, tras la extracción del mismo por técnicas adecuadas o indirectamente, por diferencia entre la cantidad inicial del plaguicida y la cantidad en equilibrio, asumiendo que la desaparición del plaguicida se deba a la adsorción. A pesar de que este último método pueda presentar errores al no tener en cuenta la pérdida de plaguicida por proceso como la volatilización o la degradación, su sencillez y rapidez hace que sea el habitualmente usado en la obtención experimental de las isotermas de adsorción.

La forma de las isotermas es una característica importante porque proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción (Calvet, 1989). Según Giles *et al.* (1960) las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en cuatro tipos distintos, dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. En la Figura I.1.2. se muestran los 4 tipos de isotermas de adsorción que a continuación se describen:

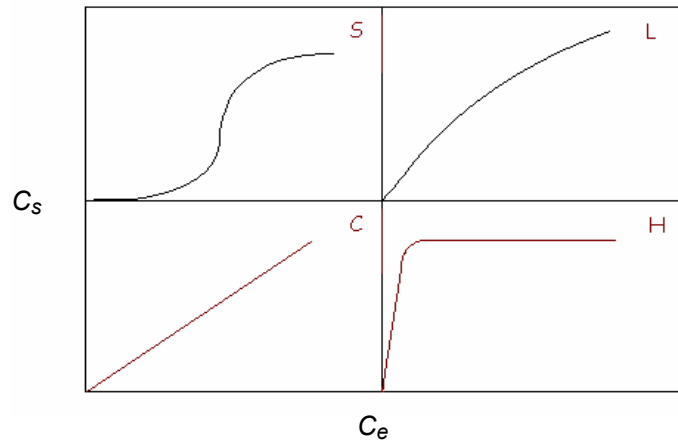


Figura I.1.2. Tipos de isothermas de adsorción según Giles *et al.* (1960).

### Isotermas tipo S

Estas isothermas son típicas de adsorbentes con una alta afinidad por el solvente. La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada mientras aumenta la concentración del plaguicida. Estas isothermas indican: i) una interacción específica entre soluto y adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el solvente y moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de isoterma son interacciones entre solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas, solutos hidrofóbicos y superficies lipofílicas y solutos hidrofílicos y superficies hidrofílicas;

### Isotermas tipo L

Son la más conocidas y muchas veces se les llaman isoterma normal o de Langmuir, esta última por seguir su ecuación de adsorción. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le es más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Estas isothermas indican: i) múltiples interacciones entre el

soluto y el adsorbente; ii) fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto y iii) poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de isothermas son interacciones entre solutos lipofílicos y superficies lipofílicas, solutos ionizables y superficies de diferente carga y entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficie hidrofílicas.

### **Isotermas tipo C**

Estas isothermas resultan de los casos en que el soluto penetra en la fase sólida más rápidamente que el solvente. Se caracterizan por una partición constante del soluto entre la solución y el adsorbente, hasta el máximo valor que se pueda llegar. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de comportamiento son las interacciones entre compuestos no-iónicos y superficies orgánicas y la mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentraciones.

### **Isotermas tipo H**

Son isothermas muy poco comunes y representan un caso especial de las isothermas tipo L. Se observa cuando hay una afinidad muy elevada entre el soluto y la superficie adsorbente que, a bajas concentraciones de soluto todo, o prácticamente todo, queda adsorbido en la superficie. La parte inicial de la isoterma es por esa razón vertical. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isothermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.

#### **I.1.1.2.2. Ecuaciones de adsorción**

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isothermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos

de adsorción. Las ecuaciones de Langmuir y la ecuación de van Bemmelen-Freundlich o, simplemente, ecuación de Freundlich son las más usadas.

La ecuación de adsorción de Langmuir deriva de la adsorción de gases por sólidos, partiendo de las siguientes presunciones:

- i) la superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción;
- ii) cada sitio puede ser ocupado por una única molécula de adsorbato, por lo que corresponde a una monocapa;
- iii) la energía de adsorción es idéntica para todos los sitios de la superficie del adsorbente;
- iv) no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas en los distintos sitios.

La ecuación de adsorción de Langmuir puede ser expresada en función de la concentración de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m * L} \quad (2)$$

Siendo,

- $C_e$  – concentración del plaguicida en el equilibrio;
- $C_s$  – cantidad de plaguicida adsorbido;
- $C_m$  – cantidad máxima de adsorbato correspondiente a una monocapa adsorbida;
- $L$  – función exponencial de la energía de adsorción.

La ecuación empírica de adsorción de Freundlich es, por responder bastante bien a muchos resultados experimentales y por no imponer cualquier tipo de límites en la adsorción, la que más se usa para describir los procesos de adsorción (Chester *et al.*, 1989). En esta ecuación, la cantidad de plaguicida adsorbido y la cantidad de plaguicida en disolución se relacionan de la siguiente forma:

$$C_s = K_f * C_e^{n_f} \quad (3)$$

Donde

$C_s$  – cantidad de plaguicida adsorbido;  
 $C_e$  – concentración de plaguicida en el equilibrio;  
 $K_f$  y  $n_f$  – constantes.

El valor de  $K_f$  corresponde a la cantidad de plaguicida adsorbido cuando la concentración del plaguicida en el equilibrio es la unidad y es considerada como una medida de la capacidad de adsorción del suelo para el plaguicida en cuestión. El parámetro  $n_f$  es la pendiente de la recta, que se obtiene cuando se aplican los logaritmos a la ecuación (3), para obtener la forma lineal de la ecuación, y se considera una medida de la intensidad de adsorción. Los valores de  $K_f$  permiten comparar la capacidad de adsorción de diferentes plaguicidas y de distintos suelos, siempre y cuando se hayan utilizados variables experimentales similares (Bowman y Sans, 1985a) y los valores de  $n_f$  sean similares (Hance, 1967). También es importante que el valor de  $C_e=1$  esté dentro o muy cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín y Cornejo, 1987).

Cuando  $n_f$  es igual a 1, la ecuación de Freundlich se expresa la relación lineal entre  $C_s$  y  $C_e$ ,  $C_s=K_f.C_e$ ;  $K_f$  coincide con  $K_d$ , que es independiente de la concentración. Cuando  $n_f$  difiere de la unidad el error introducido al asumir una relación lineal entre  $C_s$  y  $C_e$  depende del valor de  $n_f$  y de la concentración. A medida que  $n_f$  se aleja de la unidad las diferencias entre  $K_f$  y  $K_d$  se hacen mayores, especialmente para valores de  $C_e$  muy diferentes de la unidad (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karichoff, 1990).

Debido a la importancia que tiene la materia orgánica en la adsorción de muchos plaguicidas, fundamentalmente los pocos solubles en agua (Chiou, 1989) se suele expresar el coeficiente de distribución  $K_d$  en función del contenido en carbono orgánico (CO) del suelo (Lambert, 1968) a través de la ecuación (4).

$$K_{CO} = \frac{K_d}{\%CO} \quad (4)$$

La desorción se suele medir después de la adsorción por medio de lavados sucesivos del suelo con las moléculas de plaguicida adsorbidas. Las isothermas de desorción se construyen representando la cantidad que permanece adsorbida por el suelo, en las distintas y sucesivas desorciones, frente a la concentración del plaguicida en la solución de equilibrio. También estas isothermas se pueden ajustar a las ecuaciones de Langmuir o de Freundlich.

Cuando la isoterma de desorción es diferente a la de adsorción, se dice que existe un fenómeno de histéresis. La diferencia entre las cantidades de plaguicida adsorbidas en la desorción y en la adsorción indican el grado de histéresis. Los coeficientes de histéresis se pueden calcular de distintas formas. Por ejemplo, Herмосín *et al.* (1991) calculan el coeficiente de histéresis como:

$$\%H = \frac{K_{fa} - K_f}{K_f} \times 100 \quad (5)$$

Donde  $K_f$  y  $K_{fd}$  son los coeficientes de adsorción y desorción, respectivamente, obtenidos tras ajustar las isothermas a la ecuación de Freundlich. Jamet (1993) calculó el coeficiente de histéresis como:

$$H = \frac{n_{fa}}{n_{fd}} \quad (6)$$

Siendo  $n_{fa}$  y  $n_{fd}$  los coeficientes de adsorción obtenidos tras ajustar las isothermas de adsorción y desorción, respectivamente, a la ecuación de Freundlich.

### **I.1.1.3. Factores que influyen en la adsorción-desorción**

Los factores que influyen en los procesos de adsorción de plaguicidas a los suelos se pueden agrupar en:

- características físico-químicas del plaguicida;
- composición coloidal del suelo;
- características de la solución del suelo;
- temperatura;
- humedad.

#### **I.1.1.3.1. Características físico-químicas del plaguicida**

##### **Estructura molecular**

La estructura molecular es una de las características que más influyen en el proceso de adsorción, ya que condiciona los mecanismos de interacción que pueden tener lugar entre el plaguicida y el suelo. Bailey y White (1970) sugirieron distintos factores estructurales que determinan el carácter químico de los plaguicidas:

- La naturaleza de los grupos funcionales, tales como carboxilo, carbonilo, hidroxilo y amino, ya que confieren el carácter polar, iónico ó ionizable y neutro;
- La naturaleza de los grupos sustituyentes, los cuales pueden alterar el comportamiento de los grupos funcionales. Por ejemplo, la presencia de grupos que aceptan o dan electrones cercanos a un grupo carbonilo, alteran su tendencia para formar enlaces de H;
- La posición de los grupos sustituyentes respecto al grupo funcional, puesto que puede aumentar o impedir su adsorción. Así por ejemplo, grupos muy voluminosos próximos a un grupo funcional pueden dificultar, por impedimento estérico, la accesibilidad de dicho grupo funcional a la superficie del adsorbente (Koskinen y Harper, 1990);
- La presencia y la magnitud de las insaturaciones en la molécula, que puede afectar al balance liofílico-liofóbico

### **Carga y polaridad**

Los compuestos que existan en solución como cationes son rápidamente atraídos por las superficies con carga negativa de los minerales de la arcilla y de las sustancias húmicas. Los plaguicidas aniónicos son repelidos por estos constituyentes, aunque son atraídos por las superficies de carga positiva como los óxidos metálicos. En el caso de que existan electrones  $\pi$ , la naturaleza y posición de los grupos funcionales determina la deslocalización de la carga en la molécula, lo que puede afectar en gran medida a otros mecanismos de interacción tales como los enlaces de H o los enlaces por transferencia de carga (Calvet, 1989).

La polaridad del plaguicida es importante en interacciones entre los dipolos (permanentes o inducidos) del plaguicida y las superficies polares de los coloides del suelo y contribuye en muchos casos al proceso de retención, designadamente para los compuestos altamente polares. En solución los plaguicidas con baja polaridad tienen gran dificultad en competir con las moléculas de agua por las superficies polares y, por ello, las interacciones hidrofóbicas parecen jugar un papel fundamental en la adsorción.

### **Solubilidad en agua**

De acuerdo con Calvet (1989), parece haber una correlación negativa entre la solubilidad de los plaguicidas en agua y la adsorción a suelos, especialmente para moléculas apolares o de escasa polaridad. Por otro lado, Bailey y White (1970) y Bailey *et al.* (1968) encontraron una relación directa entre la solubilidad en agua y la adsorción de *s*-triazinas y ureas sustituidas a Na-montmorillonita, aunque no observaron el mismo comportamiento en el caso de anilinas, fenilcarbamatos, anilida y amidas. Para una familia de plaguicidas, muchos factores pueden interactuar para determinar si hay o no una relación directa entre adsorción y solubilidad; éstos pueden incluir propiedades tales como la acidez de la superficie y la polaridad.



### **Tamaño molecular**

El tamaño de la molécula de plaguicida puede influir en la adsorción por diferentes razones. Por una parte tiene una relación directa con las fuerzas de van der Waals, por lo que en moléculas voluminosas este tipo de interacción puede ser importante en la adsorción. Por otro lado, el mayor tamaño puede impedir que la molécula llegue a los microporos de los óxidos metálicos, minerales de la arcilla y otros componentes del suelo. Además, el tamaño molecular influye en la solubilidad en agua y, por tanto, de una forma indirecta en la magnitud de la adsorción.

### **I.1.1.3.2. Composición coloidal del suelo**

La fracción coloidal o arcilla del suelo se define como aquella que engloba las partículas de diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Por su elevada superficie específica y reactividad superficial, se considera a los componentes de la fracción arcilla como los principales responsables de las interacciones que tienen lugar entre la fase sólida del suelo y los compuestos orgánicos e inorgánicos que a él llegan, principalmente cuando están en solución. Por eso es conocido también como la fracción activa del suelo y está formada por dos tipos de componentes: los componentes inorgánicos y los componentes orgánicos.

#### **Coloides inorgánicos**

Las partículas más finas del suelo constituyen la fracción denominada "arcilla" del suelo. Los compuestos que integran esta fracción aparecen como resultado del proceso de edafización de algunas rocas, especialmente constituidas por feldespatos y micas; las cuales, después de haber experimentado diversas alteraciones físicas, sufren una serie de procesos químicos y microbiológicos que reducen su diámetro a menos de 2  $\mu\text{m}$  y dan lugar a un material muy complejo, integrado en su mayor parte por silicatos alumínicos hidratados y, en menor proporción por óxidos de hierro y

aluminio, residuos muy finos de cuarzo y caliza, generalmente precipitada (Navarro Blaya, 1986).

Los minerales de la arcilla están constituidos por láminas de unidades estructurales sobrepuestas, estando los iones constituyendo un retículo regular. En éste figuran las dos unidades siguientes: octaedro, constituida por un ión metálico ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) en el centro y en los vértices por iones  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{OH}^-$  y el tetraedro formado por un ion  $\text{Si}^{4+}$  que ocupa el centro y los vértices ocupados por iones  $\text{O}^{2-}$  o excepcionalmente  $\text{OH}^-$ . Estas unidades se repiten formando unas capas octaédrica o tetraédrica, respectivamente. Las unidades estructurales (láminas) están en general formadas por conexión de dos o tres capas (una o dos tetraédricas, respectivamente, y una octaédrica). La estructura global de los minerales resulta del apilamiento de láminas tridimensionales, existiendo entre ellas lo que se define como el espacio interlaminar, que contribuye a la elevada superficie específica de estos minerales.

Tabla I.1.2. Capacidad de cambio catiónico (CCC) y superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo (Bailey y White, 1964).

<b>Mineral</b>	<b>CCC</b> (meq./100 g)	<b>Superficie específica</b> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorillonita	80-150	600-800
Ilita	10-40	65-100
Caolinita	3-15	7-30
Oxidos e hidróxidos	2-6	100-800

En la Tabla I.1.2 se indica la superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo, que varían desde  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  para partículas con diámetro esférico próximo a los límites superiores establecidos para la arcilla ( $2 \mu\text{m}$ ), a  $880 \text{ m}^2/\text{g}$  para la montmorillonita y vermiculita, que tienen superficies internas

accesibles al agua, electrolitos y algunos compuestos orgánicos como pueden ser los plaguicidas. En algunos casos al ponerse en contacto con el agua las unidades estructurales laminares pueden sufrir una expansión o hinchamiento.

Entre dos láminas adyacentes pueden intervenir fuerzas de van der Waals o fuerzas electrostáticas. En diversos minerales de arcilla, la estructura está desequilibrada electrostáticamente como resultado de la sustitución de iones durante la formación de los minerales sin alterar sus dimensiones. Estas alteraciones son denominadas sustituciones isomórficas. Es el caso de la sustitución del ion  $\text{Si}^{4+}$  por el ion  $\text{Al}^{3+}$ , del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , que originan un exceso de cargas negativas permanente. Este desequilibrio queda compensado por cationes, hidratados o no. Cuando en la solución del suelo existen otros cationes se da el cambio de los que existen en la fase interlaminares por los que existen en la solución hasta llegar a un equilibrio, esa propiedad se denomina capacidad de cambio catiónico (CCC). En la Tabla I.1.2. se muestran los valores de capacidad de cambio catiónico de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo.

Como la montmorillonita y la vermiculita tienen mayor superficie específica y CCC, su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos es mayor que en el caso de otros minerales de la arcilla no expansibles (Cox *et al.*, 1993; Hermosín *et al.*, 1993). Según Green (1974), el grado en que estas superficies adsorben moléculas orgánicas depende principalmente de la naturaleza de los cationes de cambio, del grado de hidratación de la arcilla y de las propiedades de la molécula orgánica en cuestión.

La adsorción de plaguicidas a los minerales de la arcilla puede ocurrir fundamentalmente en los cationes de cambio (bien directamente o por medio de moléculas de agua coordinadas a los cationes de cambio) o por interacción con los grupos OH basales de la caolinita y los de los bordes de láminas de los silicatos laminares (Calvet, 1989). Laird (1996) y Celis *et al.* (1997), pusieron de manifiesto la existencia de micrositos hidrófobos situados entre las cargas de los espacios interlaminares que pueden adsorber moléculas orgánicas neutras por simple

interacción hidrofóbica. También en este espacio interlamilar, los plaguicidas se pueden adsorber por interacción donador-aceptor de electrones (Hederlain y Schwarzenbech, 1993).

También, los óxidos metálicos coloidales que incluyen hidróxidos, oxohidróxidos y óxidos propiamente dichos, siendo los de aluminio, silicio y sobre todo los de hierro especialmente abundantes, son componentes muy importantes de la arcilla (Schwertmann y Taylor, 1989). En estos minerales los centros activos de adsorción son los hidróxilos superficiales que, según el pH del medio en que se encuentren, se pueden comportar como aceptores o donadores de electrones, es decir, tienen cargas dependientes del pH (Hingston *et al.*, 1972). En suspensión acuosa, los átomos metálicos terminales del óxido completan su esfera de coordinación con grupos hidroxilos y moléculas de agua que adsorben  $H^+$  o  $OH^-$  dependiendo del pH de la solución. El pH al cual las cantidades adsorbidas de  $H^+$  y  $OH^-$  es la misma se denomina punto de carga cero del óxido.

Como se observa en la Tabla I.1.2., los óxidos y oxohidróxidos poseen una elevada superficie específica, lo que significa que pueden ser buenos adsorbentes de compuestos orgánicos, fundamentalmente aniónicos (Madrid y Díaz Barrientos, 1991; Hermosín y Cornejo, 1991; Celis *et al.*, 1999a; Dubus *et al.*, 2001).

En general los compuestos orgánicos de baja polaridad no son capaces de competir con las moléculas de agua, que solvatan las superficies hidrofóbicas de los coloides minerales, por posibles sitios de adsorción. Además, la concentración del compuesto orgánico en la solución del suelo suele ser demasiado pequeña, para competir eficazmente con las moléculas de agua por los sitios de adsorción (Calvet, 1989). Por ello, se considera frecuentemente que los coloides minerales tienen un papel secundario en la adsorción de plaguicidas no iónicos salvo en el caso de suelos de muy bajo contenido en carbono orgánico. Para estos compuestos muy hidrofóbicos y en suelos con un contenido en materia orgánica mayor que 2%, la adsorción ocurre

fundamentalmente debido a la materia orgánica que actúa como medio de partición (Senesi, 1992; Schulten *et al.* 2001; Nemeth-Konda *et al.*, 2002).

Muchos autores han puesto de manifiesto las limitaciones de considerar a la materia orgánica como la única responsable de la adsorción en el caso de compuestos polares (Weber *et al.*, 1986; Reddy y Gambrell, 1987; Calvet, 1989, Hermosín y Cornejo, 1991; Cox *et al.*, 1995a y b, Cox *et al.*, 1996b, Wauchope *et al.*, 2002; Fernandes *et al.*, 2003). En muchos casos se ha encontrado una mayor correlación entre la adsorción y el contenido de arcilla de los suelos que con el de materia orgánica (Hermosín *et al.*, 1991; Hermosín y Cornejo, 1991; Cox *et al.* 1993, Cox *et al.*, 1994b; Aguer *et al.*, 2000; Hermosín *et al.*, 2000). En estos casos el compuesto orgánico considerado tenía siempre características polares, iónicas o ionizables. Para estas condiciones Hermosín y Cornejo (1994) proponen el uso de un coeficiente de adsorción normalizado al contenido de arcilla,  $K_{\text{clay}}$ , similar al coeficiente de adsorción normalizado al contenido de carbono orgánico,  $K_{\text{OC}}$ , que resalta la importancia de los coloides minerales en la adsorción y reduce la variabilidad en la adsorción.

### **Coloides orgánicos**

La descripción de los coloides orgánicos, esto es, la fracción coloidal de la materia orgánica está incluida en la sección I.2.de esta Tesis.

Excepto para los plaguicidas muy polares o suelos con muy bajo contenido en materia orgánica se considera que los coloides orgánicos juegan un papel prioritario en los procesos de adsorción. La correlación entre la adsorción y el contenido en materia orgánica suele ser bastante alta (Wolfe *et al.*, 1990), lo que de acuerdo con Chiou *et al.* (1986) es una consecuencia de la alta afinidad de las moléculas de agua por las superficies minerales, que quedan por lo tanto excluidas para la adsorción de compuestos orgánicos.

Uno de los mecanismos de adsorción a la materia orgánica es la interacción hidrofóbica. Según Chiou *et al.* (1983), esa retención se hace más bien por procesos de partición que de adsorción activa. El soluto se reparte entre la solución del suelo y la materia orgánica igual que haría en dos líquidos de diferente polaridad, como el caso de partición entre el agua y el 1-octanol, lo que da lugar a isothermas de adsorción lineales hasta concentraciones de soluto relativamente altas. Los bajos calores de adsorción, la ausencia de competitividad en la adsorción de solutos binarios y los pequeños valores de superficie específica de la materia orgánica obtenidos por adsorción de N, apoyan la teoría de retención por partición más que por adsorción (Rutherford *et al.*, 1992)

La materia orgánica total incluye tanto la fracción soluble como la fracción insoluble de la materia orgánica, si bien la proporción de la primera fracción en el suelo suele ser normalmente menor (Zsolnay, 1996). En suelos con un alto contenido en materia orgánica (>5%), la movilidad de plaguicidas esta relacionada con el contenido en materia orgánica, teniendo la naturaleza de la materia orgánica aparentemente poco efecto en los procesos de adsorción (Bailey y White, 1964; Hayes, 1970). Esto no ocurre en suelos de contenido en materia orgánica inferior a 5%, poniendo de manifiesto la importancia de la naturaleza de la materia orgánica en la adsorción (Xing, 1997; Ahmad *et al.*, 2001)

Las enmiendas orgánicas, comúnmente usadas para enriquecer los suelos de bajo contenido en materia orgánica y para aumentar la estabilidad estructural de los suelos agrícolas (Piccolo y MBagwu, 1994), también pueden ser utilizadas para modificar la superficie del suelo para promover la adsorción (Guo *et al.*, 1993; Sanchez-Camazano *et al.*, 1997, Cox *et al.*, 1997b; Cox *et al.*, 1999c; Cox *et al.*, 2000a ) y reducir la contaminación de aguas subterráneas por los plaguicidas. A parte de aumentar la materia orgánica del suelo, la incorporación de enmiendas también afecta a la fracción soluble de la materia orgánica. Estudios realizados por Cox *et al.* (2000b) mostraron que la adición de una misma enmienda orgánica a dos suelos distintos con carbono soluble semejante, originó diferentes cantidades de materia orgánica soluble, además

de diferentes tipos de moléculas orgánicas solubles. Por otra parte, observaron que la naturaleza de la enmienda orgánica es importante en lo que respecta a la adsorción de plaguicidas.

Hay evidencias de que los plaguicidas puedan reaccionar con la materia orgánica soluble en la ausencia de los componentes sólidos del suelo. La extensión y naturaleza de esas interacciones dependen de factores como el peso molecular y la polaridad del plaguicida (Chiou *et al.*, 1986; Maqueda *et al.*, 1986 y 1993; Spark y Swift, 1994). El paraquat se asocia a la materia orgánica soluble (Maqueda *et al.*, 1993, Spark y Swift, 1994); la napropamida forma complejos con la materia orgánica soluble (Williams *et al.*, 2002), también parece haber asociación entre plaguicidas hidrofóbicos con la materia orgánica soluble (Fitch y Du, 1996). El aumento de concentración de materia orgánica soluble conduce a un incremento de la movilidad de plaguicidas (Gao *et al.* 1997; Seta y Karathanasis, 1997; Williams *et al.*, 2000). La presencia de plaguicidas en agua subterráneas puede ser una consecuencia del transporte facilitado por la materia orgánica soluble o de la interacción incompleta de estos plaguicidas con la fase sólida de la fracción coloidal orgánica e inorgánica (Spark y Swift, 2002).

### **I.1.1.3.3. Características de la solución del suelo**

#### **Efecto del pH**

Numerosos trabajos han puesto de manifiesto la importancia del pH en los procesos de adsorción (Weber, 1982; Herminos *et al.*, 1987; Sarmah *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2001). El pH de la solución del suelo determina la carga superficial de los componentes con carga variable del suelo y la ionización de los plaguicidas con propiedades ácidas o básicas.

La variación de la carga superficial de los coloides del suelo influye directamente en su capacidad de interactuar con especies iónicas. Así, por ejemplo, la adsorción de compuestos aniónicos a óxidos metálicos aumenta al disminuir el pH como consecuencia del aumento del número de centros positivos en la superficie del óxido. La adsorción de compuestos catiónicos a sustancias húmicas disminuye con la disminución del pH debido a la protonación de los grupos  $\text{-COO}^-$  y  $\text{O}^-$  del polímero orgánico.

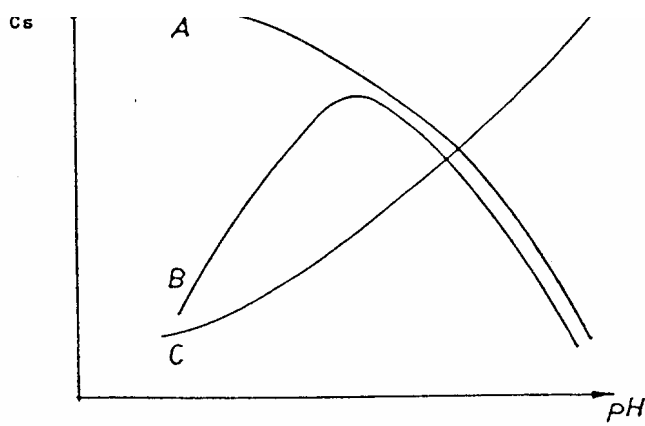


Figura I.1.3. Influencia del pH en la adsorción de plaguicidas (Calvet, 1989). A - adsorción de ácido (como molécula neutra) y base débiles a adsorbentes cargados negativamente, o moléculas neutras en adsorbentes cuya superficie se ve modificada en medio ácido; B - adsorción de bases débiles y C - adsorción de bases débiles que se comportan como moléculas neutras.

El pH también afecta a la ionización de los plaguicidas con características ácidas o básicas e influye directamente en el proceso de adsorción. El efecto del pH depende del carácter ácido o básico del compuesto así como de la carga de la superficie adsorbente. La Figura I.1.3. muestra esquemáticamente la influencia del pH en la adsorción de distintos tipos de plaguicidas (Calvet, 1989). La curva A se puede observar en tres situaciones:



- Adsorción de bases débiles en superficies cargadas negativamente. Al disminuir el pH, la proporción de moléculas protonadas aumenta, aumentando por consiguiente la cantidad de moléculas adsorbidas;
- Adsorción de ácidos débiles como moléculas neutras en superficies cargadas negativamente. La proporción de moléculas neutras aumenta al disminuir el pH, aumentando por tanto la adsorción;
- Adsorción de moléculas neutras en adsorbentes cuyas superficies se ve modificada en medio ácido. Terce y Calvet (1978) observaron este comportamiento en la adsorción del herbicida metabenzotiazurón en montmorillonita cálcica. El incremento en la adsorción de este herbicida al disminuir el pH se atribuyó a interacciones de la molécula con cationes  $Al^{3+}$  desplazados de las láminas de arcilla en condiciones básicas.

La curva B de la Fig.I.1.3. se observa generalmente en bases débiles, correspondiendo frecuentemente el máximo de adsorción con el pKa de la molécula. La disminución a partir de un determinado valor de pH de la cantidad de moléculas adsorbidas puede atribuirse a competencia entre iones  $H^+$  y/o  $Al^{3+}$  (Calvet, 1989).

La curva C se observa en el caso de bases débiles, que se adsorben principalmente como moléculas neutras, como en el caso de las interacciones por fuerzas de van der Waals o en interacciones a través de cationes metálicos. En este último caso las moléculas protonadas no interaccionan con los cationes metálicos.

### **Efecto de la fuerza iónica**

La fuerza iónica asume un papel importante en los procesos de adsorción por fuerzas electrostáticas, ya que con el aumento de la fuerza iónica disminuye la adsorción debido a la competencia por los sitios de adsorción entre el soluto y los iones en solución (Watson *et al.*, 1973). Según Calvet (1989), en el caso de moléculas neutras se observa que un aumento de la fuerza iónica por encima de la unidad da lugar a un aumento de la adsorción, mientras que para valores por debajo de la unidad no existe una tendencia general.

## **Humedad**

La importancia del contenido de humedad del suelo en la adsorción del plaguicida puede ser explicada por dos mecanismos. Uno se relaciona con la solubilidad del plaguicida, ya que la solubilización varía con el contenido de agua (Bailey y White 1970). Cuando este contenido es bajo, debido a la baja solubilidad que generalmente presentan la mayor parte de los plaguicidas, tienden a quedar en estado sólido y, por tanto, difícil de adsorberse.

Un segundo mecanismo tiene que ver con la competencia del plaguicida por los lugares de adsorción a diferentes niveles de humedad. El agua está adsorbida muy fuertemente en los lugares de adsorción del coloide por ser un compuesto muy polar. Por ello los contenidos bajos en humedad provocan una fuerte retención del agua, que deja pocos sitios activos libres para que el plaguicida pueda adsorberse (Navarro Blaya, 1986).

De acuerdo con Chiou y Shoup (1985), la retención de los compuestos orgánicos por los constituyentes minerales y orgánicos depende de la humedad del suelo. En suelos secos, la adsorción de compuestos orgánicos resulta fundamentalmente de las interacciones del plaguicida con los componentes minerales, mientras que en suelos húmedos, es la materia orgánica la que tiene un papel más importante. Esto es debido a la fuerte interacción de dipolo entre la fracción mineral del suelo y las moléculas de agua, la cual excluye a los compuestos orgánicos, especialmente los pocos solubles en agua de esta fracción del suelo. Así, la solubilidad del plaguicida en el agua sería uno de los principales factores que afectan al fenómeno de adsorción (Chiou *et al.*, 1983).

## **Temperatura**

Los procesos de adsorción son exotérmicos, mientras que los de desorción son endotérmicos (Clark, 1974), por lo que un incremento de temperatura dará lugar a una disminución de la adsorción y a un aumento de desorción. Por otra parte, la

temperatura afecta a la solubilidad de los plaguicidas afectando también indirectamente a la adsorción.

Según Hamaker y Thompson (1972), el efecto de la temperatura en la adsorción depende de la fuerza de la interacción entre el soluto y la superficie; a mayor fuerza de interacción mayor es la influencia de la temperatura.

### **I.1.2. VOLATILIZACIÓN**

El movimiento de plaguicidas en la fase gaseosa de suelos es un fenómeno significativo. Por ejemplo, en el caso de los herbicidas, los daños en los cultivos en el campo pueden ser observados en terrenos que distan de la zona tratada; en el caso de los invernaderos, el daño en plantas hortícolas sembradas en suelos no tratados se puede observar meses después de haberse usado un determinado herbicida (Weber, 1991).

La volatilización es el proceso físico-químico por el cual un compuesto es transferido a la fase gaseosa. Puede resultar de la evaporación de la fase líquida, sublimación de la fase sólida, evaporación de una solución acuosa o desorción de la matriz del suelo (Bedos *et al.*, 2002). La transferencia de los compuestos de un compartimento (suelo o planta) hacia la atmósfera conlleva distintos pasos, incluyendo no sólo la transformación de fase sino también los procesos de transporte. Los factores que influyen en la volatilización son: propiedades físico-químicas del plaguicida, las características del suelo, las condiciones climáticas y las prácticas de cultivo (Bedos *et al.*, 2002).

Las características físico-químicas del compuesto juegan un papel fundamental en la determinación del comportamiento del plaguicida después de su aplicación. La

presión de vapor, solubilidad en agua (y, consecuentemente, el coeficiente de Henry, o coeficiente de reparto entre la fase gaseosa y la fase acuosa) y el coeficiente de adsorción son los más relevantes. La importancia de estos factores puede ser predecida por medio del modelo de monitorización desarrollado por Jury *et al.* (1983). Según estos autores, la duración y la intensidad del proceso de volatilización en suelos húmedos depende mayoritariamente de la constante de la ley de Henry,  $K_h$ . De esta forma Jury *et al.* (1983) definieron 3 categorías de plaguicidas:

- categoría I) contiene plaguicidas altamente volátiles con el coeficiente adimensional  $K_h \gg 2.65 \times 10^5$ , cuya velocidad de volatilización es más alta después de la aplicación y disminuye a una velocidad que depende de la evaporación del agua del suelo;
- categoría II) plaguicidas moderadamente volátiles con valores intermedios de  $K_h$ ;
- categoría III) compuestos ligeramente volátiles con  $K_h \ll 2.65 \times 10^5$ , que tienden a acumularse en la superficie del suelo y a medida que se evapora el agua del suelo, aumenta la volatilización con el tiempo, y disminuye lentamente si el agua no se evapora.

Spencer *et al.* (1988), validaron estas tres categorías para el prometerón y el lindano. De forma global, se puede decir que las características del plaguicida pueden dar una idea de la magnitud del flujo de volatilización después de su aplicación. No obstante, si uno quiere describir la volatilización para un tiempo más largo, en la escala diurna, por ejemplo, tiene que considerar las condiciones climáticas y las condiciones del suelo (Bedos *et al.*, 2002).

La alta temperatura favorece la volatilización, porque la presión de vapor de un compuesto en una solución acuosa depende exponencialmente de la temperatura. Sin embargo, la combinación temperatura del suelo y humedad puede limitar éste efecto. La velocidad del viento y la humedad también afectan a la velocidad de volatilización. Según Grass *et al.* (1994), al estudiar la influencia del viento, temperatura y humedad del aire en la volatilización de trifluralina del suelo observaron que la menor tasa de volatilización tenía lugar en condiciones climáticas intermedias (temperatura de 21 °C, velocidad del viento de 1.0 m/s y 49% de humedad relativa).

La temperatura, la humedad y las características del suelo también influyen en la volatilización. A un incremento en la temperatura del suelo, se espera un aumento de la volatilización. Sin embargo, este comportamiento está limitado por la sequía del suelo, ya que se puede favorecer la adsorción del plaguicida a la matriz del suelo, limitando así el transporte hacia la superficie del suelo. Alvarez-Benedi *et al.* (1999), al estudiar la volatilización de terbutrina en dos suelos diferentes (arenoso y arcilloso) y a dos temperaturas (15 y 25 °C) en una cámara de volatilización, encontraron que: la tasa de volatilización aumentó con el incremento de temperatura y que a 25 °C la evaporación fue mayor en los suelos arenosos que en los suelos arcillosos, debido a la mayor adsorción del plaguicida en éste último suelo.

Las prácticas de cultivo, en lo que concierne a la fecha y dosis de aplicación, la elección de la formulación, el tamaño de la gota del spray, la irrigación, la incorporación del plaguicida y el tipo de laboreo también influyen en la volatilización. Wienhold y Gish (1994), al estudiar el efecto del laboreo y de la formulación en la volatilización de atrazina y alacloro, observaron que el laboreo de conservación conlleva una menor pérdida de ambos plaguicidas y que con la formulación encapsulada hay una menor pérdida del plaguicida en los dos sistemas de laboreo.

### **I.1.3. PROCESOS DE LIXIVIACIÓN**

La lixiviación es el proceso por el cual el agua, procedente de lluvia o de riego, arrastra o disuelve moléculas de plaguicidas dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo. La importancia del estudio de los procesos de lixiviación se comprende al intentar determinar la efectividad biológica del plaguicida aplicado, así como se intenta conocer el riesgo de contaminación de aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuíferos por el movimiento vertical de plaguicidas depende

fundamentalmente de la velocidad de transporte a través del suelo como de su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que ambos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989). Weber *et al.* (1999) observaron que la evaporación también influye en el movimiento vertical de plaguicidas.

### **I.1.3.1. Factores que afectan la movilidad de plaguicidas en el suelo**

Los principales factores que afectan a los procesos de movilidad de plaguicidas en suelos son las propiedades físico-químicas del plaguicida, la adsorción por los coloides del suelo, las propiedades físicas, químicas y microbiológicas del suelo, la estructura del suelo, el clima, la forma y época de aplicación y prácticas culturales (riego, laboreo, etc.). De forma resumida se hará referencia, en las siguientes páginas, a los factores que mayor importancia tienen.

#### **Adsorción por los coloides del suelo**

La movilidad de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo es directamente proporcional a la solubilidad del plaguicida e inversamente proporcional a la adsorción (Beck *et al.*, 1993). Los coloides minerales y la materia orgánica son los principales componentes del suelo responsables por los procesos de adsorción. En los horizontes más superficiales, la materia orgánica es, en general, el factor determinante de la adsorción, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación (Bouchard y Lavi, 1985), mientras que al aumentar la profundidad, es la fracción mineral, arcillas y óxidos metálicos, los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Beck *et al.*, 1993).

Cuando se produce el fenómeno de desorción, el plaguicida puede movilizarse a lo largo del perfil por los procesos de percolación (Worrall *et al.*, 1999). Asimismo, es importante referir que los coloides en suspensión pueden dar lugar al llamado “transporte facilitado”, que desde el punto de vista medioambiental, será relevante en el caso de: partículas coloidales en suspensión abundantes, plaguicidas fuertemente adsorbidos y plaguicidas con baja solubilidad en agua (Roy y Dzombak, 1997; Graber *et al.*, 2001; McGechan y Lewis, 2002)

### **Características físico-químicas del plaguicida**

Las principales características del plaguicida que van a influir en el fenómeno de lixiviación a través del perfil del suelo son: su ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y la naturaleza lipofílica (Weber *et al.*, 1980). Estas características, como se dijo anteriormente, también influyen en la adsorción de plaguicidas al suelo. Por esa razón, mientras mayor sea la adsorción menor será el riesgo de lavado, aunque si el lavado es continuo el plaguicida puede desorberse y así aumentar la concentración de plaguicida en el lixiviado.

Los herbicidas catiónicos, como es el caso del paraquat y el diquat, son poco móviles, debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides del suelo. Herbicidas con propiedades básicas como las s-triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, dependiente del pH de los suelos: teniendo en cuenta que existe una relación inversa entre el pH y la adsorción, la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que en condiciones ácidas. En cambio, los herbicidas ácidos, como es el caso del picloram, dicamba, 2,4-D, bentazona, son muy móviles debido a su baja adsorptividad.

Los herbicidas no iónicos, poco solubles en agua, como la trifluralina, son muy poco móviles en solución, debido a su baja solubilidad (Calderon *et al.*, 1999), pero pueden ser móviles en estado gaseoso debido a su alta presión de vapor, lo cual conlleva pérdidas por volatilización (Glottfelty y Caro, 1975). Los herbicidas muy solubles,

como la hexazinona y el fenurón (Bouchard y Lavi, 1985) son muy móviles por su baja adsorptividad.

### **Estructura del suelo**

El suelo posee un conjunto de características estructurales denominadas macroporos, donde están incluidas los conductos animales, canales de raíces, roturas y fisuras que se forman por el efecto del agua o por expansión y contracción del suelo, congelamiento y deshielo y conductos formados por la acción erosiva del agua, y que pueden existir a profundidades considerables del perfil del suelo. El movimiento de plaguicidas en el suelo se ve influenciado por la presencia de esos macroporos, originando flujos preferenciales sin pasar por la masa del suelo (Beven y Germann, 1981; Larsson *et al.*, 1999). En este caso se habla de transporte hidrodinámico, mientras que el movimiento del plaguicida a través de la masa del suelo se da por difusión.

En sistemas con macroporos de gran diámetro y longitud, una gran parte del soluto puede ser transportado a lo largo del perfil del suelo sin entrar en contacto con la masa del suelo. De este modo plaguicidas de muy baja solubilidad en agua que se adsorben fuertemente y en grandes cantidades en el suelo, pueden llegar a contaminar aguas subterráneas (White *et al.*, 1986).

### **Intensidad y frecuencia de lluvia y/o riego**

El aporte de agua al suelo, ya sea procedente de lluvia o de agua de riego, es un factor de gran importancia en lo que se refiere a persistencia y lixiviación de plaguicidas en los suelos. La intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad del agua aplicada afectan enormemente al movimiento y distribución de los plaguicidas en el suelo. La retención de plaguicidas en el suelo aumenta progresivamente con el tiempo tras su aplicación ( Pignatello *et al.*, 1993), por tanto las lluvias al principio de la



aplicación tendrán gran influencia en la cantidad de herbicida lavada (Wauchope, 1978) y, consecuentemente, en la contaminación. Así, cuando se aplican plaguicidas en el otoño, el riesgo de lavado es mayor que si se aplica en primavera, ya que en este último caso, el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas (Nicholls, 1988).

### **Prácticas culturales**

Las prácticas culturales tienen un efecto directo en la lixiviación de plaguicidas por distintos aspectos, la presencia de rutas preferenciales, la naturaleza y actividad microbiana del suelo y en la estructura del suelo.

En lo que se refiere a la existencia de rutas de flujo preferencial y, por lo tanto, al riesgo de contaminación por plaguicidas de aguas subterráneas, se sabe que el laboreo convencional tiende a destruir los canales y macroporos conectados con las superficies (Ehlers, 1975). Por otra parte, la utilización de un mínimo laboreo aumenta la microfauna y microflora del suelo, con lo que puede favorecer la biodegradación y, consecuentemente, una disminución en el riesgo de contaminación al reducirse la cantidad de plaguicida en la solución del suelo (Cox *et al.*, 1996c; Calderon *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 1999b). Estos efectos son inversos, y el alcance de cada uno de ellos depende de las características del compuesto en sí, del suelo y de las condiciones climáticas (Gish *et al.*, 1995, Cox *et al.*, 1999b). También se ha encontrado que en laboreo de conservación la materia orgánica en los primeros milímetros del suelo es mayor que en suelos con laboreo convencional (Calderón *et al.*, 1999), por lo que la adsorción se puede ver favorecida y reducida la lixiviación

Otro aspecto a considerar es la adición de enmiendas orgánicas al suelo de cultivo. Este procedimiento, además de aumentar el contenido en materia orgánica, también conlleva una alteración de la estructura del suelo. Por una parte, el aumento en materia orgánica del suelo tras la enmienda podría llevar a un aumento de adsorción de plaguicidas y/o a una mayor degradación dando lugar a una menor lixiviación (Guo

*et al.*, 1993; Cox *et al.*, 2000a). Por otra parte, el cambio en la estructura del suelo puede dificultar o favorecer el desplazamiento del plaguicida (Sanchez-Camazano *et al.* 1996; Cox *et al.*, 1997). También puede haber un transporte facilitado del plaguicida cuando está adsorbido a los coloides (Cox *et al.* , 2000a; Williams *et al.*, 2002). Worrall *et al.* (2001), al estudiar el efecto de la adición de materia orgánica en la reducción de lixiviación de carbofurano, encontraron que la histéresis tiene un papel más importante que la presencia de coloides orgánicos para la disminución del plaguicida en los lixiviados a largo plazo.

### **I.1.3.2. Métodos de estudio**

La movilidad de plaguicidas se puede estudiar en condiciones de campo o en condiciones de laboratorio. Los estudios de campo, en parcelas, tienen como principal ventaja trabajar en condiciones ambientales más reales. Esto es, la humedad del suelo, la temperatura, la velocidad del aire, etc., son parámetros que pueden variar en condiciones naturales, afectando la movilidad y persistencia de los plaguicidas. Además, el suelo mantiene su estructura, fisuras, canales, etc., que condicionan el movimiento de aguas y solutos. Los principales inconvenientes de este tipo de estudios, aparte de su mayor complejidad, son la recolección de lixiviados, la posible dilución de éstos por aguas circundantes a la zona de estudio, el movimiento lateral del agua fuera de los puntos de muestreo y la profundidad a la que se realizan los muestreos (Leake,1991).

Los lisímetros constituyen un método intermedio entre los estudios en parcelas y los estudios en laboratorio. Se encuentran bajo las mismas condiciones reales de campo y están sujetos a la misma variación, ya que tienen intacta la estructura del suelo conservándose intactos los poros, fisuras y grietas. Tienen la ventaja de ser cerrados,

por lo que se puede controlar perfectamente el agua que percola en el suelo (Bergström, 1990a y b).

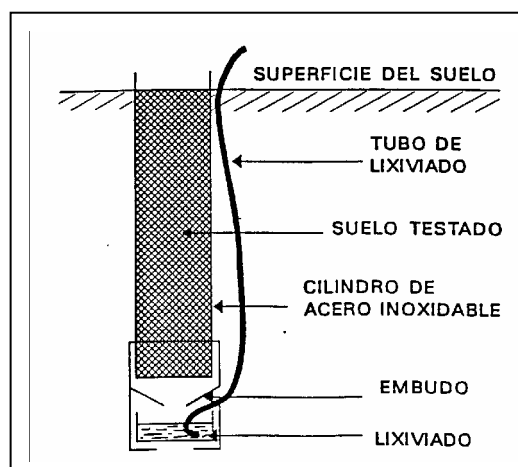


Figura I.1.4. Esquema de un lisímetro.

Los estudios en laboratorio presentan la ventaja de poder obtener fácilmente condiciones patrones y permitir estudiar la influencia de un determinado factor, haciendo variar éste sin alterar los demás. Los métodos más utilizados para el estudio de movilidad son: cromatografía de capa fina de suelo, cromatografía de capa gruesa de suelo y columnas de suelos, siendo las dos primeras más rápidas.

a) La cromatografía en capa gruesa de suelo consiste en una bandeja llena de suelo (secado al aire con un tamaño  $\leq 2\text{mm}$ ), con una ligera elevación en un extremo (la pendiente suele ser aproximadamente del 15%) y colocada en posición horizontal (Gerber *et al.*, 1970). El plaguicida se aplica en la parte elevada y el agua se aplica con una mecha de tela sumergida por un extremo en un recipiente con agua. Esta técnica se lleva a cabo bajo condiciones de saturación. Después de la lixiviación, el suelo se divide en zonas de 2 cm que son separadas y analizadas por métodos químicos, radioquímicos o bioensayos. El análisis indica la localización del máximo de

distribución del plaguicida y midiendo la distancia del máximo hasta el punto de partida se obtiene lo que es conocido como "índice de lixiviación" (Russel, 1995).

b) La cromatografía de capa fina de suelo es una técnica desarrollada por Helling y Turner (1968). Aquí se usa una capa fina de suelo o de una fracción del suelo, colocada sobre una bandeja de vidrio que actúa de soporte. El plaguicida, previamente marcado isotópicamente, se aplica sobre el suelo en un extremo de la bandeja y desde este mismo extremo se le hace pasar agua. Este experimento se lleva a cabo en condiciones de flujo insaturado. Como en los casos de cromatografía de capa fina, se determina el índice  $R_f$  para el plaguicida, que es usado para caracterizar la movilidad del plaguicida.

c) La técnica de columnas de suelo es la más usada actualmente para el estudio de la movilidad de plaguicidas en condiciones de laboratorio. Con esta técnica se puede estudiar la movilidad relativa de distintos plaguicidas en un mismo tipo de suelo, la movilidad de un determinado plaguicida en distintos tipos de suelo (Cox *et al.*, 1996a), la influencia de: prácticas culturales, como laboreo tradicional o laboreo de conservación en la movilidad (Calderón *et al.*, 1999, Cox *et al.*, 1999b), la adición de residuos (Cox *et al.*, 1997b, 1999c y 2000a), las condiciones de flujo saturado-flujo insaturado en la movilidad (Weber *et al.*, 1980), etc.. Básicamente, existen dos tipos de columnas: las empaquetadas manualmente y las columnas de suelo sin alterar. Las primeras permiten realizar estudios de influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la movilidad de un plaguicida, y también comparar la movilidad de diferentes plaguicidas en las mismas condiciones. Su principal ventaja reside en presentar una gran reproducibilidad de los resultados. La principal ventaja de las columnas de suelo sin alterar es que mantiene la estructura original del suelo, teniendo como inconveniente la necesidad de usar un mayor número de replicados por la heterogeneidad de la estructura del suelo (Weber y Miller, 1989).

La movilidad potencial de los plaguicidas es dada por el máximo de distribución, profundidad de penetración, curvas de elución o simplemente el porcentaje total

encontrado en los lixiviados. Además, se pueden hacer divisiones a lo largo de la columna y medirse la cantidad de plaguicida presente en cada fracción, ya sea por extracción apropiada o por bioensayo.

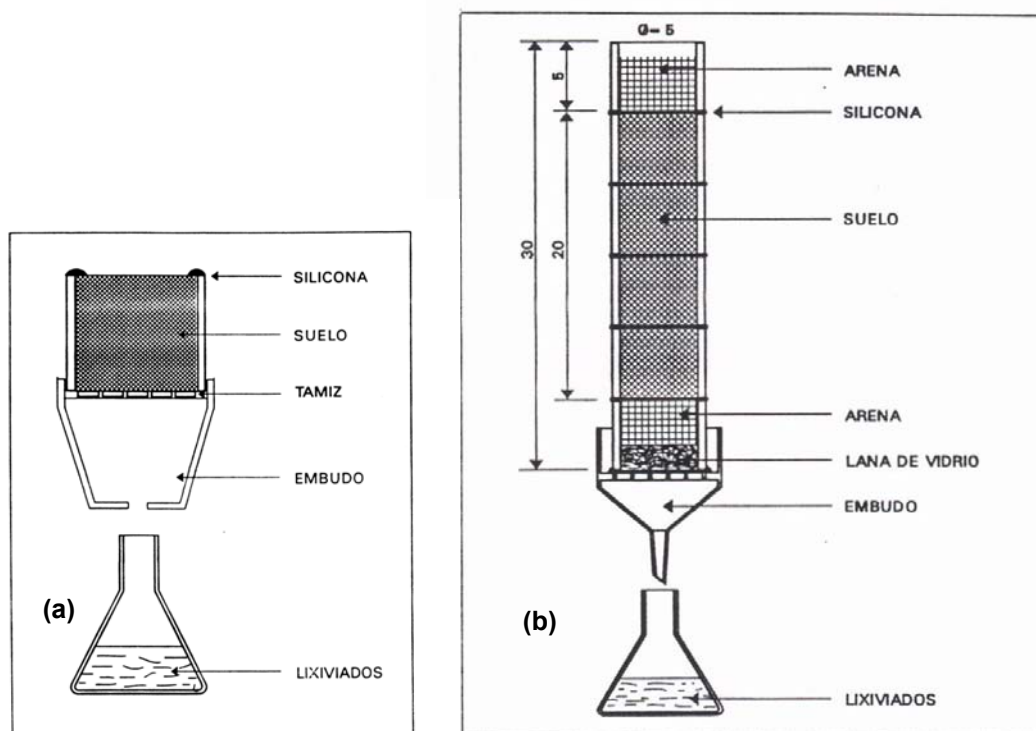


Figura I.1.5. Esquema de una columna inalterada (a) y una columna empaquetada a mano (b).

A pesar de que los estudios con columnas necesiten de más tiempo, los resultados obtenidos se encuentran más cerca de la realidad del campo. Los experimentos en columnas tienen las siguientes ventajas en comparación con los métodos en bandejas (Russel, 1995):

- El agua fluye, lo que permite controlar fácilmente la tasa de infiltración;
- Permite el uso de una amplia gama de formas de aplicación, cantidades, formulaciones del plaguicida aplicado y el método de análisis;
- Pueden ser adaptadas para el caso de plaguicidas volátiles;

- Mientras que la cromatografía en capa fina usa apenas ciertas fracciones del suelo, las columnas usan los suelos naturales e incluso suelos no alterados;
- Permiten hacer estudios a largo plazo de incubación/lixiviación, tales como el efecto del tiempo de contacto entre el plaguicida y el suelo en la lixiviación.

#### **I.1.4. PROCESOS DE ESCORRENTÍA**

La escorrentía tiene lugar cuando la precipitación o el riego supera la tasa de infiltración de agua. Según Wauchope (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución para plaguicidas con solubilidad mayor que 2 mg/l y fundamentalmente en los plaguicidas adsorbidos a los coloides del suelo para el caso de plaguicidas con solubilidad menor que 2 mg/l. Los factores más importantes que determinan la pérdida por escorrentía son: las condiciones climáticas, las características del suelo, las características del plaguicida y las prácticas culturales.

Wauchope (1978) al estudiar el problema de la escorrentía de plaguicidas concluye que:

- las pérdidas por escorrentía son normalmente menores que el 5% de la cantidad aplicada, incluso en las peores condiciones. La concentración puede variar en ordenes de magnitud entre eventos de escorrentía. No obstante, la pérdida total, en un determinado evento es generalmente proporcional a la cantidad aplicada (ejemplos: Hall, 1974; Wauchope *et al.*, 1989). Por esa razón las pérdidas se expresan como porcentaje del producto aplicado;
- el tiempo en que se da la tormenta es crítico en la determinación de la pérdida de plaguicida por escorrentía. Los residuos de plaguicidas que son más susceptibles de perderse, especialmente en la superficie del suelo o de las hojas, son rápidamente disipadas después de la aplicación por la fotodegradación, volatilización o por procesos de degradación;
- la zona de la aplicación y la formulación del plaguicida son factores importantes. Las pérdidas según la zona de aplicación son: plaguicida incorporado en el suelo < aplicado en la superficie del suelo < aplicado en las hojas. Estudios de campo sugieren que el uso de la forma de polvo mojable aplicado en la superficie del suelo conlleva una pérdida aproximada de 30 veces más que su incorporación (Wauchope y Leonard, 1980) al suelo;

- la mayoría de las pérdidas de plaguicidas corresponde a la fase acuosa, excepto para los plaguicidas que están fuertemente adsorbidos al suelo. Las concentraciones de los plaguicidas en la fase acuosa son, generalmente menores que en la fase del sedimento de la escorrentía. No obstante, la fracción de sedimento en la escorrentía suele ser bastante baja, incluso en las tormentas más fuertes, la mayor cantidad que se pierde de plaguicida se encuentra en el agua.

La dificultad para predecir este proceso conlleva a que los modelos en uso establezcan las condiciones que disminuyen las pérdidas y sugieren medidas más apropiadas para minimizar el proceso, en lugar de indicar de alguna forma las concentraciones posibles en las aguas de escorrentía.

### **I.1.5. PROCESOS DE DEGRADACIÓN**

Los plaguicidas se ven afectados en el suelo por diferentes transformaciones que son las responsables de su desaparición (Cheng y Lehman, 1985) y que, por tanto, reducen la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas. Los procesos de degradación o transformación se suelen dividir, según su origen, en tres grupos: degradación química, degradación microbiana o biodegradación y fotodegradación. Los factores que, de forma general, afectan a estos procesos son: la estabilidad química de la molécula, la adsorción a componentes del suelo, el efecto del plaguicida en cuestión sobre la microflora del suelo, factores ambientales como la humedad del suelo, la radiación solar y temperatura y las propiedades físico-químicas de los suelos.

### **I.1.5.1. Degradación química**

Los procesos de hidrólisis y oxidación son los más frecuentes y los que presentan mayor variedad de transformaciones (Armstrong y Konrad, 1974). Todas estas reacciones suelen ser catalizadas en mayor o menor grado por la superficie de las arcillas, óxidos metálicos, iones metálicos, superficies de sustancias húmicas y materiales orgánicos diversos (Cornejo *et al.*, 1983). Las reacciones hidrolíticas son catalizadas por ácidos, bases y/o metales de transición, por lo que afectan en gran medida a las tasas de hidrólisis. Factores determinantes de las tasas de degradación química son el mecanismo de reacción y la estructura química del plaguicida.

### **I.1.5.2. Biodegradación**

Los procesos de biodegradación se deben fundamentalmente a la microflora del suelo (bacterias y hongos) y dan lugar a metabolitos más o menos tóxicos y a compuestos minerales como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En general, la tasa de biodegradación aumenta con la temperatura y con el aumento de la humedad del suelo hasta capacidad de campo (Parker y Doxtader, 1983; Allen y Walker, 1987, Yen *et al.*, 2003), debido a un aumento de la población microbiana. Prado y Airoidi (2001), al estudiar la biodegradación de 2,4-D en suelos observaron que el herbicida fue utilizado como fuente de carbono para el crecimiento de la población microbiana hasta la concentración de 2.67 mg/g; para concentraciones mayores observaron una disminución debido a la toxicidad ejercida por el herbicida. El efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación es doble. Por una parte, al adsorber el plaguicida reduce la biodegradación (Shea y Weber, 1983; Mersie y Foy, 1985; Walker *et al.*, 1989; Ainsworth *et al.*, 1989; Barriuso *et al.*, 1997; Guo *et al.*, 2000). Por otra parte, la materia orgánica puede ser un substrato nutritivo para la microflora, dando lugar un aumento de ésta a un aumento de la población microbiana y por tanto a una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (Walker y Welch, 1989; Nair



y Schnoor, 1994; Cox *et al.*, 1999c; Hole *et al.*, 2001). La modificación del comportamiento de plaguicidas varia con la naturaleza y reactividad de la enmienda orgánica utilizada y sus efectos en la actividad microbiana del suelo (Alvey y Crowley, 1995; Abdelhafid *et al.*, 2000; Perrin-Ganier *et al.*, 2001). Otro fenómeno de gran interés en lo que respecta a la biodegradación de plaguicidas es el fenómeno de “degradación acelerada” de plaguicidas en suelos que se puede definir como una adaptación de los microorganismos del suelo dando lugar a una metabolización rápida tras tratamientos repetitivos (Felsot y Shelton, 1993; Cox *et al.*, 1996d; Davison y McKay, 1999; Beigel *et al.*, 1999, Abdelhafid *et al.*, 2000)

### **I.1.5.3. Fotodegradación**

La fotodegradación consiste en la degradación del plaguicida como consecuencia de la energía de la luz solar. Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos, donde los plaguicidas pueden ser transportados en disolución o bien adsorbidos a la materia particulada. Según Burrows *et al.* (2003) la fotodegradación de plaguicidas se puede dar por cuatro procesos: fotodegradación directa, degradación por fotosensitización, degradación fotocatalizada y degradación por reacción con radicales hidroxilos. La fotodegradación directa (Fig. I.1.6) resulta de la absorción de las bajas longitudes de ondas de luz UV (principalmente UV-A, y cantidades variables de UV-B,  $\geq 290$  nm). La irradiación de la luz UV promueve los electrones de los plaguicidas para su estado excitado singlete que a su vez, pueden producir estados excitados tripletes. Estas especies excitadas pueden sufrir entre otros procesos: (i) homólisis, (ii) heterólisis o (iii) fotoionización. Ejemplos: Pusino *et al.* (1999); Samanta *et al.* (1999); Auger *et al.* (2000); Silva *et al.* (2001).

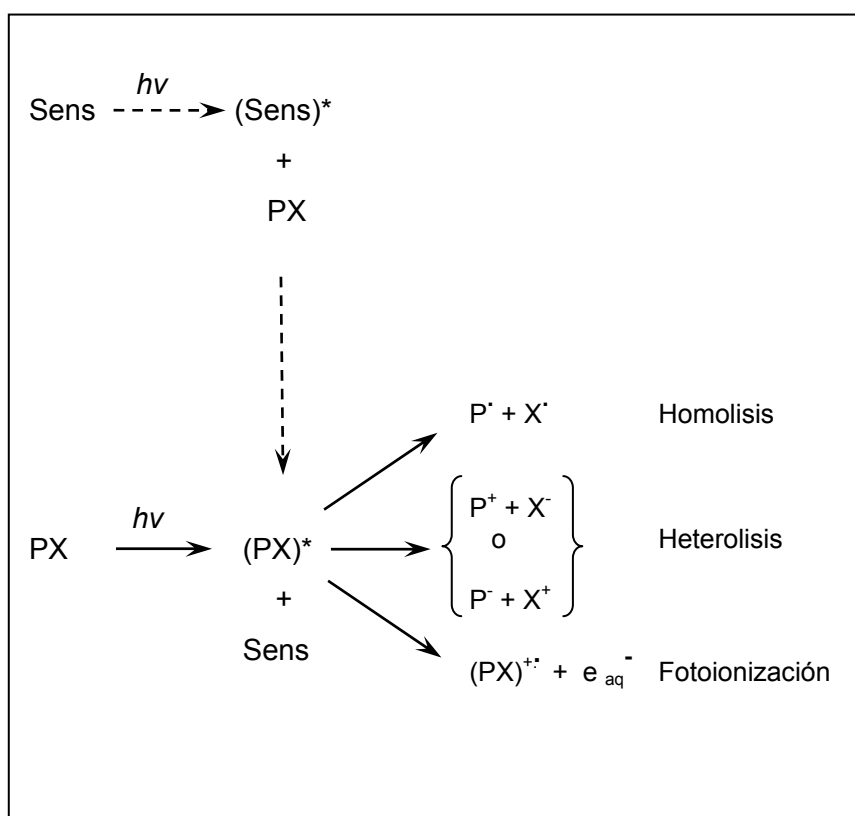


Figura I.1.6. Procesos que pueden ocurrir durante la fotólisis directa (línea continua) y durante la degradación por fotosensibilización (línea interrumpida), (\*) especie en estado excitado, (·) radical (Burrows *et al.*, 2003).

La degradación por fotosensibilización (Figura I.1.6) se basa en la absorción de luz por una molécula, que puede transferir la energía de su estado excitado a las moléculas de plaguicidas que sufren, a su vez, procesos diferentes como los indicados para la fotólisis directa. En este proceso puede estar asociado a procesos redox, la principal ventaja es la posibilidad de usar radiación con longitudes de onda mayores que a los que corresponde a la absorción característica del plaguicida (Cox *et al.*, 1996e; Auger *et al.*, 2000; Kamiya *et al.*, 2001). La degradación fotocatalítica es un fotoproceso cíclico por el cual el plaguicida se degrada y donde la regeneración espontánea del

catalizador ocurre hasta que todo el sustrato se agote (Topalov *et al.*, 1999; Sanjuán *et al.*, 2000). La degradación por reacción con radicales hidroxilo (HO•) se puede hacer según distintas vías:

- (i) adición de peróxido de hidrógeno, que sufre homólisis en la fotólisis;
- (ii) fotólisis del ozono, con generación de singletes de oxígeno que a su vez reaccionan con agua para generar HO•;
- (iii) fotólisis acuosa de Fe<sup>3+</sup>, generado por la oxidación de Fe<sup>2+</sup> por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- (iv) radiólisis del agua

El radical HO• a su vez, puede reaccionar por:

- transferencia de electrón:  $\text{HO}\cdot + \text{P} \rightarrow \text{OH}^- + \text{P}\cdot^+$
- abstracción de H• :  $\text{HO}\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}\cdot$
- adición a anillos aromáticos:  $\text{HO}\cdot + \text{P} \rightarrow \text{P}-\text{HO}\cdot$

Ejemplos: Mazellier *et al.* (1997), Acero *et al.* (2000).

El proceso de fotodescomposición depende de factores como la intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, la presencia de catalizadores fotoquímicos, que pueden favorecer la descomposición, el pH del suelo, el grado de aireación del suelo, el estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor, etc.), el grado de adsorción y la estructura química del plaguicida.

## I.2. LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

La fracción orgánica en el suelo está compuesta por organismos vivos y sus restos no descompuestos, parcialmente descompuestos y completamente descompuestos. La materia orgánica en el suelo es la terminología usada para referirse más específicamente a los componentes no vivos, siendo una mezcla heterogénea compuesta de un gran número de productos resultantes de las transformaciones químicas y microbianas de desechos orgánicos. Esta transformación, conocida en su conjunto como “proceso de humificación,” origina el humus, una mezcla de sustancias que posee resistencia a ataques posteriores de microorganismos (Hayes y Swift, 1978). La materia orgánica del suelo puede ser separada en dos grupos mayoritarios: I) material inalterado, que incluye desechos frescos y componentes no transformados de desechos más antiguos; II) productos transformados, o humus, muy diferentes a las estructuras de la que derivan. Estos compuestos transformados son usualmente referidos como productos humificados, aunque en realidad están constituidos por sustancias húmicas y no húmicas (Kononova, 1966). Los productos humificados o humus constituyen la fracción coloidal orgánica del suelo y se dividen en:

-sustancias no húmicas: compuestos pertenecientes a la clase reconocible como los polisacáridos, polipéptidos, ácidos grasos y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos animales y vegetales y para los que es posible asignar una fórmula molecular precisa de las subunidades que los componen. Son, en general, fácilmente atacados o degradados por los microorganismos, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto (Khan, 1980);

-sustancias húmicas: grupo de compuestos orgánicos que se forma a partir de las sustancias no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de los suelos (Khan, 1980).

Las sustancias húmicas se caracterizan por tener una estructura química compleja y amorfa, carácter ácido, color oscuro y elevado peso molecular. Se considera que

están formadas por un esqueleto fundamentalmente aromático, a base de heterociclos nitrogenados, quinonas, fenoles y ácidos benzoicos, con cadenas alifáticas laterales. Más que polímeros tridimensionales, las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre diferentes puntos de los tramos lineales (Oades, 1989).

Existen tres grupos de sustancias húmicas atendiendo a sus solubilidades (Aiken *et al.*, 1985):

- a) huminas, fracción de las sustancias húmicas que es insoluble en agua a cualquier pH;
- b) ácidos húmicos, fracción de sustancias húmicas que es insoluble en ácido, pero soluble a pH más elevados;
- c) ácidos fúlvicos, fracción que es soluble en cualquier pH.

La Figura I.2.1. presenta algunas de las características de las sustancias húmicas. Los colores indicados resultan de la clasificación que Oden (1919) sugirió en el inicio del siglo XX para las sustancias húmicas. Estructuralmente los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos son muy similares, diferenciándose sólo en el peso molecular y en el contenido en grupos funcionales. Las huminas no vienen representadas en la Fig.I.2.1. pero éste componente puede consistir, según Stevenson (1985), en: (i) ácidos húmicos íntimamente ligados a la fracción mineral que no pueden ser separados, y (ii) materia húmica altamente condensada con un contenido elevado en carbono (>60%) y por eso insoluble en álcali.

Se supone que todos los suelos contienen un largo espectro de sustancias húmicas, como las que vienen indicadas en la Fig. I.2.1. Sin embargo, el patrón de distribución varía espacialmente: de suelo en suelo (Zech *et al.* 1994a) y con la profundidad en el perfil del suelo (Zsolnay y Steindl, 1991; Zech *et al.* 1994b; Kalbitz *et al.*, 1997; Xing y Pignatello, 1997; Zysset y Berggren, 2001) y temporalmente (Zsolnay, 2003). El contenido de materia orgánica del suelo es diferente en suelos *naturales* (bajo bosque, poco o nada labrados) y en suelos *alterados* por la actividad humana (agricultura)

según el cultivo y el grado de mecanización aplicado. En los primeros, el porcentaje de materia orgánica es en general mayor que en los segundos dado que el continuo laboreo origina un aumento de la mineralización de la materia orgánica y cantidades más o menos grandes, son sustraídas del ciclo natural del Carbono en forma de cosecha útil para el hombre (Gallardo Lancho, 1982).

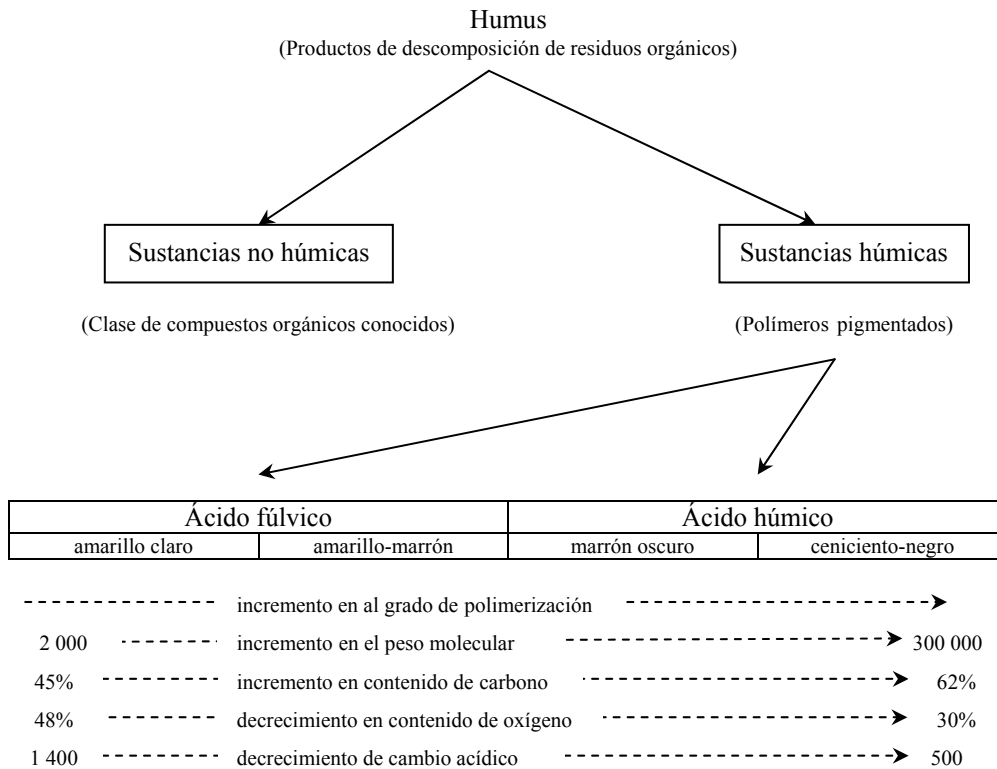


Figura I.2.1. Clasificación y propiedades de las sustancias húmicas (modificado de Stevenson, 1985).

Los grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas son muy numerosos y variados. Incluyen grupos carboxilos, carbonilos, hidroxilos, sulfhidrilos, aminos, sulfónicos, etc. Los grupos carboxilos e hidroxilos son los principales responsables de

su elevada capacidad de intercambio catiónico (CCC), dependiente del pH, así como de su capacidad para complejar metales. Se considera que los grupos hidroxilos y carboxilos están directamente implicados en la interacción con compuestos orgánicos catiónicos y otros componentes como los óxidos metálicos y los minerales de la arcilla (Theng, 1974; Cornejo y Hermosín, 1996).

Por su naturaleza aromática y contenido en grupos funcionales polares, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrófobo e hidrófilo. Así, las estructuras lineales pueden adoptar en solución acuosa una conformación esférica de forma que las regiones hidrófobas quedan hacia el interior mientras que la mayoría de los grupos polares quedan próximos a la periferia (Wershaw, 1986; Oades, 1989). Los grupos periféricos polares son los responsables del hinchamiento de las sustancias húmicas en solución acuosa, donde pueden llegar a adsorber de 2 a 6 veces su propio peso de agua (Ahlrichs, 1972). Existen, no obstante, grupos internos responsables de una cierta capacidad de cambio iónico que ocurre lentamente en comparación con los grupos periféricos (Oades, 1989).

La mayoría de los materiales húmicos del suelo, así como en los sedimentos, están en forma insoluble. Según Stevenson (1985), las sustancias húmicas se encuentran:

- i. en complejos macromoleculares insolubles;
- ii. en complejos macromoleculares ligados por cationes di- o trivalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , y  $\text{Al}^{3+}$
- iii. en combinación con minerales de arcilla a través de: cambio aniónico y cambio de ligando en los bordes del mineral, los puentes catiónicos (arcilla-metal-húmus) y los puentes de agua en las superficies basales, enlaces de hidrógeno, las fuerzas de Van de Waals, la oclusión en poros intracristalinos o entre los dominios de las partículas de arcilla y la adsorción en los espacios interlaminares (Stevenson, 1985; Varadachari *et al.*, 1991).

El mecanismo (i) es particularmente importante en turbas y otros sedimentos ricos en materia orgánica, donde los complejos metálicos y arcillosos están presentes en muy

pequeñas cantidades con relación al componente húmico. Un ejemplo típico de sustancias húmicas ligadas a complejos polivalentes (2) es en los suelos spodosoles. Estos suelos se desarrollan bajo condiciones climáticas y biológicas que dan lugar a la movilización y transporte de considerables cantidades de hierro, aluminio, y materia orgánica hacia el horizonte B.

Cuando los minerales de arcilla están recubiertos por capas de óxidos hidratados, las reacciones de superficie son dominadas por éstos óxidos más que por la arcilla y, una vez más, la reacción (ii) es significativa. Materiales alófanos, que tienen la estructura general  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , son fuertes adsorbentes de sustancias húmicas, lo que contribuye para el excepcionalmente elevado valor de materia orgánica en suelos derivados de cenizas volcánicas.

Los métodos de extracción de sustancias húmicas tienen que tener en cuenta la forma en cómo está asociada la materia orgánica (Stevenson, 1985). Formas libres de ácidos fúlvicos y húmicos pueden ser obtenidas con métodos que desplazan la solución del suelo, bien por extracción con soluciones neutras de sales o ácidos minerales diluidos.

Teniendo en cuenta que en esta memoria estudiamos cómo se ve afectado el comportamiento de plaguicidas por la adición de enmiendas y sabiendo que en el suelo la mayoría de los procesos que allí ocurren se dan en la solución del suelo, es importante analizar qué características posee la materia orgánica en esta fase del suelo.



## I.2.1. MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE

Como se ha visto anteriormente, la materia orgánica del suelo está constituida mayoritariamente por las sustancias húmicas. La materia orgánica soluble (MOS) o disuelta es considerada también como la fracción soluble del humus (Zsolnay, 1996).

La MOS es por definición la fracción orgánica del suelo más móvil (Zsolnay, 1996). Es una mezcla compleja de compuestos orgánicos como el material húmico y otras moléculas orgánicas más pequeñas como aminoácidos, carbohidratos, ácidos orgánicos y azúcares en la disolución del suelo (Herbert y Bertsch, 1995). Por lo general, se puede decir que es mejor definir operacionalmente la MOS como un continuo de moléculas orgánicas de diferentes tamaños y estructuras que pasa por un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro (Kalbitz *et al.*, 2000a). Debido a la dificultad para determinar experimentalmente la verdadera MOS en muestras de campo, la materia orgánica o carbono orgánico extraíble en agua (WEOM o WEOC del inglés “water extractable organic matter” o “carbon”) es lo que normalmente se estudia (Zsolnay y Görlitz, 1994).

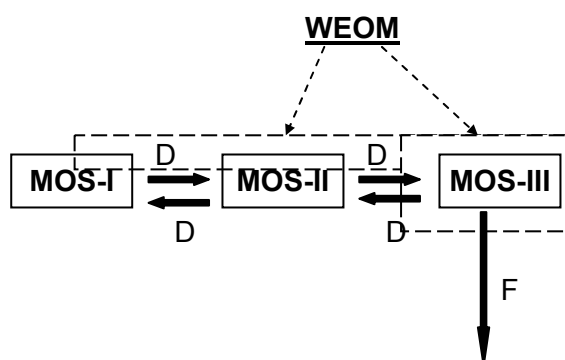


Figura I.2.2. Modelo conceptual de diferentes “pools” de materia orgánica soluble (MOS). Porciones que engloban la materia orgánica extraíble en agua (WEOM, líneas interrumpidas). Los flujos son indicados por D<sub>i</sub> (difusión) y F (convección). Ver texto para detalles. (Zsolnay, 1996).

Según Zsolnay (1996) una vez disuelta en la solución del suelo, la MOS puede ocupar distintos espacios de poros del suelo. Tres compartimentos, de alguna forma arbitraria, son indicados en la Figura I.2.2. MOS-I es el material de los microporos. Normalmente es accesible por procesos de difusión y apenas puede ser degradado abióticamente o por exoenzimas ya que no es accesible a las bacterias. Además, las raíces de las plantas no pueden extraer el agua de cohesión donde reside la MOS-I. De una forma general, se puede decir que en suelos agrícolas el 30% del agua se encuentra en los poros menores que 0.2  $\mu\text{m}$ . Consecuentemente, si la MOS está uniformemente distribuida, cerca del 30% de la MOS es MOS-I. Por necesitar una gran presión para extraerla, la MOS-I no está presente en los extractos.

La MOS-III es el material que existe en los macroporos y es principalmente transportado por convección. Por ello, su destino depende en gran medida del estado hidrológico del suelo. También está expuesta al espectro completo de los mecanismos bióticos. Teóricamente, un 20% de la MOS es MOS-III. Tensiones de agua del orden de -50 kPa son adecuadas para extraer este material de la matriz del suelo, convirtiéndole en material verdaderamente móvil.

MOS-II es el material de los mesoporos y tiene atributos entre MOS-I y MOS-III. Es presumiblemente metabolizado por microheterótrofos. El metabolismo bacteriano de la MOS-II puede ser diferente de la MOS-III, ya que en los mesoporos las bacterias por sí mismas están bien protegidas de la predación, y el contenido de agua varía considerablemente menos que en lo macroporos.

### **I.2.1.1. Obtención de MOS**

La MOS que consideramos en este trabajo es la que verdaderamente es móvil *in situ* en el momento de coger las muestras de acuerdo con Zsolnay (1996). En el campo es

obtenida a través de vasos de succión en lisímetros, a tensiones considerablemente altas (Zsolnay, 1996; Haines *et al.*, 1982) o a tensión cero (Herbert y Bertsch, 1995) aunque según los mismos autores difieran las muestras cogidas a tensiones diferentes (cero y en tensión). En condiciones de laboratorio, la MOS está normalmente en los lixiviados de las columnas inalteradas o empaquetadas y se ve afectada por la composición de la solución percoladora, la temperatura de la columna, los ciclos de congelamiento-descongelamiento y de sequía-humedad (Edwards *et al.*, 1986; Zsolnay *et al.*, 1999) así como por la intensidad y frecuencia de irrigación. La MOS es esencialmente MOS-III (Fig. I.2.2.) y la dificultad en estos casos es evitar la adsorción-desorción de la MOS en los vasos donde se recogen los lixiviados y en los vasos de succión. Para solucionar esta situación, o se recogen grandes cantidades de solución del suelo hasta alcanzar un equilibrio en la concentración del MOS, lo que muchas veces es prohibitivo, o se tratan previamente los vasos donde se recogen las muestras con disoluciones orgánicas hasta saturar los sitios activos (Zsolnay, 1996).

### **I.2.1.2. Obtención de materia orgánica extraíble con agua**

A pesar de que disolventes orgánicos como la formamida, *N*-metilformamida y solventes dipolares apróticos como el *N,N*-metilformamida (DMF) y especialmente el dimetilsulfóxido (DMSO) puedan ser utilizados para la extracción de MOS del suelo, el agua también es un excelente extractante (Hayes, 1985) y de hecho es uno de los más utilizados (Evans *et al.*, 1988; Herbert *et al.*, 1993).

La materia orgánica extraíble con agua (WEOM) es la MOS que se obtiene a través de la extracción de una determinada cantidad de masa o volumen de suelo con una solución acuosa (Zsolnay, 1996). De las características de la disolución (incluyendo la fuerza iónica, el pH y el anión dominante presente) y las condiciones en que es realizada la extracción, dependerá el tipo y la cantidad de materia orgánica extraída

(Evans *et al.*; 1988; Reemtsma *et al.*, 1999). Por ejemplo, soluciones acuosas con fuerza iónica relativamente altas (por ejemplo, 0.5 M  $K_2SO_4$ ) son empleadas para extraer la biomasa liberada en la fumigación (Vance, 1987; Zsolnay *et al.*, 1999); algunos autores hacen la extracción en caliente y en reflujo (Davidson *et al.*, 1987) para obtener la cantidad de MO que es potencialmente biodisponible. Este tipo de extracciones pueden llevar a una hidrólisis parcial de la materia orgánica y solubilizar parte de la biomasa dando lugar a un aumento de MOS, que no existía *in situ* (Zsolnay, 1996). Davidson *et al.* (1987) y Zsolnay (datos no publicados) observaron que la extracción en caliente produjo 18 veces más cantidad de MOS que a temperatura ambiente. Si por medio de una extracción suave no hay nueva solubilización de materia orgánica entonces, WEOM, va presumiblemente a contener toda la MOS-III y, dependiendo de las condiciones de extracción usadas, mayor o menor porción de MOS-II y MOS-I. Por eso, la concentración de MOS *in situ* va a depender del método de extracción y puede ser inferior a WEOM (Zsolnay, 1996).

Antes de ser cuantificada y caracterizada, la MOS o la WEOM debe ser separada del material no soluble. Esto es realizado por medio de filtraciones o por centrifugación. La centrifugación tiene la ventaja de evitar las posibles adsorciones o desorciones al filtro. El tamaño de poro utilizado para la filtración se encuentra en el rango de 0.4 a 0.6  $\mu m$ , considerado suficiente para separar el material disuelto del particulado. Por eso, el material coloidal se considera parte de la fase disuelta. La MOS es cuantificada según la cantidad de carbono que contiene y, por ello, MOS o carbono orgánico soluble (COS) son entendidos como una misma entidad.

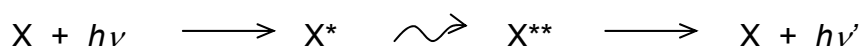
El contenido de carbono es generalmente cuantificado por el método de dicromato en húmedo o por oxidación catalítica, seguido de titulación o medición por absorción en infrarrojo del dióxido de carbono liberado. Muchas veces la luz UV y/o altas temperaturas son utilizadas en el proceso de oxidación. Frecuentemente la concentración de COS en las muestras es proporcional a la capacidad que tienen en absorber luz UV (Traina *et al.*, 1990; Herbert *et al.*, 1993; Branstetter *et al.*, 1996,

Schwarz *et al.*, 2002) o de fluorescencia (Lombardi y Jardim, 1999; Pennanen y Mannio, 1987).

En la caracterización de las sustancias húmicas se utilizan diversos métodos analíticos, como la espectroscopía de infrarrojo-FT-IR (Chen *et al.*, 2002; González-Vila *et al.*, 1999; Kalbitz *et al.*, 2000b), espectroscopía de resonancia magnética nuclear-NMR (Chen *et al.*, 2002; Dai *et al.*, 2002; Kalbitz *et al.*, 2003; Chefetz *et al.*, 1998; Steelink y Petsom, 1987), espectroscopía de resonancia de spin electrónico-ESR (Bayer *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2002; Senesi *et al.* 1989), espectroscopía de UV-visible (Kumada, 1987; Chen *et al.*, 2002; Chin *et al.*, 1994; Senesi *et al.* 1989) y espectroscopía de fluorescencia (Spark y Swift, 1994; Esteves da Silva y Machado, 1996; Blaser *et al.*, 1999; Tam y Sposito, 1993; Ohno, 2002; Lombardi y Jardim, 1999; Chen *et al.*, 2003). Profundizaremos en esta última técnica ya que en el presente trabajo fue la técnica que se usó para caracterizar la MOS de los suelos y de las enmiendas orgánicas.

## I.2.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La absorción de la radiación UV-Visible hace que una molécula pase del estado electrónico fundamental a estados electrónico y vibratorio excitados. La mayoría de las moléculas regresan al estado fundamental a través de la disipación de energía en forma de calor. En algunas moléculas, no obstante, apenas una fracción es disipada en forma de calor mientras que la energía residual es emitida como radiación electromagnética de longitudes de onda menores que la radiación incidente. Esto es conocido como fluorescencia y puede representarse como sigue:



donde X representa el estado fundamental de la especie capaz de fluorescer,  $h$  es la constante de Planck,  $X^*$  representa un estado electrónico y vibratorio excitado,  $X^{**}$  representa un estado electrónico excitado de X seguido de pérdida de energía no radiante de  $X^*$ ,  $\nu$  y  $\nu'$  son las frecuencias de la radiación incidente y de fluorescencia, respectivamente (MacCarthy y Rice, 1985). Cuando el tiempo de vida media de la especie excitada es muy largo, esto es, cuando transcurre un largo tiempo entre la excitación y la emisión, da lugar al fenómeno de fosforescencia; en el caso de la fluorescencia el tiempo de vida media es más corto ( $\sim 10^{-8}$  s) y las transiciones electrónicas se dan alrededor de los  $10^{-5}$  s (Schulman, 1977).

La fluorescencia presupone que un electrón en una molécula determinada puede ser excitado (por ejemplo, por absorción de una radiación electromagnética incidente) y transferido de orbitales moleculares del estado fundamental a orbitales del estado excitado no enlazante y antienlazante. Las transiciones típicas de esta naturaleza envuelven la promoción de electrones  $n$  o  $\pi$  disponibles para las orbitales  $\pi^*$ . Esos procesos son altamente probables en sistemas moleculares que contengan átomos con pares electrónicos no enlazantes tales como en el caso de  $O_2$  y N o en sistemas aromáticos y/o sistemas alifáticos insaturados conjugados capaces de un alto grado de resonancia, esto es, de deslocalización electrónica. Este último es el caso de las sustancias húmicas (Senesi *et al.*, 1991b).

La intensidad de la fluorescencia viene dada por la ecuación (7):

$$I_f = kI_0A \quad (7)$$

para disoluciones de baja-absorbancia, donde  $I_0$  representa la intensidad de la radiación incidente,  $k$  es una constante de proporcionalidad y  $A$  es la absorbancia de esa disolución a la longitud de onda de la radiación incidente.

Las sustancias húmicas fluorescen en la región de 200-500 nm y pueden observarse a través de tres modos espectroscópicos: excitación, emisión o sincronizado-excitación (synchronous scan- excited) (Spark y Swift, 1994). A continuación se describe las distintas forma de obtener el espectro para cada uno de los métodos citados:

- el espectro de emisión se obtiene midiendo la intensidad de la radiación emitida ( $I_{em}$ ), i.e. fluorescencia, en una gama de longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ), mientras se irradia la muestra a una longitud de onda fija ( $\lambda_{exc}$ ) (Vo-Dinh, 1978; MacCarthy y Rice, 1985; Bloom y Leenheer, 1989);
- el espectro de excitación se obtiene por la lectura de la radiación incidente ( $I_{ex}$ ), en una gama de longitud de onda de excitación, mientras se mide la fluorescencia a una longitud de onda fija (normalmente donde la fluorescencia es máxima) (MacCarthy y Rice, 1985; Bloom y Leenheer, 1989; Vo-Dinh, 1978);
- la tercera posibilidad consiste en variar simultáneamente tanto la  $\lambda_{exc}$  como la  $\lambda_{em}$  mientras se mantiene constante el intervalo de longitud de onda,  $\Delta\lambda$ , entre ellas (Vo-Dinh, 1978). O sea, el espectro sincronizado-excitación se obtiene por la lectura tanto del  $I_{em}$  como el  $I_{ex}$ , en una gama de longitud de onda, mientras se varía simultáneamente la  $\lambda_{exc}$  y la  $\lambda_{em}$ , manteniendo constante la diferencia entre ellas a lo largo de la grabación (Vo-Dinh, 1978; Miano *et al.*, 1988).

En la Figura I.2.3. están representados los espectros obtenidos para una misma muestra de ácido húmico y fúlvico de suelo, siendo la  $\lambda_{exc}$  de 360 nm para el espectro de emisión, el rango de lectura del espectro de excitación fue de 270-500 nm, con la  $\lambda_{em}$  fija a 520 nm y el espectro sincronizado-excitación se midió en el rango de 290-550 nm siendo el  $\Delta\lambda$  de 18 nm (Senesi *et al.*, 1991b).

Se puede observar que los espectros de excitación y principalmente, sincronizada-excitación aportan un mayor detalle en el espectro, por eso algunos autores (Lombardi y Jardim, 1999; Miano *et al.*, 1988; Senesi *et al.*, 1989) prefieren estos dos modos al de emisión. Sin embargo, unas de las ventajas del modo de emisión es el hecho de no necesitar concentraciones tan altas como las requeridas en los otros métodos, evitando así los problemas que conlleva la alta concentración (Yang y Zhang, 1995).

La extensión de los electrones- $\pi$  del sistema, el grado de sustitución del heteroátomo, y el tipo y número de grupos sustituyentes en los anillos aromáticos afectan en gran

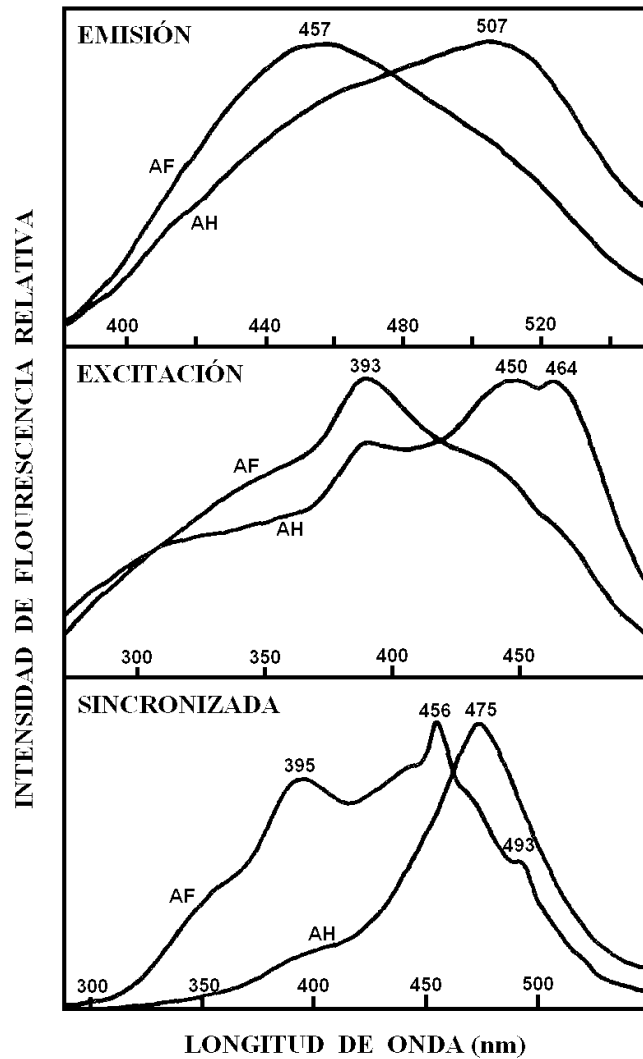


Figura I.2.3. Espectro de fluorescencia de emisión, excitación y sincronizada- excitación de un ácido húmico (AH) y un ácido fúlvico (AF) de un mismo suelo (Senesi *et al.*, 1991b).

medida la intensidad y longitud de onda de emisión de la fluorescencia molecular. En la Tabla I.2.1. se resumen algunos efectos de determinados sustituyentes en la fluorescencia de compuestos aromáticos. El comportamiento de la molécula es el



resultado de efectos acumulativos de los distintos componentes estructurales de la molécula, y el espectro observado en cualquiera de los tres modos indicados consiste en la suma de los distintos espectros individuales provenientes de fluoróforos presentes en la molécula (Senesi *et al.*, 1991b).

Tabla I.2.1. Efectos de ciertos sustituyentes en la fluorescencia de compuestos aromáticos (Visser, 1983)

Sustituyente	Efecto en la Frecuencia de Emisión	Efecto en la Intensidad de Emisión
OH, OCH <sub>3</sub> , OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	disminuye	aumenta
NH <sub>2</sub> , NHR, NR <sub>2</sub>	disminuye	aumenta
COOH	disminuye	elevada disminución
NO, NO <sub>2</sub>	--	extinción

### I.2.2.1. Factores que afectan a la fluorescencia

Los factores que pueden afectar a la fluorescencia son varios. Los más mencionados en la literatura son: la  $\lambda_{exc}$  para los espectros de emisión, el pH, la concentración, la fuerza iónica, el efecto del electrolito, el equipo y el peso molecular. Como en esta memoria se utiliza el método de emisión, los parámetros que mencionaremos son los que afectan a éste.

Spark y Swift (1994) investigaron algunos parámetros que afectan a la fluorescencia de sustancias húmicas. Estudiaron los efectos en la fluorescencia en tres regiones espectrales: longitudes de onda larga (480-440 nm), longitudes de onda intermedia (400-380 nm), longitudes de onda corta (360-300 nm) y longitudes de onda muy bajas (300-220 nm). Algunos de sus resultados son:

- La fluorescencia de emisión de las sustancias húmicas depende de la  $\lambda_{exc}$  y el máximo ocurre cuando  $\lambda_{exc}$  está en el máximo del espectro de excitación. El espectro de emisión tiene menos interferencias, como los picos Raman, pero es menos específico que el espectro de excitación y puede ser usado como característica de la sustancia para comparar espectros de fluorescencia de sustancias húmicas de diferentes fuentes;
- La intensidad relativa de fluorescencia (IRF) de cada región espectral aumenta, inicialmente con la concentración de la sustancia húmica hasta llegar a un máximo y después disminuye, debido al efecto de la autoabsorción ("inner filter"). La concentración del máximo de fluorescencia (CMF) depende de la región espectral y aumenta en el orden muy corta < corta < intermedia < larga;
- Al estudiar el efecto del peso molecular (PM) de las distintas fracciones de una misma sustancia húmica, observaron que la CMF aumenta con el peso molecular de la fracción en las regiones espectrales corta y intermedia. En éstas fracciones, después de caracterizadas por otros métodos, se encontraron que el contenido en C=O, C aromático y grupos COOH disminuye con el aumento del PM. O sea, que la magnitud de CMF depende más del grado de aromaticidad que del tamaño de la molécula. Por otra parte, observaron que la IRF aumenta con la disminución del tamaño molecular;
- En lo que concierne al pH observaron que hay un aumento relativo de la IRF con el aumento de pH y que en el caso de los ácidos húmicos es mayor que para los ácidos fúlvicos;
- La concentración del electrólito aumentó la IRF para los ácidos fúlvicos a pH 4, mientras que redujo la IRF para los ácidos húmicos a pH 8. La fluorescencia depende de la extensión de conjugaciones en una especie, como ya se dijo anteriormente. Algunos grupos funcionales pueden contribuir a esa conjugación, ya sea directamente como el grupo anilina o indirectamente por alteraciones estructurales debidas a la presencia de puentes de hidrógeno aumentando o disminuyendo la conjugación de los grupos adyacentes. El aumento de la concentración del electrólito podría llevar a una disminución del tamaño global de la molécula, aumentando la posibilidad de conexiones por puente de hidrógeno entre diferentes grupos. Estos puentes existen en mayor proporción a pH 4 que a pH 8; el aumento de puentes de H podría ser una explicación para la disminución de la IRF.

Ewald *et al.* (1988) también observaron que en el espectro de fluorescencia de emisión de fracciones de distintos PM de ácidos fúlvicos (AF) provenientes de la actividad microbiana se daba un desvío hacia a la región roja del espectro (desvío rojo) del máximo de fluorescencia con el aumento del PM.

Al caracterizar ácidos húmicos y ácidos fúlvicos de distintos orígenes, Senesi *et al.* (1991b) propusieron que se podrían usar dos parámetros, el IRF y la  $\lambda_{em}$  donde se

observa el máximo de fluorescencia ( $\max \lambda_{em}$ ) para distinguir los ácidos húmicos (AH) y AF de diferentes orígenes. También observaron que el AF proveniente del suelo y turbas fluorescen más intensamente (dos a veinte veces más) que los respectivos AH y, además, que el  $\max \lambda_{em}$  para los primeros se encuentra a longitudes de onda menores que para los segundos. El mayor valor de  $\max \lambda_{em}$  y la menor IRF para los picos correspondientes al los AHs están adscritas a la presencia de anillos aromáticos linealmente condensados, capaces de un alto grado de conjugación y portadores de sustituyentes que retiran electrones, tales como los grupos carbonilo, carboxilos, y a su alto PM. El menor valor de  $\max \lambda_{em}$  y la mayor IRF se asocian a la presencia de componentes estructurales simples, de bajo PM, bajo grado de policondensación aromática y a la existencia de grupos donadores de electrones, tales como, hidroxilos, metoxilos y grupos amina.

Miano *et al.* (1988), al aplicar la espectroscopia de fluorescencia a nueve muestras de AF y AH de distintos orígenes, observaron diferencias significativas entre los espectros de emisión de los AFs y los AHs, especialmente el alto valor de  $\lambda_{em}$  y el menor valor de la IRF. El mayor valor de  $\lambda_{em}$  puede deberse a un mayor número de sustituyentes en los anillos aromáticos; la implicación de los grupos funcionales del fluoróforo en interacciones inter y/o intra moleculares o a la reabsorción de la radiación emitida por otros centros de absorción de la molécula o de la vecindad. La IRF máxima de los AFs y AHs depende del pH, porque se sabe que los grupos funcionales sustituidos en los anillos aromáticos afectan la fluorescencia. El máximo de intensidad puede relacionarse con la ionización de estos grupos a medida que el pH aumenta.

Mobed *et al.* (1996), al caracterizar las sustancias húmicas de distintos orígenes por espectroscopía de luminiscencia total (matrices de espectros de emisión obtenidos a distintas longitudes de excitación, conocido como matriz de emisión excitación-MEE, observaron que la fuerza iónica en el rango de 0-1 M KCl y la concentración de las sustancias húmicas en el rango de 5-100 mg/l tuvieron poco efecto en los espectros, mientras que el aumento del pH produce un desplazamiento hacia el rojo para valores

mayores de  $\lambda$ . Este desplazamiento fue atribuido a cambios característicos en la fluorescencia que producen los grupos funcionales ácidos (fenoles y fenolatos) de las moléculas húmicas. Se sabe que el fenol tiene dos máximos de fluorescencia, uno de ellos a una longitud de onda mayor, se torna dominante en soluciones de alto pH. Esos desplazamientos espectrales también pueden reflejar cambios en la conformación de las moléculas húmicas a diferentes pHs, lo que puede ocasionar cambios en cuanto a exposición de grupos funcionales para el solvente. La intensidad de la fluorescencia aumentó con el aumento del pH. En este trabajo, también se observó que los AFs fluorescen a una  $\lambda_{em}$  menor y más intensamente que los AHs.

Chen *et al.* (2003), observaron en el método de emisión que el máximo  $\lambda_{em}$  depende de la  $\lambda_{exc}$  y varía de molécula a molécula en las distintas fracciones de la materia orgánica natural. El máximo  $\lambda_{em}$  aumentó con el incremento del PM y de la policondensación aromática y fenólica de las fracciones de materia orgánica.

### **1.2.2.2. Índice de humificación**

Como se dijo en el punto anterior, los estudios de fluorescencia realizados en el modo de emisión ponen de manifiesto que los ácidos fúlvicos y los ácidos húmicos presentan distintos espectros. A pesar de que los espectros presenten una línea curva y alargada, los AFs tienen el máximo de emisión a longitudes de onda menores que los AHs. Por otra parte, la intensidad del pico es mayor para los AFs que para los AHs.

Mcknight *et al.* (2001), propusieron el uso de un índice de fluorescencia para diferenciar ácidos fúlvicos de distintos orígenes. El índice es la razón de la intensidad de  $\lambda_{em}(450nm)$ /intensidad  $\lambda_{em}(500 nm)$  siendo la longitud de excitación de 370 nm. El valor del índice para los AFs derivados de microorganismos tiene el valor de  $\sim 1.9$  y el valor de  $\sim 1.4$  para los terrestres.

Estudiando la diferenciación de fuentes de materia orgánica disuelta en suelos sujetos a proceso de secado por espectroscopía de fluorescencia, Zsolnay *et al.* (1999), propusieron un índice de humificación según los espectros de emisión, ya que la humificación puede ser asociada al disminución en la razón H/C con el consecuente desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del máximo del espectro de emisión. El índice de humificación es dado por la siguiente expresión (8), siendo las muestras excitadas a 254 nm donde  $WI$  es la longitud de onda en nm y  $I_{WI}$  es la intensidad de fluorescencia a esa longitud de onda.

$$HIX = \frac{\sum_{WI=435}^{480} I_{WI}}{\sum_{WI=300}^{345} I_{WI}} \quad (8)$$

Ohno (2002) estudió el efecto de la concentración de MOS en el índice de humificación y constato que el valor de HIX aumenta con el incremento de la concentración de MOS debido a los efectos de la auto absorción de la intensidad de fluorescencia que aumenta el denominador del índice más que el numerador. Propuso así un índice alternativo dado por la siguiente ecuación:

$$HIX = \frac{\sum I_{435 \rightarrow 480}}{\sum I_{300 \rightarrow 345} + \sum I_{435 \rightarrow 480}} \quad (9)$$

La principal diferencia con el índice anterior (8) reside en el hecho de que, de acuerdo con Ohno (2002), evita la sensibilidad para la magnitud del denominador de la ecuación (8). No obstante, sugiere que como método cualitativo se puede usar la ecuación (8), si se tiene el cuidado de tener una absorbancia (Abs.) entre límites

razonables,  $\text{Abs.} < 0.3 \text{ cm}^{-1}$ , y que, como método cuantitativo, hay que considerar los efectos de autoabsorción, lo que puede ser evitado diluyendo la muestra para un valor de Abs. fija (i.e,  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) a la longitud de excitación.

Kalbitz *et al.* (2000b), al caracterizar la MOS de sustancias húmicas aisladas y de muestras acuosas por fluorescencia sincronizada, propusieron usar cocientes de la intensidad de fluorescencia medida a mayor longitud y a menor longitud siendo de 400/360 nm para muestras de AFs y 390/355 nm para muestras de agua como índices de humificación.

Al estudiar el efecto del tipo de espectrofotómetro y de la concentración en los índices referidos para fluorescencia sincronizada, Kalbitz y Geyer (2001) observaron que las bandas donde ocurren los picos alteraron ligeramente (en más 5-10 nm) al cambiar de equipo y que a pesar de eso los índices calculados para los dos aparatos estuvieron bien correlacionados, siendo posible relacionarlos directamente a través del ajuste necesario al pasar de un equipo a otro. Con relación a la concentración, también en este estudio el valor del índice de humificación es bastante mayor a altas concentraciones de MOS, por lo que recomiendan la concentración de 10 mg/l de C para hacer los espectros. Con esta concentración se consigue un equilibrio entre la baja absorción para minimizar los efectos de autoabsorción y suficiente razón de señal-ruido para obtener el espectro.

### I.1.3. OBJETIVOS

El objetivo global de esta Memoria es estudiar el comportamiento de dos fungicidas, metalaxil y triciclazol y un herbicida, triasulfurón en suelos de Andalucía Occidental (España) y Bajo Alentejo (Portugal), a través del estudio de los procesos de adsorción /biodisponibilidad, degradación y movilidad de plaguicidas en suelos. Asimismo, se estudiará la influencia que la adición de dos enmiendas orgánicas, fertiormont sólido y fertiormont líquido y de un residuo orgánico, alperujo, tiene en el comportamiento de estos plaguicidas. Este objetivo global se concreta en la consecución de los siguientes objetivos principales:

- I. Examinar la relevancia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la adsorción, disipación y movilidad de metalaxil, triciclazol y triasulfurón en los mismos, procesos que determinan el destino final de plaguicidas poco volátiles en el suelo.
- II. Examinar qué influencia tiene en los procesos anteriores, la adición de enmiendas o residuos orgánicos.
- III. Estudiar el efecto que la materia orgánica soluble de las enmiendas y residuos orgánicos tiene en los diversos procesos que afectan a la dinámica de plaguicidas en suelos.

El alcance de estos tres objetivos ha supuesto su división en los siguientes subobjetivos concretos:

1. Estudio de la adsorción-desorción de metalaxil, triasulfurón y triciclazol en 11 suelos de Bajo Alentejo y 5 suelos de Andalucía Occidental.
2. Estudio de la influencia de las distintas propiedades de los suelos en los procesos de adsorción-desorción de metalaxil, triasulfurón y triciclazol.
3. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los estudios de adsorción-desorción en suelos, selección de cuatro suelos para la realización de los estudios de movilidad y disipación de metalaxil, triasulfurón y triciclazol.

4. Estudio de la disipación de metalaxil, triasulfurón y triciclazol en los suelos seleccionados.
5. Estudio de la movilidad de metalaxil, triasulfurón y triciclazol en columnas de suelo empaquetadas manualmente y su relación con la capacidad de adsorción y desorción y la porosidad de los suelos.
6. Cuantificación y caracterización de la materia orgánica soluble de las enmiendas orgánicas (fertiormont sólido, fertiormont líquido), del residuo orgánico (alperujo) y de los suelos enmendados y sin enmendar por espectroscopia de fluorescencia.
7. Estudio de la materia orgánica soluble con el tiempo de residencia en el suelo.
8. Estudio de la adsorción-desorción de metalaxil, triasulfurón y triciclazol en suelos enmendados con fertiormont sólido, fertiormont líquido y alperujo.
9. Estudio de disipación de metalaxil, triasulfurón y triciclazol en los suelos enmendados.
10. Estudio de movilidad de metalaxil, triasulfurón y triciclazol, en columnas empaquetadas manualmente con suelos enmendados.
11. Estudio de la influencia de la materia orgánica soluble en la lixiviación de metalaxil y triciclazol.



## ***II. Materiales y Métodos***

---



## II.1. MATERIALES

### III.1.1. PLAGUICIDAS

#### II.1.1.1. Metalaxil

Metalaxil (metaxamina, (D, L)-N-(2,6-di-metilfenil)N-(2-metoxiacetil) alaninato de metilo) es un fungicida perteneciente a la subclase de acilalaninas de la familia química de acilanilidas de peso molecular 279.3 g/mol. Es un sólido cristalino blanco de punto de fusión 63.5-72.3 °C; punto de ebullición de 295.5 °C a 101 kPa, presión de vapor 0.75 mPa (25 °C) y densidad 1.20 g/cm<sup>3</sup> (20 °C) (Tomlin, 2000). Su solubilidad a 22 °C es de 8.4 g/l en agua; y a 25 °C es de 400 g/l en etanol, 450 g/l en acetona, 340 g/l en tolueno, 11 g/l en *n*-hexano y 68 g/l en *n*-octanol. El log del coeficiente de partición octanol-agua es de 1.75 (25 °C) (Tomlin, 2000). El compuesto utilizado fue el producto técnico (97.7 %) suministrado por Industrias Químicas de Navarra, S. A., Pamplona.

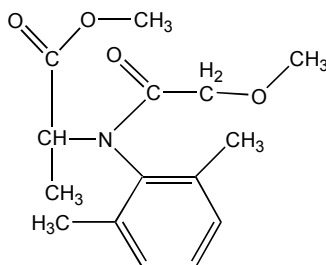


Figura II.1.1. Fórmula estructural de metalaxil.

Metalaxil es un fungicida sistémico, de amplio espectro, con acción preventiva siendo de aplicación foliar, en semillas o directamente en el suelo. En la aplicación en suelo

su dosis varia desde 10-20 kg/ha en caso de aplicación a fresales, hasta 250-300 kg/ha cuando es aplicado a vivero de cítricos y frutales (Liñan, 2000). Es muy selectivo y efectivo en el control de podredumbres del cuello y raíz causadas por *Pythium* y *Phytophthora* sp. El control de *Phytophthora* y *Pythium* se hace a través de la inhibición de la síntesis de RNA. Específicamente, el metalaxil interfiere en la síntesis de RNA ribosomal y de transferencia (Wilson *et al.*, 2000).

Este compuesto tiene dos formas enantioméricas, cada una con actividad biológica diferente. El enantiómero D(-) tiene significativamente mayor actividad fungicida que el enantiómero L(+) (Cohen y Coffey, 1986), degradándose más fácilmente el enantiómero D (Müller y Buser, 1995).

### II.1.1.2. Triasulfurón

Triasulfurón (3-(6-metoxi 4-metil 1,3,5-triazin 2-il) 1-(2-(2-cloroetoxi) fenil sulfonil) urea) es un herbicida del grupo de la sulfonilureas de peso molecular de 401.8 g/mol. Es un polvo fino blanco con punto de fusión 178.1 °C (se descompone parcialmente), su presión de vapor es menor que 0.02 mPa (25 °C) (Tomlin, 2000). Los log de los coeficientes de partición en octanol-agua a 25 °C es de 1.1 (pH 5.0), -0.59 (pH 6.9) y -1.8 (pH 9) (Tomlin, 2000). Su densidad es de 1.5 g/cm<sup>3</sup> y la solubilidad a 25 °C es de 32 mg/l en agua (pH 5), 815 mg/l (pH 7), 13 500 mg/l (pH 8.4), 14 g/l en acetona, 36 g/l en diclorometano. En etanol, *n*-octanol, *n*-hexano y tolueno es de 420, 130, 0.04 y 300 mg/l, respectivamente. Posee un grupo imídico ácido cuyo pKa es de 4.64 (20 °C) (Tomlin, 2000). El producto utilizado fue el de alta pureza (99.5%) adquirido a Dr. Ehrenstorfer.

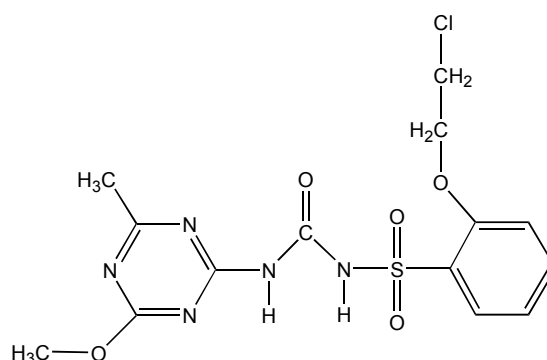


Figura II.1.2. Fórmula estructural de triasulfurón.

Triasulfurón es un herbicida selectivo de pre y post-emergencia para el trigo y post-emergencia para la cebada. Controla algunas gramíneas anuales como *Lolium* sp (vallico) así como numerosas adventicias de hoja ancha. Cuando aplicado sobre las plantas y en el suelo, es rápidamente absorbido por las hojas y raíces, y traslocado hacia los puntos de crecimiento de raíces y tallos, en los que inhibe el crecimiento de los tejidos meristemáticos de las especies sensibles. Por su alta eficacia, la cantidad usada en el suelo es muy baja 3-40 g/ha según Ghildyal (Ghildyal y Kariofillis, 1995) o de 15-37.5 g/ha (Liñan, 2000).

### II.1.1.3. Triciclazol

Triciclazol (5-metil 1,2,4-triazol (3,4-*b*)-benzotiazol) pertenece a la familia de las reductases, es un fungicida sistémico de peso molecular de 189.2 g/mol. Es un sólido cristalino cuyo punto de fusión es 187-188 °C, presión de vapor 0.027 mPa (25 °C) y el log del coeficiente de partición octanol-agua 1.4. La solubilidad a 25 °C es de 1.6 g/l en agua, 10.4 g/l en acetona, 25 g/l en metanol y 2.1 g/l en xileno (Tomlin, 2000). El

compuesto utilizado fue el producto técnico, de 95.9% suministrado por Elli Lilly and Co.

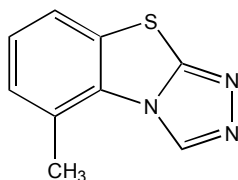


Figura II.1.3. Fórmula estructural de triciclazol

Triciclazol es un fungicida sistémico, de largo plazo en el control de la Piriculariosis (añublo o falla del arroz) en arroz. Después de absorbido por las raíces y tejidos verdes, el triciclazol es rápidamente traslocado por la planta a través del xilema. Puede ser aplicado en la siembra directa o en plántulas para transplante. La dosis de aplicación es de 5-20 Kg/ha para inmersión de plántulas (Worthing y Hance, 1991). Su acción resulta de la inhibición de la biosíntesis de la melanina de *Pyricularia oryzae* (Woloshuk *et al.*, 1983, Lazavortis y Stoessl, 1988, Chida y Sisler, 1987).

## II.1.2. SUELOS

### II.1.2.1. Area de estudio

Todas las muestras de suelo seleccionadas para los estudios de adsorción-desorción, pertenecen al horizonte superficial de 5 suelos de Andalucía Occidental (España) y 13 suelos del Baixo Alentejo (Portugal). Dentro de este último grupo hay que destacar que 9 muestras fueron recogidas de la finca experimental de la Escuela Superior

Agraria de Beja, Quinta da Saúde, situada en las cercanías de la ciudad de Beja (B) y los restantes en la villa de Serpa (S). Los suelos españoles AL, P1, P2 y P7 pertenecen a la finca experimental del IRNAS La Hampa, situada en Coria del Río (Sevilla) y el suelo P10 proviene de Lebrija. En la Fig.II.1.4 están representados los puntos de muestreo de suelos utilizados. Los suelos portugueses se seleccionaron teniendo en cuenta las distintas propiedades que presentaban, mediante el análisis de mapas de suelo de la región citada (Cardoso, 1965). La mayor parte de los suelos son suelos agrícolas, estando la zona dedicada a una gran variedad de cultivos.

### **II.1.2.2. Caracterización de los suelos**

Las muestras de suelo fueron secadas al aire, molidas, tamizadas con un tamiz de 2 mm y almacenadas a temperatura ambiente. Las propiedades físico-químicas fueron determinadas en los laboratorios de análisis de suelo del IRNAS por la metodología usual y la mineralogía por difracción de Rayos X en agregados orientados. Previamente, los carbonatos fueron eliminados y las muestras fueron saturadas en  $Mg^{2+}$  y  $K^+$ , tratadas con etilénglicol y calcinadas a 500 °C (Brown, 1961). La Tabla II.1.1. muestra la clasificación según Soil Taxonomy, las propiedades físico-químicas y la mineralogía de los suelos utilizados.

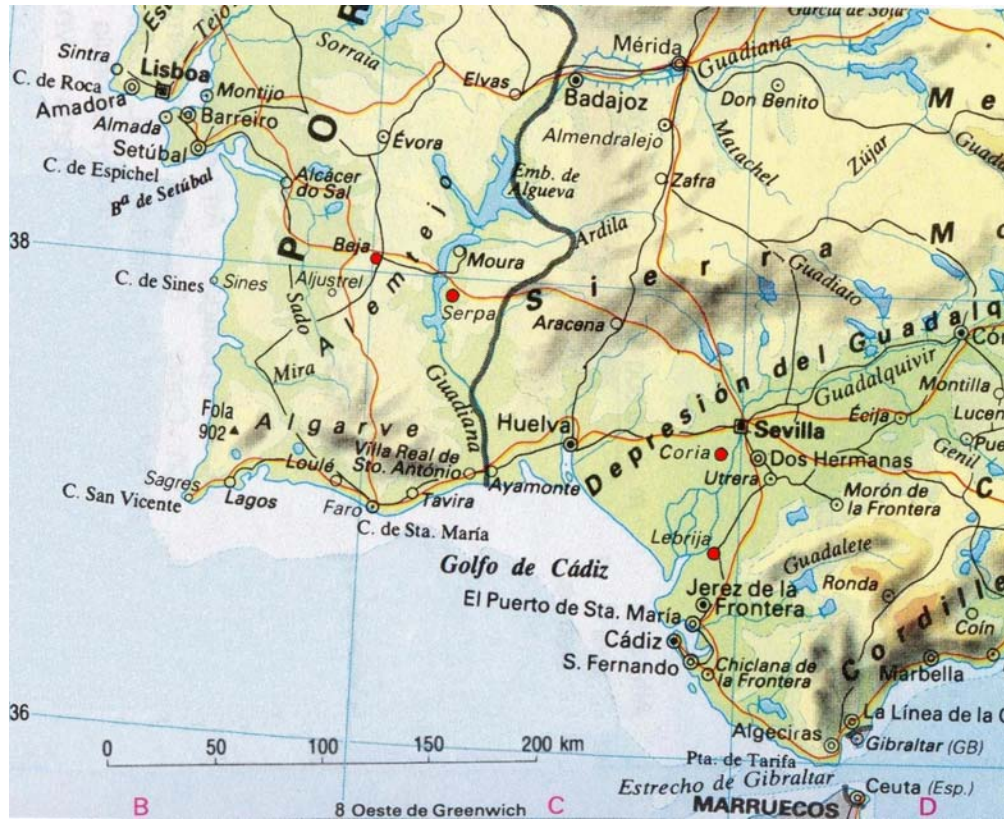


Figura II.1.4. Localización de los puntos de muestreo coloreados en rojo, de los suelos utilizados (Grijalbo, 1998).



Tabla II.1.1. Clasificación, propiedades físico-químicas y mineralogía (I=ilita; M=montmorillonita, C=caolinita) de las muestras de suelo.

Muestra	Prof. (cm)	Clasificación	pH	% MO	% Arcilla	% Limo	% Arena	% CaCO <sub>3</sub>	% I	% M	% C
B1	0-30	Typic Chromoxererts (*)	8.1	1.00	43.7	27.6	28.7	0.8	2	93	5
B2	0-30	Typic Chromoxererts (*)	7.9	1.10	32.6	25.4	42.0	0.0	2	84	14
B3	0-30	Typic Chromoxererts (*)	7.9	0.93	26.4	22.5	51.2	0.0	0	97	3
B4	0-30	Calcic Xerochrepts (*)	7.9	1.17	36.9	23.0	40.2	0.0	0	77	23
B5	0-30	Haploxeralfs (*)	7.8	0.45	25.5	23.0	51.5	0.0	0	83	13
B6	0-30	Typic Chromoxererts (*)	7.4	1.93	48.8	22.4	28.8	10.3	0	86	14
B7	0-30	Aquic Haploxeralfs (*)	7.0	1.83	16.1	17.1	66.8	0.0	24	63	13
B8	0-30	Aquic Haploxeralfs (*)	7.2	0.76	17.4	21.9	60.7	0.0	9	75	9
B9	0-30	Typic Chromoxererts (*)	7.8	1.59	27.8	26.4	55.8	0.0	11	85	4
S1	0-30	Typic Chromoxererts	7.6	1.81	45.4	21.0	35.7	0.0	4	90	6
S2	0-30	Typic Chromoxererts	7.7	0.76	53.2	24.9	21.9	5.7	7	85	8
S3	0-30	Aquic Haploxeralfs	8.0	1.48	15.5	11.5	73.0	4.1	10	86	4
S4	0-30	Typic Chromoxererts	8.2	2.36	47.5	27.3	23.5	20.9	7	89	4
AL	0-20	Haploxeralfs	8.0	1.43	23.0	23.0	54.0	7.6	40	10	50
P1	5-20	Xerofluent	7.7	2.24	44.3	43.6	12.1	24.0	66	18	16
P2	5-20	Typic Rhodoxeralfs	7.9	0.99	20.4	8.9	70.7	0.6	59	20	20
P7	0-25	Entic Pelloxererts	8.0	2.47	53.2	35.8	11.9	16.0	36	34	30
P10	0-20	Salorthidic Fluvaquent	8.3	0.83	67.7	31.7	0.6	16	58	17	25

(\*) Clasificación de acuerdo con las propiedades disponibles en Cardoso (1965).

### **II.1.2.3. Obtención de la fracción arcilla de suelos**

La fracción arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ) de las muestras de suelos P7 y P10 de diferente composición mineralógica fue obtenida por sedimentación (Jackson, 1975) con previa eliminación de carbonatos. El contenido en carbono orgánico fue determinado en un analizador de carbono elemental. La superficie de la fracción arcilla fue determinada a partir de isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77° K en un Carlo Erba 1900 Sorptomatic, haciendo uso de la ecuación BET entre 0.01 y 0.3 p/p<sub>0</sub>. Previamente las muestras fueron desgasificadas a 80 °C durante 3 h.

La materia orgánica de la fracción arcilla fue eliminada con tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, lavándose con acetato sódico y CaCl<sub>2</sub> y posteriormente con agua desionizada hasta eliminación de cloruros (Jackson, 1975). Después del tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinaron la superficie específica por adsorción de nitrógeno y el contenido en carbono orgánico en las muestras.

### **II.1.3. ENMIENDAS Y RESIDUOS ORGÁNICOS**

Se han utilizado 3 enmiendas orgánicas: 2 comerciales (Fertiormont Sólido y Fertiormont Líquido) y un residuo orgánico (Alperujo), que se describen a continuación. En la Tabla II.1.2 se muestran algunas de las características fisico-químicas de estas enmiendas.

### II.1.3.1. Fertiormont sólido

Enmienda sólida comercial (Fertilizantes Montaña, S.L.) procedente de la fermentación biológica controlada durante 4 años de residuos de cosechas de olivo, cítricos, leguminosas y hortícolas (Blatta, 2002a) junto con residuos procedentes de la extracción del aceite de oliva, principalmente alpechín (Burgos Domenech, 2001). La dosis de aplicación oscila entre 4000-8000 kg/ha, según mineralización del suelo y tipo de cultivo. En frutales se recomienda de 5 a 25 kg/árbol según edad. El fertiormont sólido utilizado en este trabajo fue previamente tamizado por un tamiz de 5 mm con el objetivo de eliminar algún sólido de mayor dimensión y de tornar más homogénea la mezcla a usar.

Este compuesto se caracteriza por contener una gran cantidad de materia orgánica altamente humificada y con una gran cantidad de grupos carboxílicos (Cox *et al.*, 2000). Algunas de sus propiedades químicas vienen indicadas en la Tabla II.1.2.

Tabla II.1.2. Características físico-químicas de las enmiendas utilizadas en el estudio.

Características	F. Sólido	F. Líquido	Alperujo
Materia seca (%)	85	31	100
Carbono orgánico total(%)	18.3	14.9	49.0
MOS (mg/l)*	222.4	2843	3031
pH	9.4	5.1	5.41
C/N	15.8	13.8	18.4
N <sub>Kjeldahl</sub>	1.0	0.9	2.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.87	0.21	0.45
K <sub>2</sub> O(%)	3.23	2.2	3.39
CaO (%)	6.5	0.27	0.95

\*- Valor obtenido en el extracto en la proporción 1:20 de la enmienda y CaCl<sub>2</sub> 0.01M.

### II.1.3.2. Fertiormont líquido

Es una enmienda húmica líquida comercial (Fertilizantes Montaña S.L.) procedente de la fermentación biológica natural de residuos vegetales preparada para su aplicación al suelo por el sistema de riego o bien por aplicación directa foliar. Puede ser utilizada en cultivos hortícolas, hortofrutícolas y floricultura (Blatta, 2002b). Según Blatta (2002c), esta enmienda procede de una fermentación posterior del fertiormont sólido lo que aumenta el contenido de materia orgánica soluble en agua y la concentración de extractos húmicos totales, tanto húmicos como fúlvicos. También en este proceso se asegura la completa degradación de la materia orgánica en sus componentes básicos.

La dosis de aplicación recomendada por vía foliar es de 2-3 aplicaciones al año al 0.5-1%, según edad y condiciones de los árboles. Por fertirrigación en hortícolas y floricultura, 50 l/ha repartidos en 3-4 aplicaciones durante el cultivo; en frutales jóvenes, 40-60 ml/árbol año; en frutales subtropicales, de 50-80 ml/árbol año; frutales adultos, 80-150 ml/árbol año; en subtropicales, de 120-300 ml/árbol año.

Esta enmienda se caracteriza por el bajo nivel de humificación de su materia orgánica y pequeño tamaño de las moléculas orgánicas solubles (Cox *et al.*, 2000). Algunas propiedades químicas están representadas en la Tabla II.1.2.

### II.1.3.3. Alperujo

El alperujo es un residuo orgánico sólido procedente de la extracción de aceite de oliva por el sistema de centrifugación en 2 fases. Estos sistemas evitan la producción de alpechines, generando únicamente un subproducto denominado *alperujo de 2 fases* (Barranco *et al.*, 1997). Este subproducto es utilizado como materia prima para la

extracción del aceite de orujo, tras lo cual se obtiene un nuevo subproducto denominado alperujo seco y extraído. Este último alperujo es el que fue utilizado en el presente trabajo y provino de la Olivarera Provincial que se encuentra en Marchena (Sevilla). Antes de ser utilizado fue pasado por el tamiz de 5 mm con objeto de retirar los huesos que existían o algún otro material de mayores dimensiones.

Esta enmienda es de naturaleza lignocelulósica y recalitrante a la biodegradación presentando un escaso contenido en nutrientes, una materia orgánica escasamente humificada y elevada presencia de sustancias fitotóxicas (grasas, compuestos fenólicos) (Nogales, 2000). Algunas de sus características físico-químicas se indican en la Tabla II.1.2. Al aplicar alperujo al suelo, hay que tener en cuenta que estamos trabajando con un producto con un alto porcentaje de carbono orgánico que modifica la dinámica del nitrógeno en el suelo (relación C/N 52, Tabla II.1.2), por lo que se recomienda que junto con la enmienda se aplique un fertilizante nitrogenado de manera que se favorezca la mineralización del residuo y se enriquezca al suelo en este nutriente (Ordóñez *et al.*, 1999). La dosis de aplicación en el campo varía de 20 t/ha (Ordóñez *et al.*, 1999) a 50 t/ha (Albarran *et al.*, 2003).

## II.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### II.2.1. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

#### II.2.1.1. Isotermas de adsorción

La adsorción de los distintos plaguicidas en los suelos se llevó a cabo haciendo interaccionar por duplicado 5 y 2 g de suelo y 10 ml de disoluciones de metalaxil y triciclazol, respectivamente. En el caso de triasulfurón se hicieron interaccionar 5 g de suelo con 5 ml de disolución. Las concentraciones iniciales de los plaguicidas fueron 5, 10, 20 50 y 100  $\mu\text{M}$  para metalaxil y triciclazol. En el caso del herbicida triasulfurón se utilizó también una concentración inicial más baja (2.5  $\mu\text{M}$ ) debido a su baja adsorción en suelos. En todos los casos,  $\text{CaCl}_2$  0.01M fue usado como solvente, con el fin de mantener constante la fuerza iónica y de promover la floculación.

Las suspensiones se agitaron a  $22 \pm 2$  °C en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 ml de capacidad durante 24 horas. Previamente, se había comprobado mediante la realización de una cinética de adsorción que 24 horas era tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, las suspensiones fueron centrifugadas a 12,000 rpm, el sobrenadante retirado y filtrado con filtro de 0.22  $\mu\text{m}$  y finalmente se determinó la concentración de equilibrio ( $C_e$ ) por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) como se describirá más adelante. Las diferencias entre  $C_i$  y  $C_e$  se asumieron debidas a procesos de adsorción. Las isotermas de adsorción se obtuvieron representando las cantidades adsorbidas  $C_s$  frente a las concentraciones de equilibrio  $C_e$  para las distintas concentraciones iniciales.

### II.2.1.2. Isotermas de desorción

Las isotermas de desorción se obtuvieron por medio de desorciones sucesivas después de la adsorción utilizando el punto de mayor concentración inicial (100  $\mu\text{M}$ ) para cada plaguicida. Tras la adsorción, la mitad del sobrenadante fue sustituido por la misma cantidad de una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Las muestras se resuspendieron y se volvieron a agitar a  $22 \pm 2$  °C durante 24 h. Este proceso se repitió 3 veces, determinándose la cantidad de plaguicida en el sobrenadante y, por diferencia, la cantidad de plaguicida adsorbido tras cada paso de desorción. Las isotermas de desorción se obtuvieron representando gráficamente las concentraciones en el sobrenadante ( $C_e$ ) frente a las cantidades adsorbidas en la desorción ( $C_{sd}$ ).

### II.2.1.3. Modelización de las isotermas de adsorción-desorción

La cantidad de plaguicida adsorbido se obtuvo después de hacer interaccionar un volumen ( $V$ ) de una determinada concentración de plaguicida ( $C_i$ ), con una determinada cantidad ( $m$ ) de suelo que se resume en la ecuación (10):

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (10)$$

donde  $C_e$  es la concentración de plaguicida en equilibrio con el suelo y  $C_s$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido.

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente fueron ajustadas a la ecuación logarítmica de Freundlich (11) donde,  $C_s$  es la cantidad de plaguicida adsorbido por kilogramo de suelo,  $C_e$  es la concentración de plaguicida en el equilibrio,  $K_f$  expresa la cantidad de plaguicida

adsorbido cuando  $C_e$  es igual a la unidad, y  $n_f$  es el parámetro que indica la intensidad de la adsorción y representa la linealidad de la adsorción. Las unidades de  $K_f$  dependen no sólo de las unidades en las que se expresen  $C_s$  y  $C_e$  sino también del valor absoluto del parámetro  $n_f$ . En nuestro caso  $C_s$  se expresa en  $\mu\text{mol/kg}$  y  $C_e$  en  $\mu\text{mol/l}$  las unidades de  $K_f$  serían  $\mu\text{mol}^{1-n_f}\text{kg}^{-1}\text{l}^{n_f}$ . Por ello, en general las unidades de los parámetros de Freundlich no aparecen en las tablas.

$$\log(C_s) = \log(K_f) + n_f \log(C_e) \quad (11)$$

En los casos en los que la adsorción se evaluó para una sola concentración de equilibrio, se calculó el coeficiente de distribución,  $K_d$ , para dicha concentración.

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (12)$$

Los coeficientes de distribución normalizados al contenido en carbono orgánico se calcularon dividiendo los coeficientes de adsorción,  $K_f$  o  $K_d$ , entre el contenido en carbono orgánico de las muestras a través de la ecuación (13).

$$K_{oc} = \frac{K}{\%OC} \times 100 \quad (13)$$

Los coeficientes de histéresis (H) fueron calculados según la ecuación (14),

$$H = \frac{n_{fads}}{n_{fdes}} \times 100 \quad (14)$$



donde  $n_{\text{fads}}$  es la pendiente de la forma lineal de la isoterma de adsorción (ecuación 11) y  $n_{\text{fdes}}$  de la desorción.

## II.2.2. ESTUDIOS DE DISIPACIÓN EN SUELOS

Se han realizado estudios de disipación de los plaguicidas estudiados con el fin de determinar la vida media,  $t_{1/2}$ , de éstos en algunos de los suelos estudiados. Los suelos seleccionados fueron dos suelos portugueses, uno procedente de las cercanías de Beja (B6) y el otro de Serpa (S2), y dos españoles (P2 y P7). También se estudió el efecto de la adición de enmiendas orgánicas (FL, FS y A) en la disipación de los plaguicidas en los suelos pertinentes en el estudio. En la Tabla II.2.1. se resumen los estudios de disipación hechos para cada uno de los plaguicidas.

Tabla II.2.1. Suelos donde se hicieron estudios de disipación.

Plaguicida	Dosis de aplicación (kg/ha)	Suelos originales	Suelos enmendados
Metalaxil	15	B6, S2, P2 y P7	P2, P7 y B7
Triasulfurón	0.25 (10X)	B6, S2, P2 y P7	P2 y P7
Triciclazol	5	B6, S2, P2 y P7	P2

Para realizar la experiencia, se tomaron muestras de 500 g de suelo y se incubaron en recipientes de cristal durante 35 días a una temperatura de 22 °C en la oscuridad y con un contenido de humedad del 40% de la capacidad máxima de retención de agua del suelo.

### **II.2.2.1. Cálculo de la capacidad máxima de retención de agua del suelo**

Para calcular la capacidad máxima de retención de agua del suelo original y de los suelos enmendados se pesaron 30 g de suelo y se depositaron sobre un embudo de cristal provisto de papel de filtro saturado con agua destilada. Dicho embudo se colocó sobre un matraz Erlenmeyer y el conjunto matraz-embudo filtro saturado y suelo se pesó previamente. A continuación, se saturaron las muestras de suelo aplicando agua destilada y se dejaron drenar libremente 24 horas. Pasado este tiempo, se pesó de nuevo el conjunto, resultando la diferencia de peso la cantidad de agua que la muestra de 30 g es capaz de retener (100 %). A continuación, hallamos el 40 % correspondiente a los 500 g de suelo utilizado para la incubación, obteniendo así la cantidad de agua que tenemos que aplicar para tener un contenido de humedad del 40% de la capacidad máxima de retención de agua. La humedad se mantuvo constante durante el estudio de disipación mediante la adición periódica de agua.

### **II.2.2.2. Adición de plaguicidas en suelos**

La cantidad de metalaxil añadida al suelo en los estudios de disipación fue de 15 mg/kg, lo cual es equivalente a una dosis de metalaxil de 15 kg/ha, dentro del rango normal de aplicación de este fungicida. También para el caso de triciclazol la dosis de aplicación se encuentra dentro del rango normal de aplicación y fue de 5 kg/ha.

Para el triasulfurón, se utilizó una cantidad de herbicida 10 veces más alta que la dosis de aplicación recomendada (0.025kg/ha) para el estudio con los suelos originales y suelos enmendados. Esta opción fue tomada debido a la dificultad del análisis del herbicida por HPLC con detector de ultra violeta (UV) a concentraciones tan bajas como la dosis de campo.

### II.2.2.3. Toma de muestras y extracción de plaguicidas en las muestras de suelo

Se tomaron muestras de 20 g por duplicado los días 0, 3, 7, 14, 21, 28 y 35 tras la aplicación del plaguicida. Estas muestras fueron congeladas en el momento de tomarlas para evitar la degradación de los plaguicidas hasta el momento del análisis.

Tabla II.2.2. Resumen de las condiciones utilizadas en la extracción de plaguicidas de los suelos y porcentajes de recuperación obtenidos.

Plaguicida	Extractante	% Recuperación
Metalaxil	metanol	>89
Triasulfurón	tampón fosfato pH2 – acetonitrilo (60:40)	>90
Triciclazol	metanol	>85

Para el análisis, se descongelaron las muestras y se tomaron, de cada una, 10 g de suelo para la extracción de plaguicida y 3 muestras de 1 g de suelo para la determinación de la humedad. Las muestras se extrajeron añadiendo a cada 10 g de suelo 20 ml de extractante como se muestra en la Tabla II.2.2. Posteriormente, se agitaron las suspensiones durante 24 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 12000 rpm. El sobrenadante se filtró y se analizó por HPLC para conocer la concentración de los plaguicidas en las muestras.

#### II.2.2.4. Cálculo de la vida media de los plaguicidas

Se define como vida media,  $t_{1/2}$ , de un plaguicida al tiempo que tarda una concentración inicial de plaguicida en pasar a la mitad de dicha concentración. Para calcular la vida media se ajustaron los valores de plaguicida medidos a lo largo del tiempo, a la forma lineal de una cinética de primer orden, representada en la ecuación 15.

$$\log C = \log C_0 - Kt \quad (15)$$

Donde  $C$  es la concentración de plaguicida medida en el tiempo  $t$ ,  $C_0$  la concentración de plaguicida en el tiempo cero y  $K$  la constante de disipación. La vida media, en este caso, se obtiene según la ecuación 16.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (16)$$

#### II.2.3. ESTUDIOS DE MOVILIDAD

Para el estudio de la movilidad de plaguicidas en el suelo, se utilizó la técnica de lavado del plaguicida a través de columnas de suelo empaquetadas a mano en condiciones de flujo saturado/insaturado. El uso de columnas de suelo ofrece la facilidad de controlar varios parámetros de importancia: cantidad de agua aplicada, recogida y medida del agua de drenaje, temperatura, etc. (Weber *et al.*, 1980).

Se realizaron estudios de movilidad de plaguicidas en suelos originales y enmendados con columnas de metacrilato lavadas con  $\text{CaCl}_2$  0.01 M y estudios de la influencia de la materia orgánica soluble en la lixiviación de plaguicidas con columnas de vidrio.

### **II.2.3.1. Diseño experimental de las columnas de suelo**

Para el estudio de la movilidad en suelos naturales y suelos enmendados se utilizaron columnas de metacrilato de 30 cm de longitud y 5 cm de diámetro interno. Cada columna está formada por 6 anillos de metacrilato de 5 cm de alto por 5 cm de diámetro. Estos anillos se unen por medio de silicona. El sobrante interno de silicona evita el flujo preferencial del agua por las paredes de las columnas. En la parte inferior de cada columna se coloca un tamiz de 1 mm y un embudo Büchner, facilitando así la recogida de lixiviados en un matraz Erlenmeyer o en bote de plástico. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado. La Fig. II.2.1 se muestra la foto de las columnas utilizadas en los estudios de lixiviación con suelos originales y enmendados.

Una vez construidas las columnas, en el anillo inferior se coloca una capa de lana de vidrio y se completa con arena de mar gruesa lavada, cuya función es retener las posibles partículas de suelo que pudieran ser arrastradas con los lixiviados. Los cuatro anillos centrales se rellenan con el suelo utilizado para el estudio. En el anillo superior se coloca arena de mar gruesa lavada para disminuir la evaporación de la solución aplicada diariamente, y permitir que ésta se distribuya de forma homogénea. Una vez preparadas, las columnas se colocaron verticalmente en un lugar oscuro donde no había apenas variaciones de humedad ni de temperatura.

Los estudios del efecto de la MOS en la lixiviación de plaguicidas se realizaron con metalaxil y triciclazol. En este caso se utilizaron columnas de vidrio de 30 cm de longitud y 3.1 cm de diámetro interno. La Fig. II.2.2 muestra la foto de las columnas de vidrio utilizadas en los estudios del efecto de la MOS en la lixiviación de plaguicidas en suelos.



Figura II.2.1. Fotografía de las columnas empaquetadas de suelo de metacrilato durante el estudio de la movilidad de plaguicidas en suelos naturales.

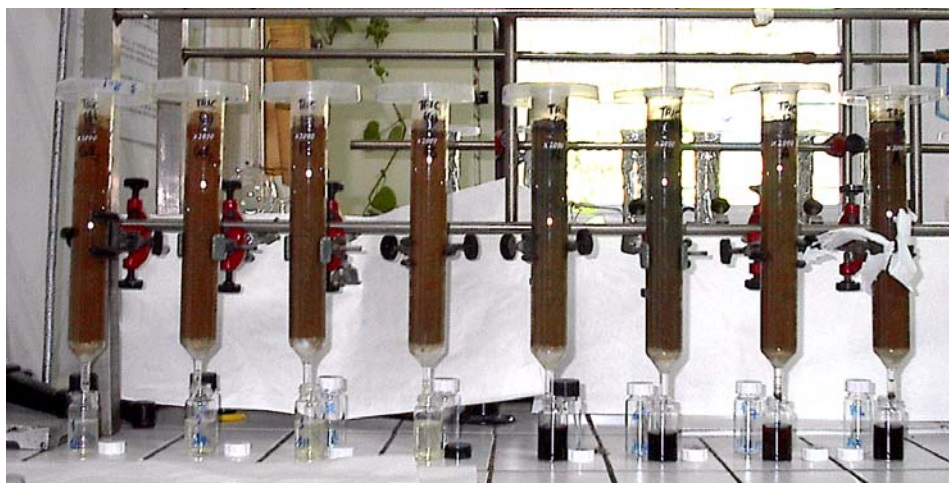


Figura II.2.2. Fotografía de las columnas de suelo empaquetadas a mano de vidrio, utilizadas para los estudios de la influencia de la MOS de FS, FL y A en la lixiviación de plaguicidas.

### II.2.3.2. Aplicación de plaguicidas y lavado de las columnas

Antes de la aplicación de los plaguicidas, las columnas de metacrilato fueron saturadas con 250 ml y las de vidrio con 70 ml de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Transcurridas 24 horas de libre drenaje, se recogió el volumen lixiviado y se calculó el volumen de poro de cada columna por diferencia entre el volumen  $\text{CaCl}_2$  0.01 M aplicado y el volumen recogido en los lixiviados.

Tras la saturación de las columnas, se añadió el plaguicida por la parte superior disuelto en metanol, el cual se dejó evaporar. Las dosis de metalaxil y de triciclazol aplicadas a cada columna fueron idénticas a las utilizadas en los estudios de disipación, 15 y 5 kg/ha, respectivamente. Para triasulfurón, la dosis fue de 10 veces la dosis recomendada (0.25 kg/ha).

Veinticuatro horas después de la aplicación del plaguicida se procede al lavado de las columnas de metacrilato con  $\text{CaCl}_2$  0.01 M, aplicándose diariamente 50 ml hasta el final de la experiencia, es decir hasta que las cantidades detectadas en los lixiviados fueron muy pequeñas. Para las columnas de vidrio se procedió al lavado de las columnas con  $\text{CaCl}_2$  0.01 M, extracto de MOS de FS, de FL y de A (preparados como se indica en la sección III.2.5), añadiendo 15 ml diarios de la disolución correspondiente. Los lixiviados de las columnas fueron recogidos diariamente, filtrados y refrigerados a 4 °C hasta el momento de ser analizados por HPLC. Mediante la representación de las concentraciones diarias del plaguicida en el percolado frente al volumen de poro aplicado, se obtuvieron las curvas de elución relativas, y de la representación del porcentaje de plaguicida recuperado acumulado frente al volumen de poro aplicado, las curvas de elución acumulativas. Todos los ensayos fueron realizados en duplicado.

### **II.2.3.3. Extracción de plaguicidas de las columnas de suelo**

Una vez terminado los experimentos de lixiviación, las columnas de metacrilato fueron desmontadas y el suelo de cada anillo fue congelado y posteriormente liofilizado para la extracción de plaguicida.

Para analizar el contenido de plaguicida en el suelo de las columnas de vidrio, 24 horas después de terminar el lavado se sacó el suelo de la columna con la ayuda de nitrógeno presurizado. La columna se subdividió en 4 secciones de 5 cm que se congelaron hasta el momento de proceder a la extracción, realizada como se ha indicado en la sección II.2.2.3.

### **II.2.4. MÉTODO DE ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS**

El análisis de los plaguicidas estudiados se realizó utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo está constituido por: controlador del sistema (Waters 600E System Controller), detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 998 Photodiode Array Detector) y un inyector automático de muestras (Waters 717 Autosampler).

La fase estacionaria utilizada fue la columna Nova Pack C<sub>18</sub> de 150 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro interno de Waters. Para todos plaguicidas la temperatura del horno fue de 35 °C y el volumen de inyección de 25 µl con un flujo de 1 ml/min. En la Tabla II.2.3 vienen indicadas las condiciones de trabajo para los estudios en suelos naturales.

En los estudios con suelos enmendados, o con la materia orgánica soluble de las enmiendas se observaron, con los métodos de análisis arriba mencionados, algunos picos de la materia orgánica soluble que salían a tiempos de retención muy próximos a



los de los picos de los plaguicidas estudiados. Por eso fue necesario diseñar nuevos métodos para analizar cada plaguicida cuando se usaron enmiendas orgánicas. En la Tabla II.2.4. se indican las nuevas condiciones de trabajo para los suelos enmendados.

Tabla II.2.3. Resumen de condiciones de análisis de plaguicidas por HPLC en suelos sin enmendar. El flujo en todos los casos fue de 1ml/min.

Plaguicida	Eluyente (%)	$\lambda$ Detección (nm)	Tiempo Retención (min.)
Metalaxil	metanol - agua (50:50)	230	6.9
Triasulfurón	tampón fosfato pH2 – acetonitrilo (60:40)	230	3.5
Triciclazol	acetonitrilo - agua (20:80)	230	5.6

Tabla II.2.4. Resumen de condiciones de análisis de plaguicidas por HPLC en suelos enmendados. El flujo en todos los casos fue de 1 ml/min.

Plaguicida	Método	$\lambda$ Detección (nm)	Tiempo Retención (min.)																
Metalaxil (isocrático)	acetonitrilo - agua (60:40)	230	4.1																
Triasulfurón (isocrático)	tampón fosfato pH2 – acetonitrilo (80:20)	230	31.6																
Triciclazol (gradiente)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>tiempo (min.)</th> <th>flujo (ml/min)</th> <th colspan="2">acetonitrilo - agua (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>--</td> <td>1</td> <td>79</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>1</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>3.0</td> <td>1</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	tiempo (min.)	flujo (ml/min)	acetonitrilo - agua (%)		--	1	79	21	2.0	1	80	20	3.0	1	90	10	230	5.1
	tiempo (min.)	flujo (ml/min)	acetonitrilo - agua (%)																
	--	1	79	21															
2.0	1	80	20																
3.0	1	90	10																

## **II.2.5. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE DE SUELOS Y ENMIENDAS ORGÁNICAS**

Se seleccionaron cuatro suelos de los estudiados, P2, P7, P10 y B7 para caracterizar la MOS de los suelos originales y enmendados. Asimismo, se ha estudiado la MOS de las enmiendas orgánicas utilizadas (fertiormont sólido, fertiormont líquido y alperujo).

La MOS fue obtenida haciendo interaccionar, en la proporción 1:2 del suelo con una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0.1M ya que el uso de disoluciones de extracción con baja concentración en iones bivalentes, minimiza la dispersión de arcillas e imita de alguna forma la fuerza iónica del agua de los poros del suelo (Zsolnay, 1996). Para los suelos enmendados, se usó la misma proporción que para la extracción de los suelos originales (1:2). Para la extracción de la MOS de las enmiendas se optó por usar la proporción de 1:20, porque una vez enmendados los suelos, es ésta la proporción que presenta la enmienda añadida (los suelos fueron enmendados en 10% p/p).

Las suspensiones se agitaron durante 15 min. a temperatura ambiente, se centrifugaron a 4000 rpm durante 15 min. y finalmente se filtraron con filtro de policarbonato de 0.4  $\mu\text{m}$  de poro. Los extractos de enmiendas y suelos enmendados fueron diluidos para evitar la precipitación de la materia orgánica y las muestras se guardaron en la cámara fría.

### **II.2.5.1. Determinación de concentración de carbono orgánico soluble en los extractos**

El contenido de carbono presente en los extractos (COS) fue determinado a través del análisis de los extractos de suelos y enmiendas acidificados en el medidor de Carbono Total, Shimadzu 5050 Total Carbon Analyser. Esta técnica consiste en la oxidación

catalítica de la materia orgánica a alta temperatura y detección de CO<sub>2</sub> por infrarrojo. Las muestras fueron acidificadas a pH 2 a través de la adición de 1 µl de HCl 2N por 1 ml de muestra y posteriormente desgasificadas con nitrógeno para evitar interferencia con los carbonatos y asegurar que la determinación de carbono disuelto corresponde al carbono orgánico. Junto con las muestras, fueron colocados patrones de baja concentración (0, 5 y 10 mg/l) y de alta concentración (10, 25 y 100 mg/l) preparados a partir de una disolución madre de glucosa. Así, con los dos resultados se hicieron curvas de calibrado para bajas y altas concentraciones, respectivamente, y se aplicó la ecuación resultante adecuada para cada muestra.

Paralelamente, se determinó el contenido de agua intersticial de las muestras. Para eso, se colocaron 5 g de cada muestra en una estufa a 100 °C hasta obtener el peso constante. Se pesaron las mismas antes y después de estar en la estufa. El valor obtenido por esta diferencia se utilizó en el cálculo de carbono orgánico extraíble por masa de muestra (WEOC) y la absortividad en ultra violeta.

### **II.2.5.2. Estudios de espectroscopía de fluorescencia**

La MOS de suelos y enmiendas se ha estudiado por espectroscopía de fluorescencia. Se midió la absorbancia a 254 nm y 280 nm de los extractos de los suelos y enmiendas en cubetas de cuarzo de 1 cm en el espectrofotómetro, Cary 50 Bio UV-Visible Spectrophotometer de Varian. Las muestras que presentaron valores de absorbancia superiores a 0.1 fueron diluidas de forma que el valor final de absorbancia fuera menor o igual a 0.1, de este modo se evitan las interferencias debidas a la alta concentración de solutos en las mediciones de fluorescencia de emisión. Posteriormente, se excitó la muestra a la longitud de onda de 254 nm y se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia, en el espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer de Varian, entre 300 y 480 nm, ya que para valores inferiores a 300 y superiores a 480 se observa el fenómeno de dispersión

(Zsolnay *et al.*, 1994). Seguidamente, se acidificaron las muestras a pH 2, añadiendo a cada tubo 30  $\mu$ l de HCl 2N, se agitaron en un vórtex y se volvió a medir la absorbancia y fluorescencia a la misma longitud de onda. Los valores de fluorescencia de emisión fueron corregidos multiplicando por el factor  $e^A$ , donde A es la absorbancia en  $\text{cm}^{-1}$  medida a la longitud de onda de excitación.

### II.2.5.2.1. Cálculo de aromaticidad

La aromaticidad o absortividad fue calculada dividiendo la absorbancia (Abs) de la muestra a 254 nm entre la WEOC mencionado en el punto anterior. Los valores presentados en el presente trabajo fueron obtenidos a pH 2, salvo mención de lo contrario.

### II.2.5.2.2. Calculo de índice de humificación (HIX)

Los valores del índice de humificación (HIX) fueron obtenidos a través de la ecuación (17) de acuerdo con Zsolnay *et al.* (1999) y Cox *et al.* (2000), en que el numerador y el denominador corresponden a la intensidad de fluorescencia obtenida en el rango de alta y baja longitud de onda, respectivamente.

$$HIX = \frac{\sum_{wl=435}^{480} I_{wl}}{\sum_{wl=300}^{345} I_{wl}} \quad (17)$$

### **II.2.5.3. Estudios de espectroscopía de FT-IR**

Para la realización de los espectros de IR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier Nicolet 5PC. Las muestras se liofilizaron y se pusieron en pastillas de KBr (1 mg de muestra y 99 mg KBr) y las medidas espectrofotométricas de las muestras se realizaron a temperatura ambiente tras calentarlas a 100 °C durante 24 horas para eliminar el agua.

### **II.2.5.4. Estudio de la adsorción de la MOS de enmiendas a suelos**

Para estudiar las interacciones específicas de la MOS de las enmiendas usadas, se prepararon los extractos de enmiendas como se ha indicado anteriormente (sección II.2.5) y éstas se pusieron a interactuar con el suelo. Se dejó agitar durante la noche 5 g de suelo con 10 ml de extracto de la enmienda correspondiente. Después de centrifugar a 4000 rpm se filtraron y se recogió el sobrenadante donde se determinaron i) la absorbancia, ii) el espectro de fluorescencia y iii) el contenido en materia orgánica soluble (COS). Todos los ensayos fueron realizados por triplicado.

Las isothermas de adsorción se obtuvieron haciendo interactuar 10 ml de disoluciones de extracto, diluciones de 1:2, 1:5 y 1:10 en CaCl<sub>2</sub> 0.01M del extracto 1:20, de cada una de las enmiendas o residuo orgánico con 5 g de suelo. Se dejaron a agitar durante 24h a temperatura ambiente y se midió la absorbancia a 254 nm antes y después de la adsorción. Los experimentos fueron realizados por duplicado.

## II.2.6. ESTUDIOS DE POROSIDAD DE LOS SUELOS

Este estudio se realizó para los suelos P2 y P7, enmendados con los residuos orgánicos y sin enmendar, procedentes de las columnas de suelo de los estudios de movilidad. La técnica utilizada para estudiar la porosidad fue la de la porosimetría de mercurio, la cual permite evaluar los poros del rango superior de los mesoporos ( $1 < r_p < 25$  nm) y de macroporos ( $r_p > 25$  nm) (Gregg y Sing, 1982) de un sólido, para los que los métodos de adsorción de gases dejan de ser útiles.

La penetración del mercurio en los poros de un sólido ocurre a una presión que es inversamente proporcional al tamaño de los mismos. La ecuación de Washburn (1921) relaciona la presión aplicada con el tamaño de los poros en el que penetra el mercurio

$$r_p = -\frac{2\gamma \cos \theta}{p} \quad (18)$$

Donde:  $p$  es la presión que hay que aplicar para que se llenen de mercurio los poros con radio igual o superior a  $r_p$ ;  $\gamma$  es la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  su ángulo de contacto con el sólido. La información obtenida de una experiencia de intrusión de mercurio es el volumen de Hg que penetra en la muestra en función de la presión aplicada. Utilizando la ecuación de Washburn (18), es posible obtener el volumen de mercurio acumulado en función del radio de poro y a partir de éste se obtiene la distribución de tamaños de poro del sólido estudiado.

Las muestras obtenidas se introducen en la estufa a 90° C durante 1 semana. Transcurrido ese tiempo, las muestras pasan al porosímetro donde se desgasifican, *in situ*, durante 30 min. antes de cada experiencia.

Las curvas de intrusión de mercurio se obtuvieron en un porosímetro de mercurio Porosimeter 2000 acoplado a una unidad Macropore Unit 120 de Carlo Erba (Fisons Instruments). Las gráficas de distribución de tamaños de poro se obtuvieron a partir de la curva de intrusión por aplicación de la ecuación 18 asumiendo un valor de  $\gamma=0.48$  N/m para la tensión superficial del Hg y un valor de  $\theta=141.3^\circ$  para su ángulo de contacto con los sólidos.

### ***III. Resultados y Discusión***

---





## III.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE PLAGUICIDAS EN SUELOS ORIGINALES (SIN ENMENDAR)

### III.1.1. METALAXIL

#### III.1.1.1. Adsorción-Desorción

##### III.1.1.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción

Después de interaccionar los suelos con las distintas concentraciones iniciales ( $C_i$ ) de metalaxil, se determinaron las concentraciones de equilibrio ( $C_e$ ) por HPLC. La Figura III.1.1 muestra el espectro de metalaxil, donde se observa que la longitud de onda seleccionada para la detección (230 nm) de este fungicida se encuentra en el rango donde metalaxil posee una alta absorbancia. La Fig. III.1.2 muestra el cromatograma de un patrón de 10  $\mu\text{M}$  de metalaxil. Como se puede ver, el tiempo de retención de este fungicida es de 6.9 min. usando en la fase móvil partes iguales de metanol y agua.

En la Fig. III.1.3 se muestran las isotermas de adsorción de metalaxil obtenidas representando gráficamente las cantidades de metalaxil adsorbidas ( $C_s$ ) frente a las distintas  $C_e$ , y en la Tabla III.1.1 los parámetros de adsorción,  $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ , obtenidos tras ajustar las isotermas a la ecuación de Freundlich, así como los coeficientes del ajuste en cada caso y las cantidades adsorbidas a la concentración de equilibrio  $C_e=20 \mu\text{M}$  ( $C_{s20}$ ).

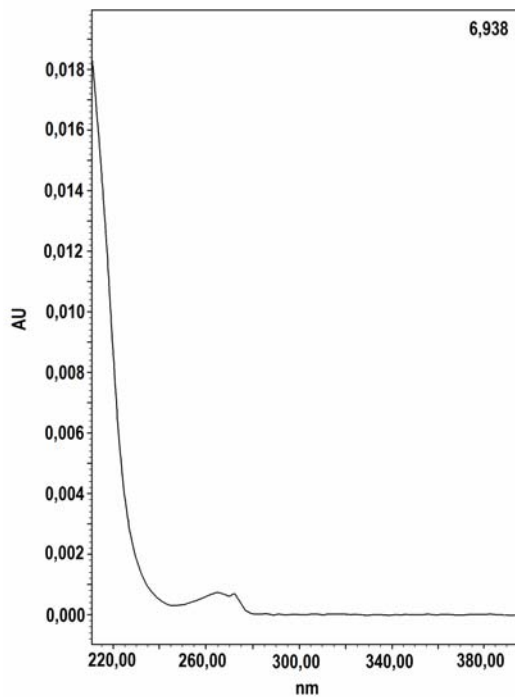


Figura III.1.1. Espectro de absorbancia de metalaxil en  $\text{CaCl}_2$  0.01M.

SampleName	Cl 10	Sample Type	Standard
Vial	2	Date Acquired	5/03/2002 11:25:46
Injection	1	Acq Method Set	METALAXYL
Injection Volume	25,00 $\mu\text{l}$	Processing Method	METALAXYL
Channel	996	Date Processed	5/03/2002 11:33:58
Run Time	8,0 Minutes		

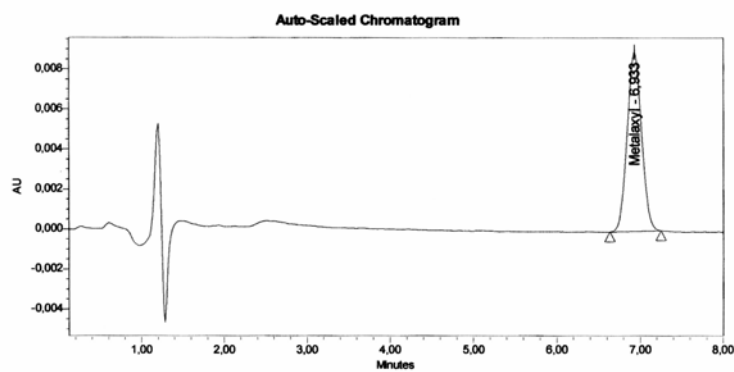


Figura III.1.2. Cromatograma de metalaxil con fase móvil metanol y agua (50:50) y columna  $\text{C}_{18}$  (sección II.2.4).

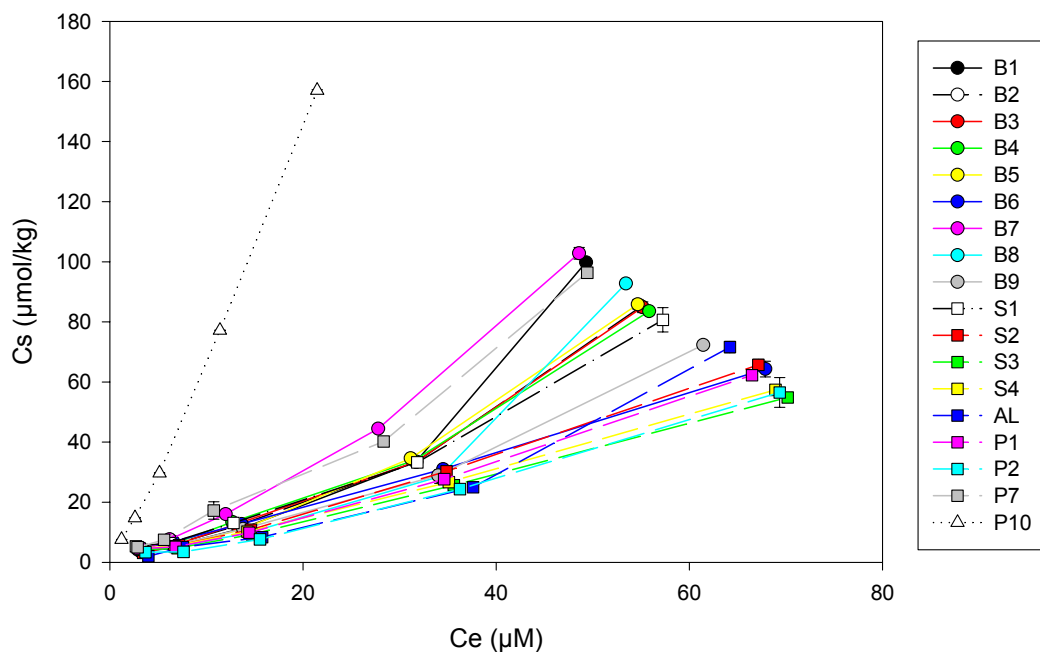


Figura III.1.3. Isotermas de adsorción de metalaxil para las muestras de suelo estudiadas.

Las isotermas de adsorción de metalaxil son del tipo C ( $n_{fa} \cong 1$ ) para los suelos B6, B9, S1, S2, S3, P1, P7 y P10, del tipo L para S4 y del tipo S ( $n_{fa} > 1$ ) para los restantes suelos (Giles *et al.*, 1960). Una isoterma tipo C indica que la adsorción se da a través de la partición del fungicida entre la fase sólida y la fase líquida; una isoterma tipo L indica un decrecimiento de los sitios de adsorción mientras la concentración aumenta; y el tipo S, sugiere una interacción específica moderada entre las moléculas de metalaxil y el suelo así como una competencia entre las moléculas de metalaxil en disolución, las moléculas de agua y las moléculas de metalaxil adsorbidas a los sitios específicos de adsorción. Las distintas formas de las isotermas indican que no existe un único mecanismo de interacción metalaxil-suelo, debido a la naturaleza heterogénea de las superficies de los suelos.

Los coeficientes de adsorción  $K_{fa}$  y  $n_{fa}$  variaron entre 0.26 (P2) y 5.70 (P10) y 0.830 (S4) a 1.26 (B1), respectivamente. Los valores de  $K_{fa}$  indican que metalaxil se adsorbe en cantidades moderadas cuando es comparado con otros pesticidas estudia-

Tabla III.1.1. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste. Cantidades adsorbidas ( $\mu\text{mol/kg}$ ) para la  $C_e$  de  $20 \mu\text{M}$   $C_s(20)$ .

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$
B1	0.54 (0.36 - 0.79)*	$1.26 \pm 0.14^{**}$	0.966	23
B2	0.70 (0.57 - 0.85)	$1.16 \pm 0.07$	0.988	22
B3	0.62 (0.53 - 0.74)	$1.19 \pm 0.06$	0.993	22
B4	0.78 (0.67 - 0.91)	$1.13 \pm 0.05$	0.993	23
B5	0.61 (0.46 - 0.81)	$1.19 \pm 0.10$	0.979	22
B6	1.46 (1.26 - 1.68)	$0.87 \pm 0.05$	0.990	20
B7	0.67 (0.56 - 0.81)	$1.24 \pm 0.06$	0.992	27
B8	0.55 (0.35 - 0.86)	$1.19 \pm 0.10$	0.976	20
B9	1.00 (0.75 - 1.33)	$0.99 \pm 0.09$	0.971	19
S1	1.59 (1.12 - 2.25)	$0.91 \pm 0.13$	0.946	24
S2	0.77 (0.67 - 0.89)	$1.04 \pm 0.05$	0.994	17
S3	1.06 (0.76 - 1.45)	$0.98 \pm 0.11$	0.956	20
S4	1.41 (1.38 - 1.94)	$0.83 \pm 0.11$	0.950	17
AL	0.43 (0.36 - 0.50)	$1.13 \pm 0.05$	0.993	13
P1	1.20 (0.83 - 1.73)	$0.89 \pm 0.13$	0.942	17
P2	0.26 (0.22 - 0.32)	$1.25 \pm 0.15$	0.993	11
P7	1.46 (1.20 - 1.78)	$1.04 \pm 0.07$	0.985	32
P10	5.70 (6.13 - 5.30)	$1.06 \pm 0.04$	0.996	138

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.

dos en nuestro laboratorio en condiciones experimentales semejantes y suelos con similares características (Hermosín y Cornejo, 1991; Roldán *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1995a; Cox *et al.*, 1996b). Excepto para el suelo P10, los valores de  $K_d$  obtenidos son similares a los reportados por Andrades *et al.* (2000 y 2001) en suelos de viñedos de bajo contenido en materia orgánica, y algo más bajos que los obtenidos por Sharma y Awasthi (1997) en dos suelos arcillosos y por Monkiedje y Spiteller (2002) en suelos franco arcilloso arenoso y franco arenoso. Solamente el suelo P10 mostró una capacidad de adsorción muy elevada para metalaxil. El suelo P10 es un suelo de las marismas del Guadalquivir, afectado por una elevada concentración de sales, lo cual origina una alteración en la superficie de los minerales de la arcilla (Amudson *et al.*, 1985; Arambarri *et al.*, 1987), y en consecuencia posee una alta superficie y capacidad de adsorción para compuestos orgánicos polares (Roldán *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1997; Fernandes *et al.*, 2003), lo cual explica esta alta adsorción de metalaxil en comparación con el resto de los suelos estudiados.

#### III.1.1.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo

Para ver cómo influyen las propiedades del suelo en la capacidad de adsorción a la concentración de equilibrio 1  $\mu\text{M}$  ( $K_d$ ) y a la concentración de equilibrio 20  $\mu\text{M}$  [ $C_s(20)$ ] se realizaron regresiones lineales simples. Los coeficientes de regresión obtenidos se presentan en la Tabla III.1.2 y en las Figuras III.1.4, III.1.5, III.1.6 y III.1.7 las representaciones gráficas de las rectas de regresión. Cuando se consideran todos los suelos, se observa una correlación significativa del  $K_d$  con el contenido de arcilla, no observándose correlación significativa con la materia orgánica (Tabla III.1.2). Cuando el suelo P10, de muy elevada capacidad de adsorción y alto contenido en arcilla, es excluido, además de con el contenido en arcilla, se observa una correlación muy significativa con el contenido en materia orgánica del suelo. No se encontró correlación significativa con el tipo de arcilla en ningún caso. La correlación entre adsorción y el contenido en materia orgánica fue observada por Andrades *et al.*

(2001), mientras que Sukop y Cogger (1992) y Sharma y Awasthi (1997), en un estudio realizado en doce suelos con una media de materia orgánica de 1.2 % observaron que metalaxil se adsorbe preferentemente a la fracción mineral del suelo. También Andrades *et al.* (2001) observaron la misma contribución de la arcilla en la adsorción de metalaxil cuando se consideraban suelos con bajo contenido en materia orgánica, como es el caso de la mayoría de los suelos portugueses y españoles considerados en este estudio.

Tabla III.1.2. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción de metalaxil  $K_{fa}$  y  $C_s(20)$  y propiedades seleccionadas de los suelos y coeficientes de correlación entre éstas y  $K_{fa}$  y  $C_s(20)$  excluyendo el suelo P10 ( $K_{fa}^*$  y  $C_s(20)^*$ ).

Propiedad del suelo	$K_{fa}$	$K_{fa}^*$	$C_s(20)$	$C_s(20)^*$
pH	0.362	0.025	0.353	-0.108
Materia Orgánica (%)	0.025	0.771 <sup>++++</sup>	-0.191	0.248
Arcilla (%)	0.671 <sup>+++</sup>	0.637 <sup>+++</sup>	0.554 <sup>++</sup>	0.290
Ilita (%)	0.374	-0.109	0.371	-0.355
Montmorillonita (%)	-0.321	0.182	-0.344	0.319
Caolinita (%)	0.142	-0.205	0.195	-0.134

<sup>+</sup> -  $0.05 < P < 0.1$ ; <sup>++</sup> -  $0.01 < P < 0.05$ ; <sup>+++</sup> -  $0.001 < P < 0.01$ ; <sup>++++</sup> -  $P < 0.001$ .

A concentración más alta (20  $\mu$ M), la única correlación significativa observada fue con la arcilla y considerando todos los suelos ( $n=18$ ), no observándose correlación con la materia orgánica. Estos resultados indican que las moléculas de metalaxil tienen preferencia por la materia orgánica cuando la superficie disponible para la adsorción es elevada. No obstante, cuando la superficie disponible se ve reducida debido a la adsorción de moléculas de metalaxil, otros componentes del suelo como la arcilla determinan en mayor medida la adsorción de metalaxil. La contribución de la arcilla

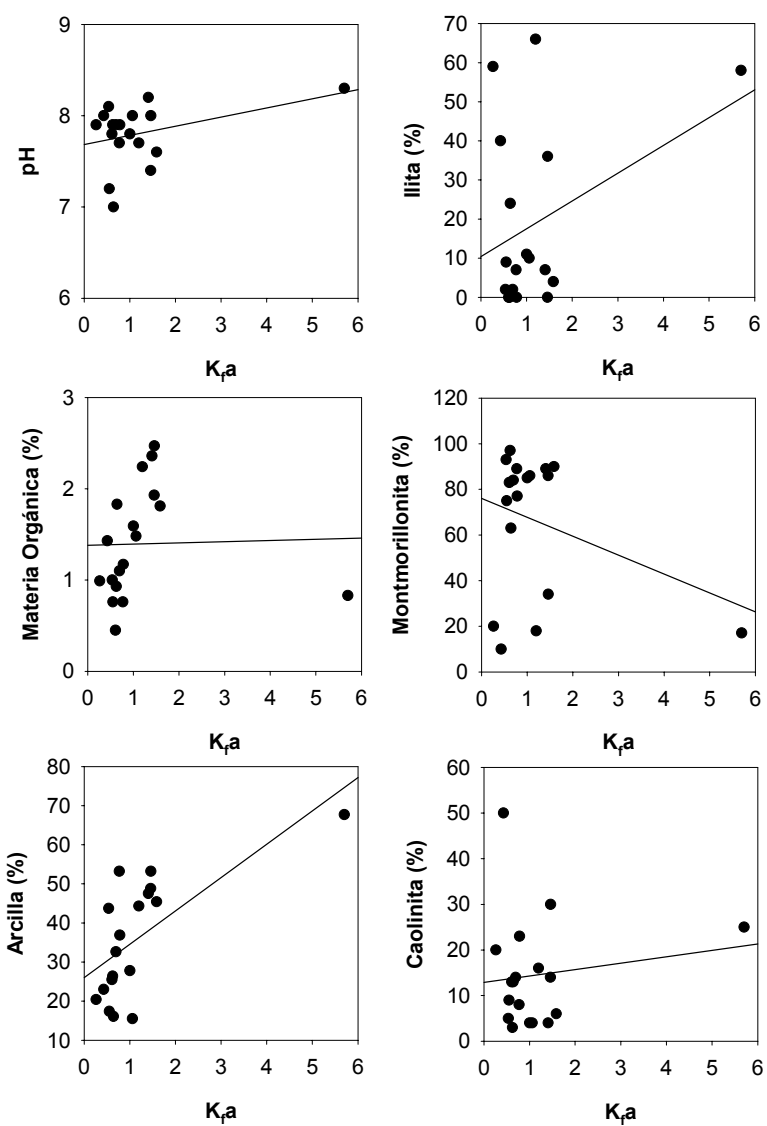


Figura III.1.4. Rectas de regresión entre  $K_{p,a}$  de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos.



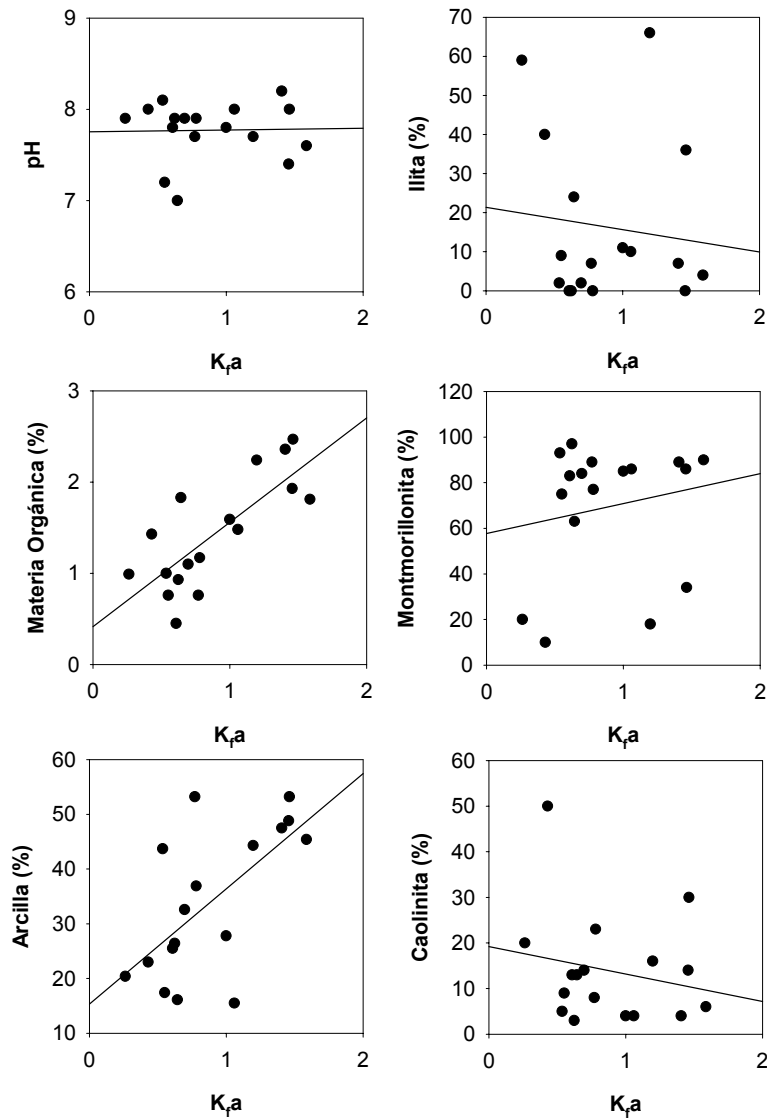


Figura III.1.5. Rectas de regresión entre  $K_{fa}$  de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos excluyendo el suelo P10.

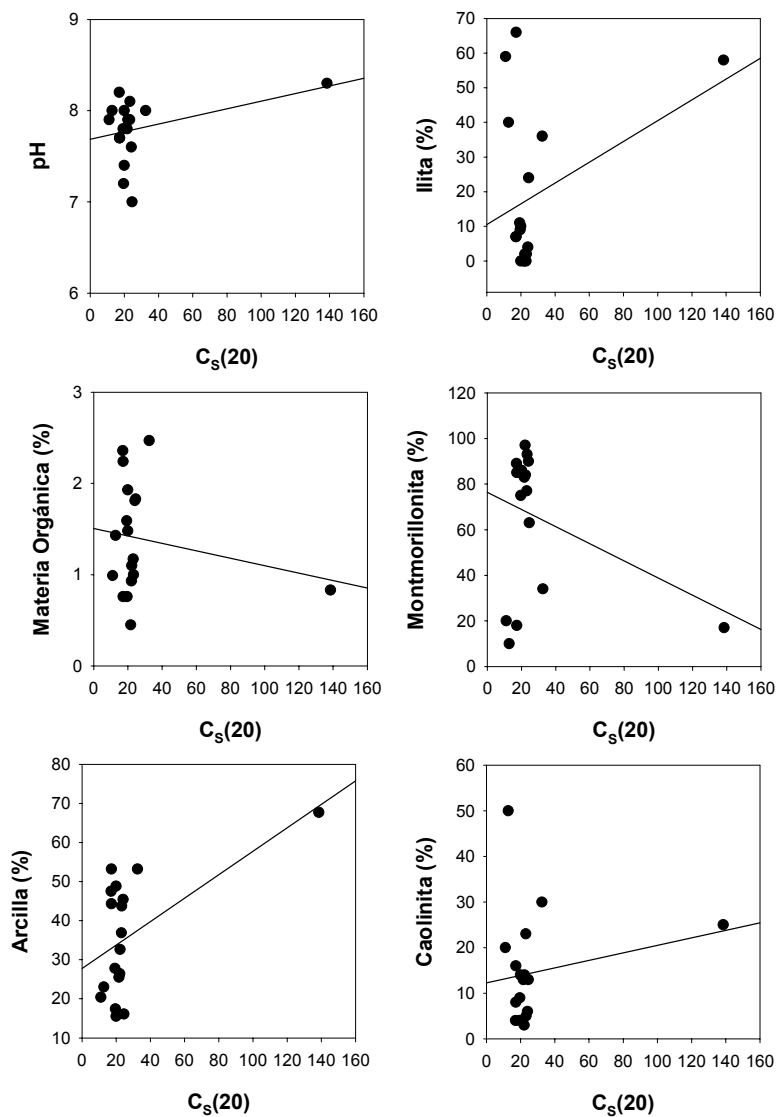


Figura III.1.6. Rectas de regresión entre  $C_s(20)$  de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, Iilita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos.

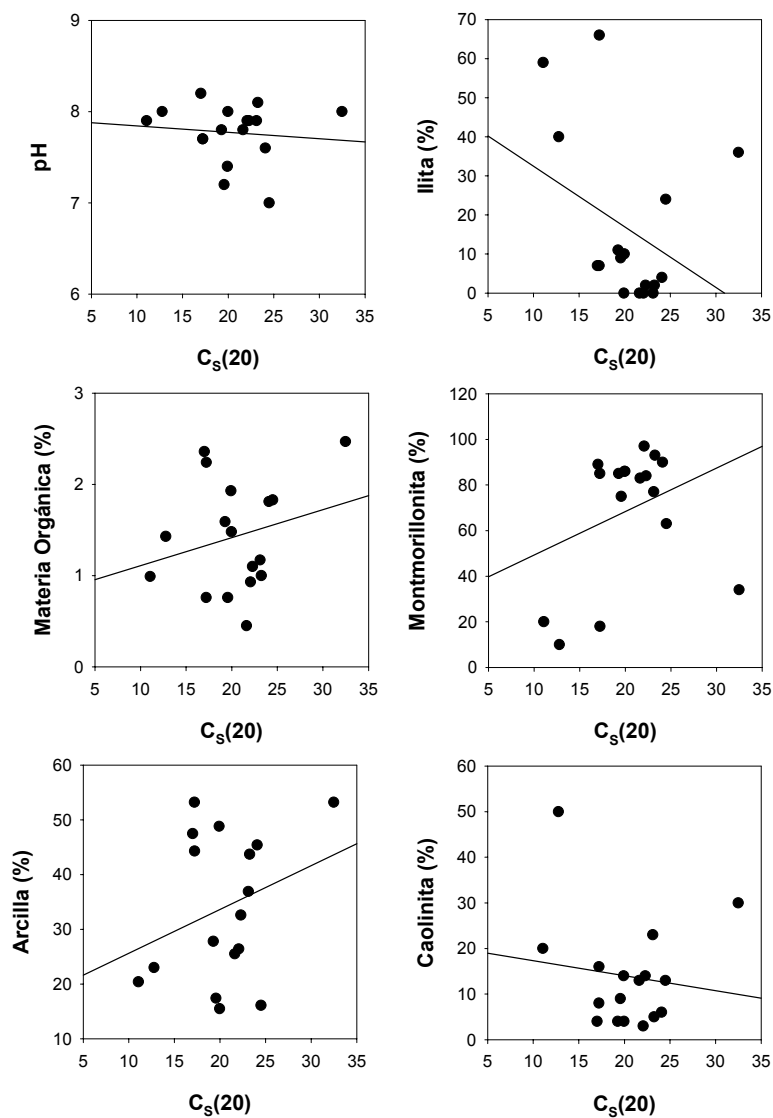


Figura III.1.7. Rectas de regresión entre  $C_s(20)$  de metalaxil en suelos y el contenido en materia orgánica, arcilla, Iilita, montmorillonita, caolinita y pH de los suelos excluyendo el suelo P10.

del suelo a la adsorción de metalaxil a altas concentraciones del fungicida también está de acuerdo con el aumento de adsorción de metalaxil por montmorillonita con la

concentración de la disolución (Andrades *et al.*, 2001). Este aumento en la adsorción de metalaxil a montmorillonita al aumentar la concentración se ha atribuido a una menor competencia entre metalaxil y las moléculas de agua de hidratación de los cationes de cambio de la montmorillonita (Andrades *et al.*, 2001)

Tabla III.1.3. Propiedades fisico-químicas de las fracciones arcillas de los suelos P7 y P10 antes y después de tratamiento con peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y coeficientes de distribución calculados a la concentración de equilibrio de 20  $\mu M$  ( $K_d20$ )

Arcilla del suelo	pH	C Orgánico (%)	CCC (meq 100g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	K <sub>d20</sub>
P7	6.9	1.44	70	120	9.9 ± 1.2
P7+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.3	0.21	53	130	9.5 ± 0.9
P10	7.0	0.54	45	104	2.8 ± 0.8
P10+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.9	0.12	27	138	57.5 ± 1.5

Para confirmar la relativa contribución de las fracciones coloidales mineral y orgánica, se realizaron estudios de adsorción con la fracción coloidal (<2  $\mu m$ ) del suelo P7 (suelo con mayor porcentaje de materia orgánica, Tabla II.1.1) y con la fracción coloidal de suelo P10 (suelo con mayor capacidad de adsorción y alto contenido en arcilla, Tabla III.1.1), antes y después del tratamiento con peróxido de hidrogeno para la eliminación de la materia orgánica. La caracterización de la fracción coloidal (fracción arcilla) antes y después del tratamiento con peróxido de hidrogeno viene indicada en la Tabla III.1.3. El tratamiento con peróxido de hidrogeno reduce el contenido de carbono orgánico de la arcilla, el pH y la capacidad de cambio catiónico (CCC), mientras que aumenta la superficie específica (S<sub>BET</sub>), especialmente en el caso del suelo P10 (Tabla III.1.3). En la fracción arcilla del suelo P7, la adsorción de metalaxil, medida como coeficiente de distribución a la concentración de 20  $\mu M$ , no sufrió alteración significativa con el tratamiento con peróxido de hidrogeno, mientras que en la fracción arcilla del suelo P10 la adsorción después del tratamiento con

peróxido de hidrógeno fue 20 veces mayor a la de la fracción arcilla sin tratar (Tabla III.1.3). El elevado aumento de  $S_{\text{BET}}$  en la arcilla del suelo P10 después del tratamiento con peróxido de hidrógeno es probablemente la razón del aumento en la adsorción. Interacciones entre los componentes minerales y orgánicos de la arcilla pueden disminuir la superficie disponible para la adsorción de plaguicidas (Pusino *et al.*, 1992). La eliminación de la materia orgánica asociada a la superficie mineral de la fracción arcilla altamente alterada de este suelo, aumenta la superficie disponible para la adsorción de metalaxil. Resultados similares fueron obtenidos para el herbicida metamitrona y tiazafurón en suspensiones de arcilla de suelos (Cox *et al.*, 1997). Estos resultados corroboran el papel importante que tienen las superficies minerales del suelo en la adsorción de metalaxil.

### **III.1.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción**

Las isotermas de desorción para los suelos en estudio a partir de la concentración inicial del plaguicida de 100  $\mu\text{M}$ , vienen representados en las Figuras III.1.8, III.1.9 y III.1.10 junto con las correspondientes isotermas de adsorción. Con excepción del suelo S2, todas las isotermas de desorción, como se puede observar en estas figuras, mostraron histéresis, es decir, una mayor cantidad de metalaxil adsorbida en función de la concentración de equilibrio en comparación con las isotermas de adsorción.

Las isotermas de desorción fueron ajustadas a la ecuación de Freundlich y los coeficientes de desorción  $K_{\text{f,d}}$  y  $n_{\text{f,d}}$  vienen indicados en la Tabla III.1.4 junto con los coeficientes de determinación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich ( $r^2$ ) y porcentaje de desorción (%D) después de tres ciclos de desorción sucesivos. También se ha calculado un coeficiente de histéresis (H) que se muestra en la tabla y que nos permite ver la irreversibilidad de la adsorción.

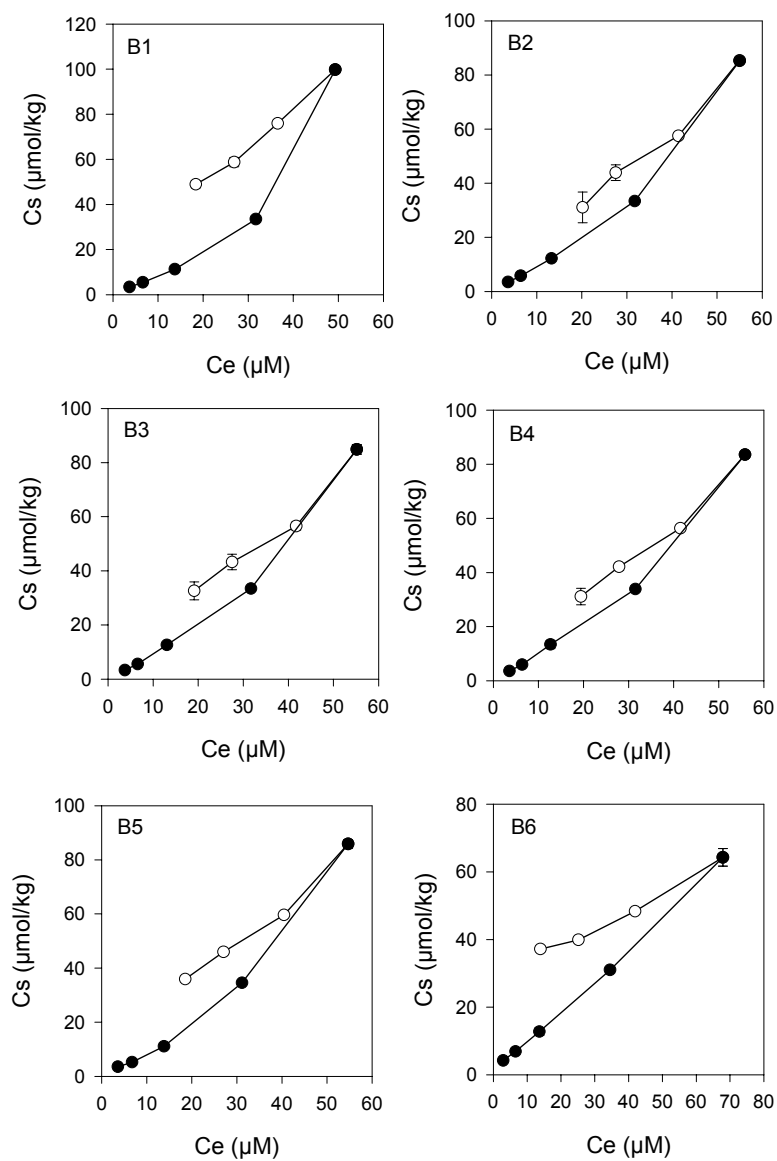


Figura III.1.8. Isothermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo B1, B2, B3, B4, B5 y B6.

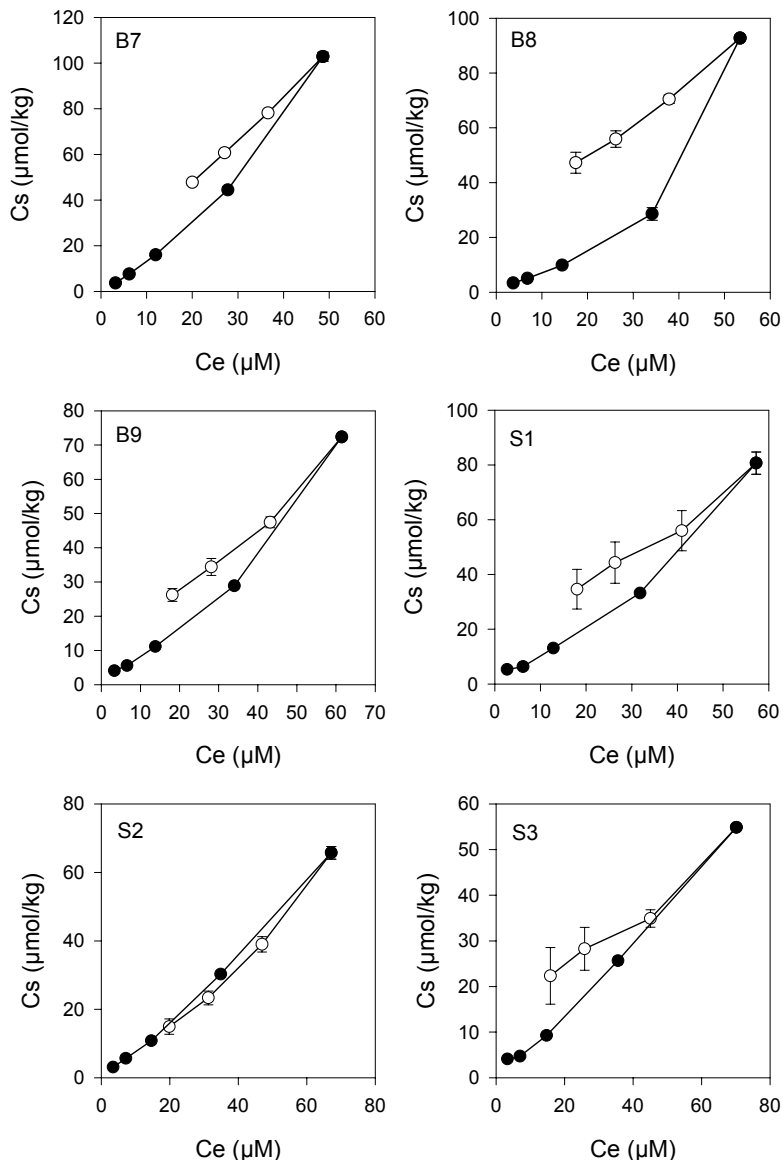


Figura III.1.9. Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo B7, B8, B9, S1, S2 y S3.

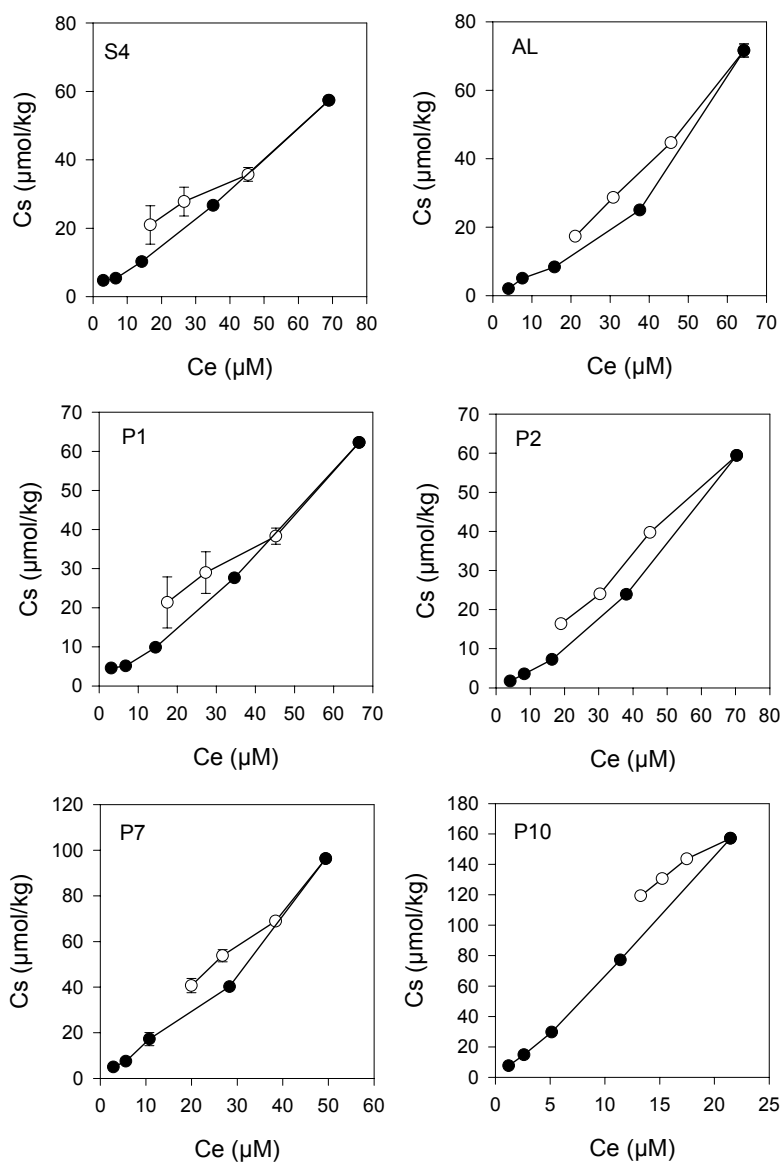


Figura III.1.10. Isothermas de adsorción-desorción de metalaxil en las muestras de suelo S4, P1, P2, P7, P10 y AL.



Tabla III.1.4. Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$  y  $n_{fd}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).

Suelo	$K_{fd}$	$n_{fd}$	$r^2$	%D	H
B1	5.69 (4.39 – 7.38)*	0.73 ± 0.08**	0.979	51	173
B2	1.77 (1.28 – 2.46)	0.96 ± 0.09	0.982	64	121
B3	2.50 (1.71 – 3.63)	0.86 ± 0.11	0.970	62	138
B4	2.07 (1.55 – 2.75)	0.91 ± 0.08	0.984	63	125
B5	3.56 (2.64 – 4.80)	0.78 ± 0.09	0.977	58	153
B6	14.1 (10.8-18.5)	0.34 ± 0.08	0.910	42	254
B7	1.42 (1.72 – 1.18)	1.06 ± 0.05	0.995	54	115
B8	2.92 (2.29 – 3.72)	0.82 ± 0.07	0.986	49	146
B9	2.34 (1.72 – 3.20)	0.82 ± 0.09	0.978	65	121
S1	4.45 (3.39 – 5.83)	0.70 ± 0.07	0.976	57	129
S2	0.38 (0.29 – 0.50)	1.21 ± 0.08	0.992	77	85
S3	4.39 (1.64 – 3.30)	0.58 ± 0.09	0.951	59	170
S4	2.99 (2.15 – 4.16)	0.68 ± 0.09	0.964	56	122
AL	0.38 (0.34 – 0.42)	1.26 ± 0.03	0.999	76	90
P1	2.32 (1.64 – 3.30)	0.76 ± 0.10	0.968	66	116
P2	0.82 (0.66 – 1.02)	1.00 ± 0.11	0.993	73	125
P7	2.62 (1.99 – 3.47)	0.91 ± 0.08	0.985	58	113
P10	27.2 (30.9 -23.9)	0.58 ± 0.05	0.988	24	185

\*- el valor entre paréntesis indica el rango de variación del valor medio  $K_{fd}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fd} \pm$  desviación estándar.

También las pendientes de las isothermas de desorción, representadas por el coeficiente  $n_d$ , fueron inferiores a las obtenidas de las isothermas de adsorción para todos los suelos, excepto el suelo S2 y el suelo AL. Los valores de desorción obtenidos para estos suelos son en la mayoría de los casos similar al observado por Monkiedje y Spiteller (2002) para el suelo franco arcilloso arenoso. Los suelos con mayor porcentaje de desorción, AL y S2, 76 y 77%, respectivamente, son los que menor valor de histéresis presentan, 90 y 85%, respectivamente. Todos los demás suelos presentan un coeficiente de histéresis mayor que 100%, lo cual es indicativo de irreversibilidad de la adsorción.

#### **III.1.1.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo**

Los coeficientes de correlación de las regresiones lineales entre las propiedades de los suelos y  $K_d$ , porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H), cuando se analizan todos los suelos y sin el suelo P10 se muestran en la Tabla III.1.5. Como se puede ver, tan sólo hay correlación significativa pero muy baja, entre  $K_d$  y el contenido en arcilla, porcentaje de desorción sin incluir el suelo P10 y contenido en montmorillonita y coeficiente de histéresis sin incluir el suelo P10 y el contenido en caolinita. En cualquier caso, los resultados indican que son los componentes minerales del suelo los que parecen tener más relevancia en la capacidad de desorción del fungicida adsorbido.

También hemos estudiado por medio de regresiones simples si existe alguna relación entre los coeficientes de adsorción  $K_a$  y los porcentajes de desorción e histéresis. En la Tabla III.1.6 se muestran estos coeficientes de correlación y en la Fig. III.1.11 las representaciones gráficas. Se puede observar que cuando se consideran todos los suelos hay una correlación significativa muy alta (negativa) entre la capacidad de adsorción ( $K_a$ ) y el porcentaje desorción. Esto indica que los suelos que retienen más

cantidad de metalaxil lo hacen más fuertemente que los suelos que adsorben una menor cantidad de metalaxil.

Tabla III.1.5. Coeficientes de correlación simple (r) entre el coeficiente de desorción  $K_{fd}$ , porcentaje de desorción %D y coeficiente de histéresis H, con y sin el suelo P10 (\*) para metalaxil y propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad del suelo	$K_{fd}$	$K_{fd}^*$	%D	%D*	H	H*
pH	0.247	-0.186	0.004	0.380	-0.032	-0.169
Materia Orgánica (%)	-0.108	0.208	0.012	0.213	-0.083	0.000
Arcilla (%)	0.468 <sup>+</sup>	-0.033	-0.303	0.124	-0.062	-0.262
Ilita (%)	0.267	-0.260	-0.045	0.388	-0.089	-0.289
Montmorillonita (%)	-0.197	0.351	0.020	-0.443 <sup>+</sup>	0.183	0.382
Caolinita (%)	0.009	-0.370	0.149	0.435	-0.357	-0.465 <sup>+</sup>

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

Tabla III.1.6. Coeficientes de correlación (r) entre  $K_{fa}$  y porcentaje de desorción (%D) e histéresis (H).

Muestras	%D	H
Todos suelos	-0.740 <sup>++++</sup>	0.376
Sin suelo P10	-0.360	0.246

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

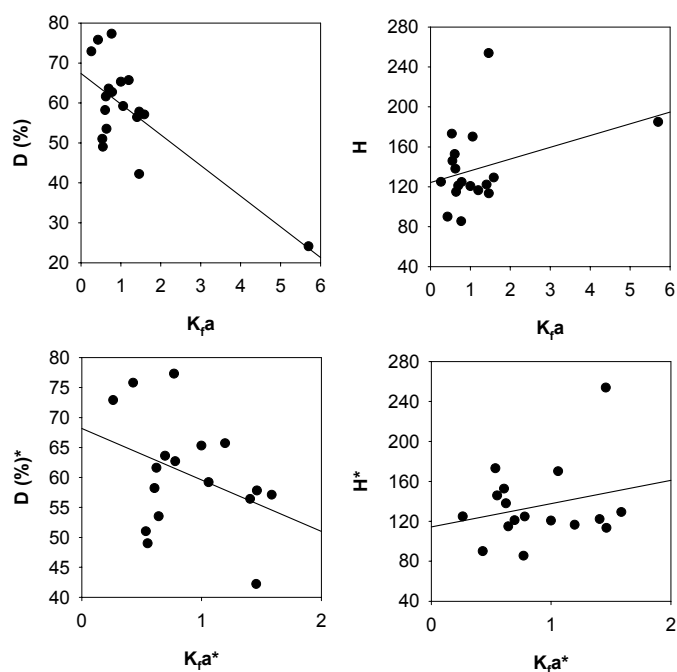


Figura III.1.11. Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_{fa}$ ) y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) de metalaxil cuando se analizan todos suelos y excluyendo el suelo P10 ( $K_{fa}^*$ , %D\*,  $H^*$ ).

### III.1.1.2. Disipación

De las dieciocho muestras de suelo utilizadas en el estudio de adsorción se seleccionaron 4 suelos, dos de Portugal y dos de España para el estudio de la disipación y de la movilidad de los tres plaguicidas en estudio. Para ello se tuvieron en cuenta las propiedades de los mismos (Tabla II.1.1) y su diferente comportamiento en la adsorción. Los suelos de Portugal seleccionados fueron uno de la región de Beja, suelo B6 y el otro de Serpa, S2. De España se seleccionaron los suelos P2 y P7.

La Figura III.1.12 muestra las curvas de disipación de metalaxil en los suelos seleccionados. Las curvas de disipación de metalaxil se ajustaron a una cinética de

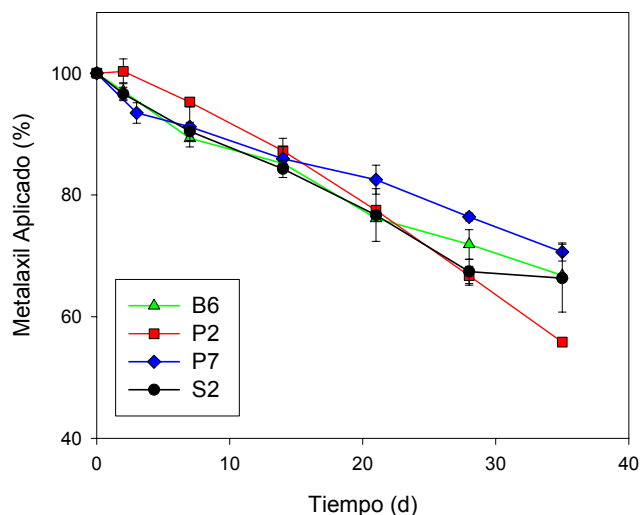


Figura III.1.12. Representación gráfica de las curvas de disipación de metalaxil en los suelos B6, P, P7y S2.

Tabla III.1.7. Tiempos de vida media del fungicida metalaxil ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y algunas características de los suelos estudiados.

Suelo	$t_{1/2}$ (d)	$r^2$	$K_{fa}$	$C_s20$	%D
B6	59 (56-62)*	0.987	1.46	20	42
P2	48 (44-52)	0.975	0.26	11	73
P7	76 (72-81)	0.984	1.46	32	58
S2	52 (49-53)	0.991	0.77	17	77

\* - el valor entre paréntesis indica el rango de variación del valor medio de  $t_{1/2}$ .

primer orden y a partir de éstas se calcularon los tiempos de vida media en cada suelo, que se muestran en la Tabla III.1.7 junto con los coeficientes de determinación obtenidos en el ajuste lineal de la ecuación de cinética de primer orden. El valor medio de  $t_{1/2}$  en los suelos naturales es de 59 días, que está de acuerdo con estudios de laboratorio similares hechos por Droby y Coffey (1991), Sukul y Spiteller (2001) y con trabajos de campo realizados por Di *et al.* (1998), Davison y McKay (1999) y Almvik *et al.* (2003).

Se puede observar que la disipación del fungicida aumenta en el siguiente orden:  $P7 \ll B6 < S2 \leq P2$ . Los procesos de adsorción protegen a los plaguicidas de la degradación, ya que los hace inaccesibles a los microorganismos del suelo, mientras que por el contrario los procesos de desorción favorecen la biodegradación (Scow y Hutson, 1992). Como vimos en sección anterior, la arcilla y la MO contribuyen significativamente a la adsorción de metalaxil (III.1.1.2). Los suelos S2 y P2 son los que presentan una menor persistencia de metalaxil (Tabla III.1.7). Estos suelos son también los de menor capacidad de adsorción (Tabla III.1.1) y mayor porcentaje de desorción de metalaxil (Tabla III.1.4). Los suelos B6 y, especialmente el suelo P7, de mayor contenido en materia orgánica, presentan valores de vida media mayores. Los valores de  $K_f$  son similares (1.46), si bien P7 tiene una mayor capacidad de adsorción de metalaxil a altas concentraciones ( $C_s20=20$  y  $32 \mu\text{mol/kg}$  suelo para B6 y P7, respectivamente), lo cual justificaría su mayor persistencia. El porcentaje de desorción de estos suelos es inferior al de los suelos S2 y P2. Sin embargo, no existe una relación lineal entre  $t_{1/2}$  y adsorción o desorción. Esto indica que, si bien la adsorción puede proteger el plaguicida de la degradación, otros factores o propiedades físicas, químicas y microbiológicas de los suelos afectan también la persistencia de metalaxil en suelos.

### III.1.1.3. Movilidad

Los estudios de movilidad de los plaguicidas fueron realizados con los mismos suelos seleccionados para el estudio de la disipación B6, S2, P2 y P7. Se prepararon columnas de suelo empaquetadas manualmente como se indicó en capítulo II.2.3.1 siendo las dosis de aplicación las mismas que para la disipación.

La forma específica de la curva de elución depende de las propiedades físico-químicas del compuesto orgánico y del suelo, de la composición y estructura en la cual se mueve (Beck *et al.*, 1993). Dado que el estudio de la movilidad se ha realizado en columnas de suelo empaquetadas manualmente, el movimiento de los plaguicidas estará controlado fundamentalmente por las propiedades del mismo y las propiedades físico-químicas del suelo.

Las curvas de elución relativa y acumulada de metalaxil en los cuatro suelos seleccionados, obtenidas lavando las columnas de suelo empaquetadas manualmente con  $\text{CaCl}_2$  0.01 M, se muestran en la Figura III.1.13. En la Tabla III.1.8 están indicados los volúmenes de poros aplicados para que empiece a detectarse metalaxil en los lixiviados (VPinicio), el correspondiente a la máxima concentración de metalaxil (VPmáx) y los volúmenes de poro para la lixiviación del 50% de metalaxil aplicado (VP(50%)), así como la cantidad total lixiviada para cada suelo.

Como se puede observar por la Fig. III.1.13 (a), metalaxil empieza a detectarse en los lixiviados por orden creciente de volúmenes de poro (VP) en los suelos:  $B6 < P2 < S2 < P7$ , con VP del máximo de concentración del fungicida (% del aplicado) para todos los suelos mayor que la unidad en el orden  $P2 < S2 < B6 \leq P7$ . El hecho de que el máximo de la curva de elución esté a la derecha de la unidad indica una contribución de los fenómenos de adsorción del fungicida a los coloides del suelo en la movilidad (Van Genuchten *et al.*, 1990; Beck *et al.*, 1993). Esto se ve corroborado por la relación inversa entre VPmax y la capacidad de adsorción de los suelos como se observa también en la Tabla III.1.8. En estudios de movilidad en suelos empaque-

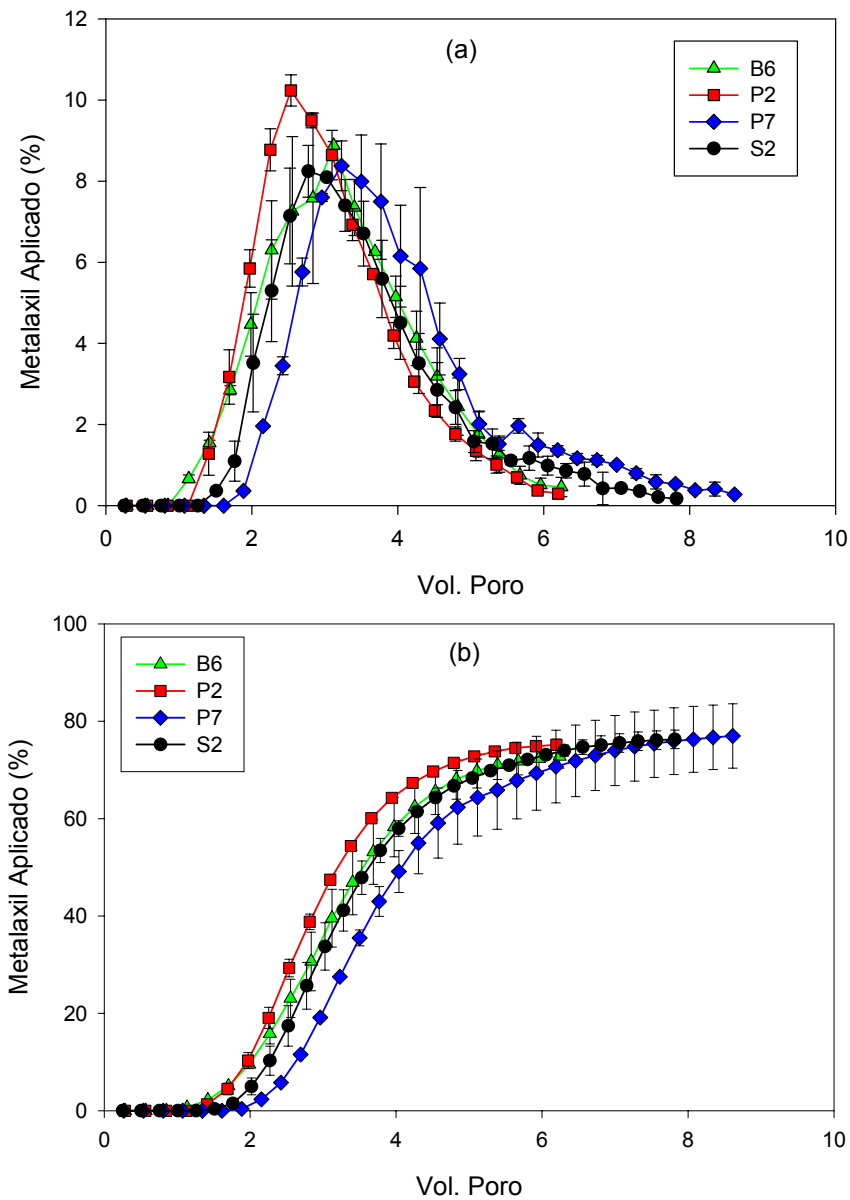


Figura III.1.13. Curvas de elución relativa (a) y acumulada (b) de metolaxil en los suelos B6, P2, P7 y S2.



Tabla III.1.8. Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación (VPinicio), para el máximo de concentración (VPmax) y para el 50% lixiviado (VP(50%)).

Suelo	VP inicio	VP max	VP (50%)	Total lixiviado	K <sub>a</sub>
B6	1.1	3.1	3.5	72.7 ± 2.4	1.46
S2	1.5	2.8	3.6	76.3 ± 1.9	0.77
P2	1.3	2.5	2.7	75.2 ± 1.1	0.26
P7	1.9	3.2	4.1	77.0 ± 6.6	1.46

tados, Sharma y Awasthi (1997) observaron una fuerte influencia de la capacidad de adsorción en la movilidad de metalaxil. Sin embargo, aunque los suelos B6 y P7 tengan la misma capacidad de adsorción de metalaxil, la curva de elución de metalaxil en el suelo P7 está más desplazada hacia la derecha, debido a que los VP inicio son muy diferentes: metalaxil empieza a detectarse en los lixiviados de B6 mucho antes que en los de P7. Esto puede ser debido a la mayor proporción de arcilla y menor contenido en arena (Tabla II.1.1) que posee el suelo P7 frente al suelo B6, haciendo que el movimiento del agua, y por tanto de los solutos, sea más lento favoreciendo además la adsorción al aumentar el tiempo de contacto con el suelo. Esto estaría de acuerdo con el menor volumen de poro del suelo B6 (176 ml) en comparación con el P7 (186 ml).

Las curvas de elución de metalaxil en los suelos estudiados tienen una forma casi simétrica. Tan sólo el suelo P7 tiene una cola de mayor duración, indicando que en este suelo predominan los procesos de difusión del fungicida a través de los poros menor tamaño y de adsorción-desorción (Beck *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1997b). Esto también es consecuencia del alto contenido en arcilla del suelo P7.

Cuando se representan de forma acumulativa los porcentajes de metalaxil recuperados en los lixiviados (curvas de elución acumulativas) se obtienen las curvas

mostradas en Fig. III.1.13 (b). Se puede ver que la recuperación de metalaxil en los lixiviados de las columnas de suelo es alta, próxima a un 80% en todos los suelos estudiados, indicando la poca relevancia del proceso de degradación en la lixiviación en las condiciones experimentales utilizadas (columna de suelo) y durante esta experiencia. El porcentaje de metalaxil lixiviado está muy próximo al porcentaje obtenido por Sharom y Edgington (1986) (83%). Estos resultados confirman la gran movilidad de metalaxil en los suelos, como ponen de manifiesto los estudios de Kookana *et al.* (1995) y de Andrades *et al.* (2001).

## **III.1.2. TRIASULFURÓN**

### **III.1.2.1. Estudios de adsorción-desorción**

#### **III.1.2.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción**

En la Figura III.1.14 está representado el espectro UV-VIS de triasulfurón a pH 2 y en la Figura III.1.15 un cromatograma de un patrón de 100  $\mu\text{M}$ . En el espectro de absorbancia se observan dos picos, a 222.5 y a 286.4 nm, estando el de mayor intensidad próximo a los 230 nm, longitud de onda escogida para el análisis de triasulfurón. El tiempo de retención de este herbicida es de 3.4 min. usando como fase móvil tampón fosfato a pH 2 y acetonitrilo (60:40, respectivamente) (Fig. III.1.15).

En la Fig. III.1.16 están representadas las isotermas de adsorción de triasulfurón obtenidas para los suelos estudiados, después de hacer interaccionar las distintas concentraciones del herbicida con los suelos indicados durante 24 h a la temperatura de  $22\pm 2$  °C. Debido a la baja adsorción de triasulfurón en los suelos B5, B6, B9, S1, S2, S3 y S4, no fue posible obtener las isotermas en el rango de concentraciones estu-

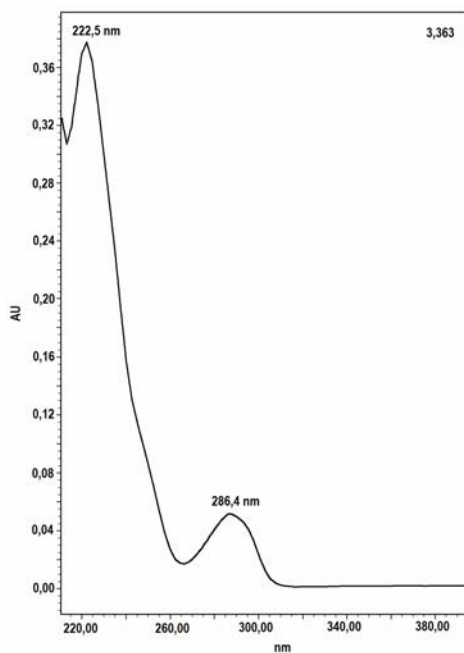


Figura III.1.14. Espectro de absorción de triasulfurón en  $\text{CaCl}_2$  0.01M a pH2.

SampleName	P 100	Sample Type	Unknown
Vial	1	Date Acquired	25/05/2002 17:30:42
Injection	1	Acq Method Set	Triasulfuron
Injection Volume	25.00 ul	Processing Method	Triasulfuron1
Channel	996	Date Processed	25/05/2002 17:36:11
Run Time	5,0 Minutes		

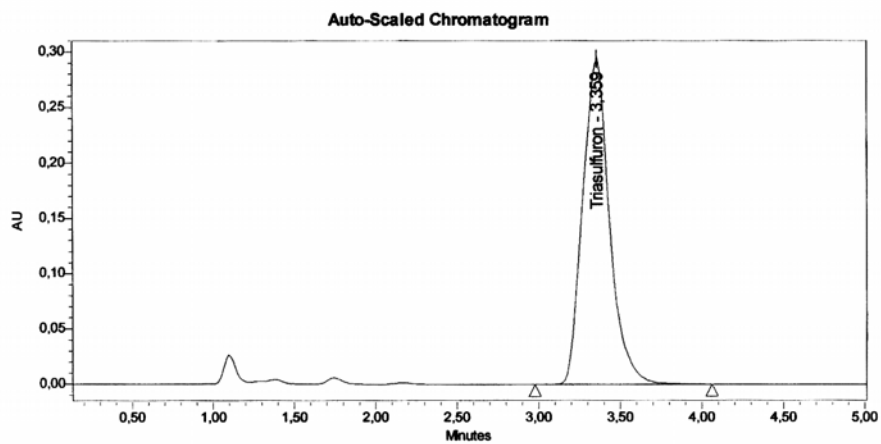


Figura III.1.15. Cromatograma de triasulfurón, con fase móvil tampón fosfato (pH 2) y acetonitrilo (60:40, respectivamente) y columna  $\text{C}_{18}$  (sección II.2.4).

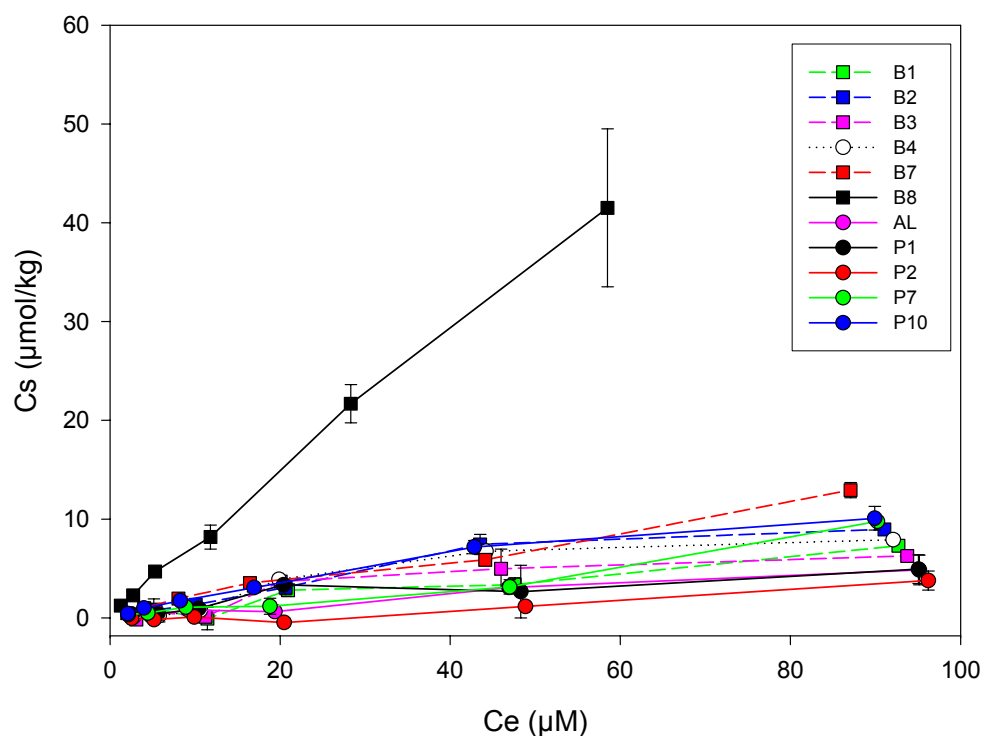


Figura III.1.16. Isotermas de adsorción de triasulfurón para las muestras de suelo en estudio.

diados. Las isotermas fueron ajustadas a la ecuación de Freundlich y los coeficientes,  $K_f a$  y  $n_f a$ , así como el coeficiente de determinación y las cantidades adsorbidas a la concentración de equilibrio de 20  $\mu\text{M}$  ( $C_{s20}$ ) vienen indicadas en la Tabla III.1.9.

Según la clasificación de Giles *et al.* (1960), las isotermas de adsorción de triasulfurón en los suelos B7, B8, S1, S2, AL, P1, P7 y P10 son del tipo L ( $n_f < 1$ ), que representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le es más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Es típica de los solutos ionizables, como el triasulfurón, y superficies de carga opuesta (Beck *et al.*, 1993). También se encuentran algunas del tipo S (B3 y B4) y del tipo C (B1, B2). Blacklow y Pheloung (1991) al realizar la adsorción en un suelo franco arenoso ácido ajustaron la isoterma

de adsorción a la ecuación de Langmuir y obtuvieron un máximo de adsorción de 2.34  $\mu\text{g/g}$  de suelo, que corresponde a 5.8  $\mu\text{mol/kg}$  de suelo para triasulfurón, lo que está dentro del rango obtenido en nuestros suelos.

Tabla III.1.9. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste. Cantidades adsorbidas para la  $C_e$  de 20  $\mu\text{M}$   $C_s(20)$ .

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$
B1	0.073 (0.048 - 0.110)*	$1.03 \pm 0.14^{**}$	0.930	1.6
B2	0.142 (0.115 - 0.176)	$0.98 \pm 0.07$	0.979	2.7
B3	0.041 (0.006 - 0.268)	$1.16 \pm 0.57$	0.577	1.3
B4	0.033 (0.019 - 0.059)	$1.33 \pm 0.19$	0.923	1.8
B7	0.299 (0.262 - 0.342)	$0.84 \pm 0.05$	0.988	3.7
B8	0.955 (0.897 - 1.017)	$0.92 \pm 0.02$	0.997	15.1
S1	0.230 (0.160 - 0.331)	$0.46 \pm 0.15$	0.749	0.9
S2	0.320 (0.273 - 0.394)	$0.33 \pm 0.07$	0.889	0.9
AL	0.075 (0.110 - 0.051)	$0.90 \pm 0.13$	0.920	1.1
P1	0.151 (0.095 - 0.251)	$0.77 \pm 0.16$	0.847	1.5
P7	0.212 (0.191 - 0.235)	$0.90 \pm 0.04$	0.994	3.2
P10	0.274 (0.237 - 0.318)	$0.87 \pm 0.05$	0.985	3.4

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.

Las isotermas de adsorción de triasulfurón muestran que su adsorción es muy baja en comparación con las isotermas obtenidas para metalaxil, variando la capacidad de adsorción ( $K_{fa}$ ) de 0.033 a 0.955 y  $n_{fa}$  de 0.33 a 1.33 (Tabla III.1.9). Siendo triasulfurón un ácido débil, con  $pK_a$  de 4.64 a 20 °C (Tomlin, 2000), a pH 5.5 cerca de

95% de las moléculas en disolución está en la forma aniónica mientras que a pH 6.5 cerca del 99% (Oppong y Sagar, 1992), lo que explica su baja adsorción a suelos que tienen coloides con carga negativa permanente (Sarmah *et al.*, 1998). En nuestros suelos, el pH varía desde 7.0 (B7) a 8.3 (P10) (Tabla II.1.1), por lo que en la disolución del suelo las moléculas de triasulfurón se encontrarán con carga negativa. Sarmah *et al.* (2000) también encontraron una adsorción muy baja en un suelo franco arenoso con pH 9.4 y contenido de carbono de 0.71%. Como se muestra en la Fig. III.1.16, el suelo arenoso B8 es el que adsorbe mayor cantidad de triasulfurón tanto a altas como a bajas concentraciones (Tabla III.1.9). Este suelo tiene un alto contenido en arena y un pH de 7.2, uno de los más bajos de los suelos estudiados. Si bien el pH de este suelo está por encima del pKa de la molécula, el análisis de pH del suelo B8 en presencia de la disolución de herbicida es de 5.5, mientras que por ejemplo, el suelo B7 también de alto contenido en arena y pH 7.0 tiene un valor de 6.8. Este menor pH puede explicar la gran diferencia que se observa en la adsorción de triasulfurón en el suelo B8 con los demás suelos estudiados. Además, hay que tener en cuenta que el pH próximo a las superficies adsorbentes puede ser hasta dos unidades más bajas que el pH de la solución del suelo (Mortland, 1970). Abdullah *et al.* (2001) encontraron también una correlación negativa de la adsorción de metsulfurón-metil con el pH, esto es, observaron un decrecimiento de la adsorción de la sulfonil urea con el aumento del pH.

Estudios de adsorción de este herbicida a montmorillonitas homoiónicas (Pusino *et al.*, 2000) mostraron que triasulfurón se adsorbe rápidamente a montmorillonitas saturadas en aluminio y hierro ( $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), mientras que no se adsorbe a montmorillonita saturadas en calcio y sodio ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ), siendo las isothermas obtenidas del tipo S. Esto también es indicativo de la importancia del pH en la adsorción de triasulfurón, pues el pH de las suspensiones de montmorillonitas homoiónicas saturadas en  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  es mucho más ácido que el de las montmorillonitas saturadas de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^{+}$ .

### III.1.2.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades de los suelos

Para ver qué propiedades de los suelos influyen en la adsorción de triasulfurón se hicieron regresiones lineales simples de  $K_f a$  y  $C_s(20)$  frente a las distintas propiedades de los suelos. En la Tabla III.1.10 vienen indicados los valores de correlación obtenidos y en las Fig. III.1.17 y III.1.18 las representaciones gráficas para  $K_f a$  y  $C_s(20)$ , respectivamente.

El pH es la única propiedad de los suelos que se correlaciona significativamente con la adsorción de triasulfurón a bajas concentraciones. Esta correlación es negativa, es decir, a medida que aumenta el pH el valor de  $K_f a$  disminuye. Estudios realizados con triasulfurón en suelos con una mayor variabilidad de pH también encontraron una correlación significativa negativa de la adsorción con el pH (Walker y Welch, 1989), al igual que otras sulfonilureas (Walker *et al.*, 1989; Abdullah *et al.*, 2001).

Tabla III.1.10. Coeficientes de correlación simple (r) de los coeficientes de adsorción  $K_f a$  y  $C_s(20)$  para triasulfurón frente a propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad del suelo	$K_f a$	$C_s(20)$
pH	-0.591 <sup>++</sup>	-0.494
Materia Orgánica (%)	-0.236	-0.257
Arcilla (%)	-0.237	-0.387
Ilita (%)	-0.033	-0.005
Montmorillonita (%)	0.062	0.039
Caolinita (%)	-0.223	-0.136

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

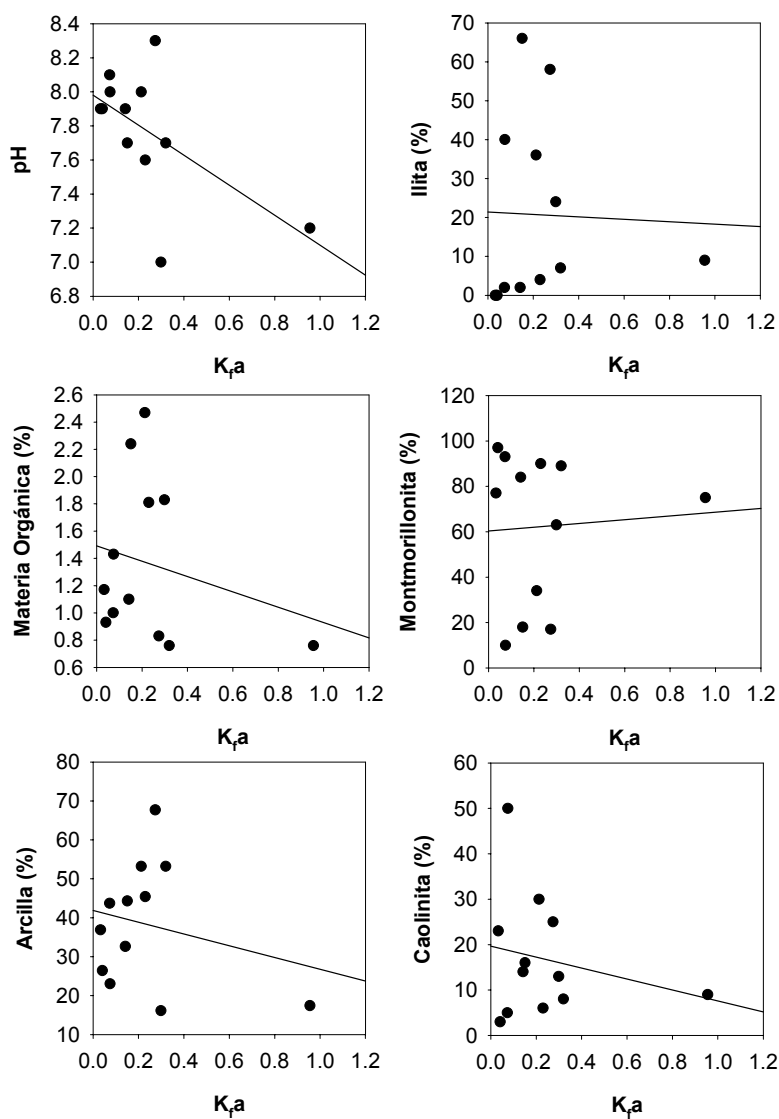


Figura III.1.17. Rectas de regresión entre  $K_{p,a}$  de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.



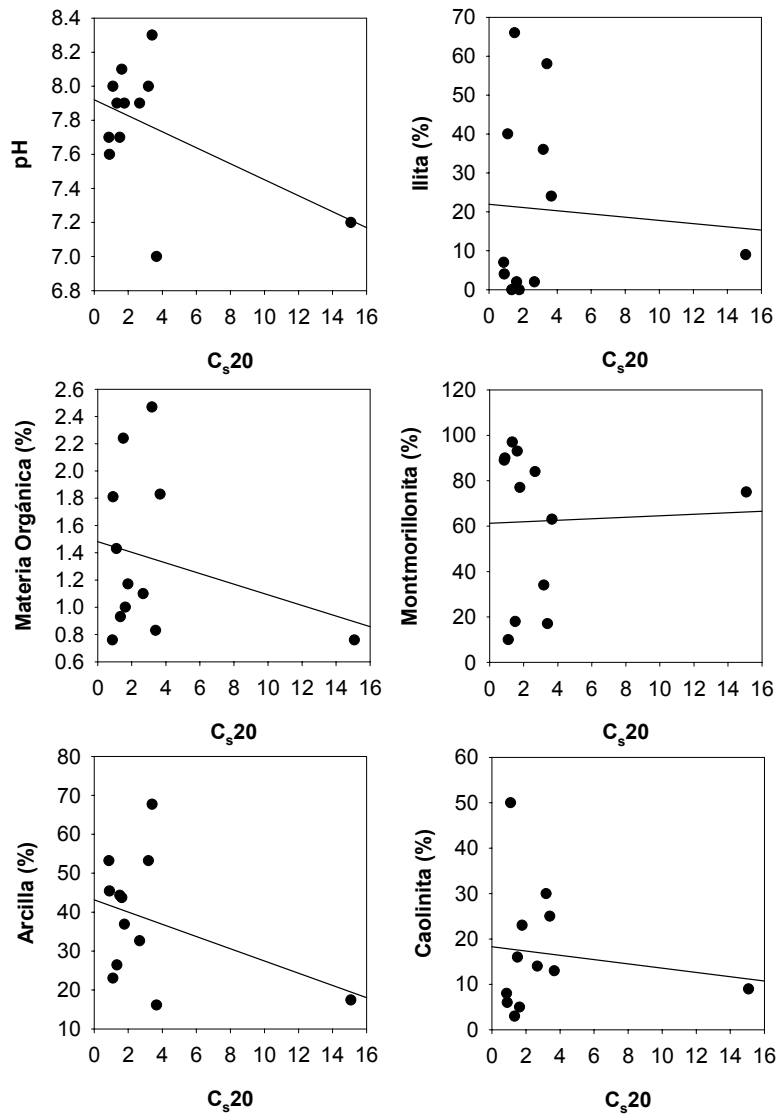


Figura III.1.18. Rectas de regresión entre  $C_{s20}$  de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.

### III.1.2.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción

Las isotermas de desorción de triasulfurón a partir de la concentración inicial de 100  $\mu\text{M}$ , vienen representadas en las Figuras III.1.19. Las isotermas fueron ajustadas a la ecuación de Freundlich y los coeficientes de desorción  $K_d$  y  $n_d$  vienen indicados en la Tabla III.1.11 junto con el coeficiente de determinación del ajuste ( $r^2$ ), porcentaje de desorción al final del estudio (%D) e histéresis (H).

Al contrario de lo observado con metalaxil, todos los suelos, con excepción del B7, tienen una desorción negativa, es decir, la isoterma de desorción está por debajo de la de adsorción (Fig. III.1.19). El fenómeno de desorción negativa o histéresis negativa puede ser debido al aumento del pH de la solución en los ciclos de desorción, lo cual favorecería la desorción de triasulfurón. En cualquier caso, la histéresis negativa sólo se observa en presencia de adsorción-desorción altamente reversibles y que implican interacciones débiles (Barriuso *et al.*, 1999).

Exceptuando el suelo B7, los valores de  $K_d$  son menores que los de adsorción, indicando que la adsorción de triasulfurón en los suelos estudiados es muy débil, como se puede confirmar por los elevados valores del porcentaje de desorción (Tabla III.1.11) que son, en general, mayores que los obtenidos para metalaxil. Los valores más bajos de desorción pertenecen a los suelos B7 y B8 de pH más bajo y que presentaron valores considerablemente altos de adsorción ( $K_a$ ). También los valores de H son menores que 100, indicando la desorción negativa de triasulfurón para los suelos que presentaron menor  $K_a$  que  $K_d$ .

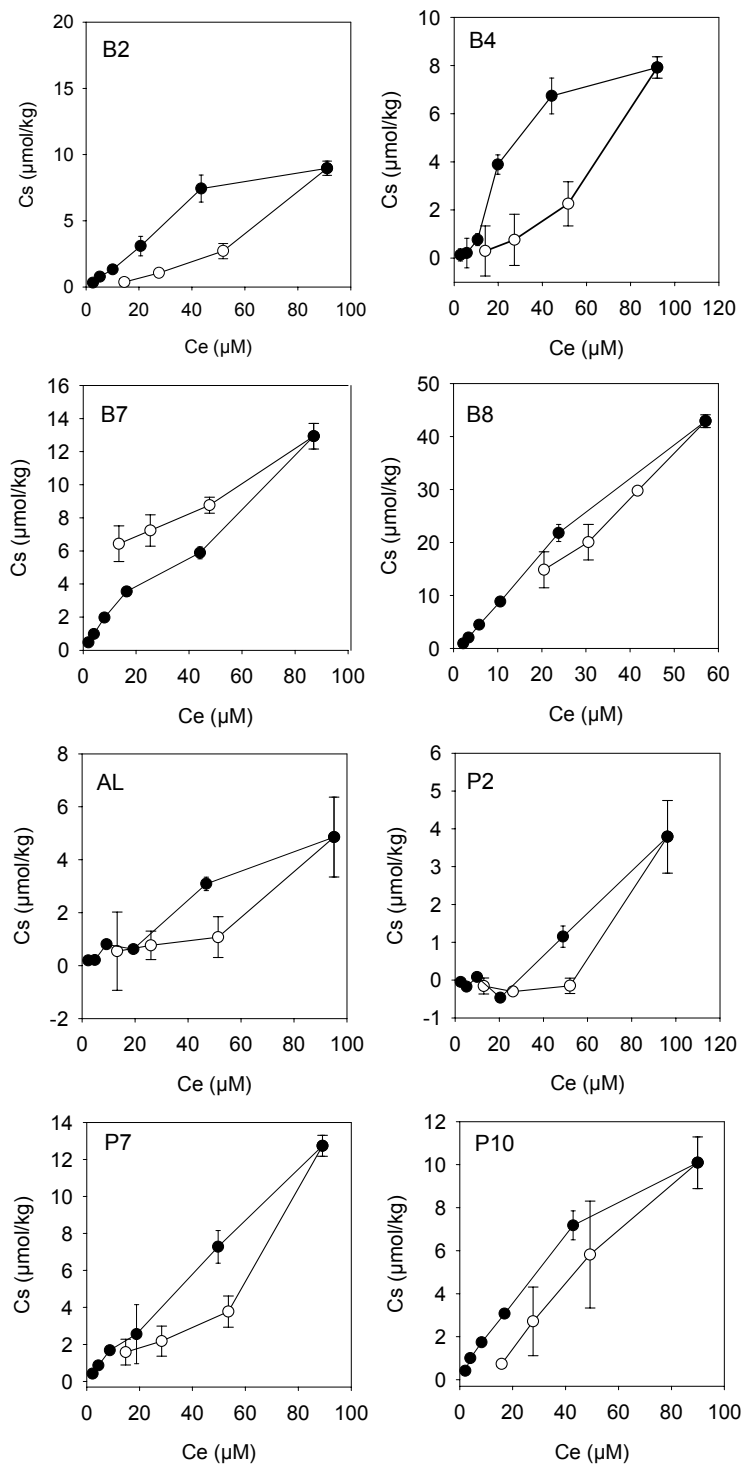


Figura III.1.19. Isothermas de adsorci3n-desorci3n de triasulfur3n en las muestras de suelo B2, B4, B7, B8, AL, P2, P7 y P10.

Tabla III.1.11. Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$  y  $n_{fd}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).

Suelo	$K_{fd}$	$n_{fd}$	$r^2$	% D	H
B2	0.004 (0.003 – 0.005)*	$1.71 \pm 0.09^{**}$	0.995	96	57
B4	0.003 (0.002 – 0.004)	$1.75 \pm 0.12$	0.991	96	76
B7	2.331 (1.788 – 3.040)	$0.37 \pm 0.07$	0.925	50	229
B8	0.595 (0.439 – 0.807)	$1.05 \pm 0.08$	0.987	66	88
AL	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
P2	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
P7	0.066 (0.040 – 0.109)	$1.08 \pm 0.14$	0.970	87	84
P10	0.015 (0.007 – 0.035)	$1.49 \pm 0.23$	0.955	93	56

(a) - No fue posible calcular.

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fd}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fd} \pm$  desviación estándar.

#### III.1.2.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo

En la Tabla III.1.12 vienen indicados los coeficientes de correlación entre  $K_{fd}$ , el porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) frente a las distintas propiedades de los suelos. En las Fig. III.1.20, III.1.21 y III.1.22 se muestran las rectas de regresión.

Al igual que ocurrió con los coeficientes de adsorción, el pH se correlaciona significativamente de forma negativa con la capacidad de desorción, en menor grado con el coeficiente de histéresis y muy significativamente de forma positiva con el

porcentaje de desorción. Estos resultados confirman que cuanto mayor el pH del suelo, además de ser menor la adsorción, mayor es la desorción de triasulfurón.

Tabla III.1.12. Coeficientes de correlación simple (r) entre el coeficiente de desorción  $K_{fd}$ , porcentaje desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad del suelo	$K_{fd}$	%D	H
pH	-0.837 <sup>++</sup>	0.921 <sup>+++</sup>	-0.782 <sup>+</sup>
Materia Orgánica (%)	0.262	-0.185	0.411
Arcilla (%)	-0.640	0.696	-0.586
Ilita (%)	-0.002	0.099	-0.001
Montmorillonita (%)	0.151	-0.146	0.120
Caolinita (%)	-0.506	0.594	-0.365

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

También hemos estudiado por medio de regresiones simples si existe alguna relación entre los valores de  $K_{fa}$  y los porcentajes de desorción y histéresis. No se encontró ninguna correlación significativa entre estos coeficientes y la capacidad de adsorción de triasulfurón. Los valores de correlación obtenidos (r) fueron -0.559 y 0.072, para %D y H respectivamente.

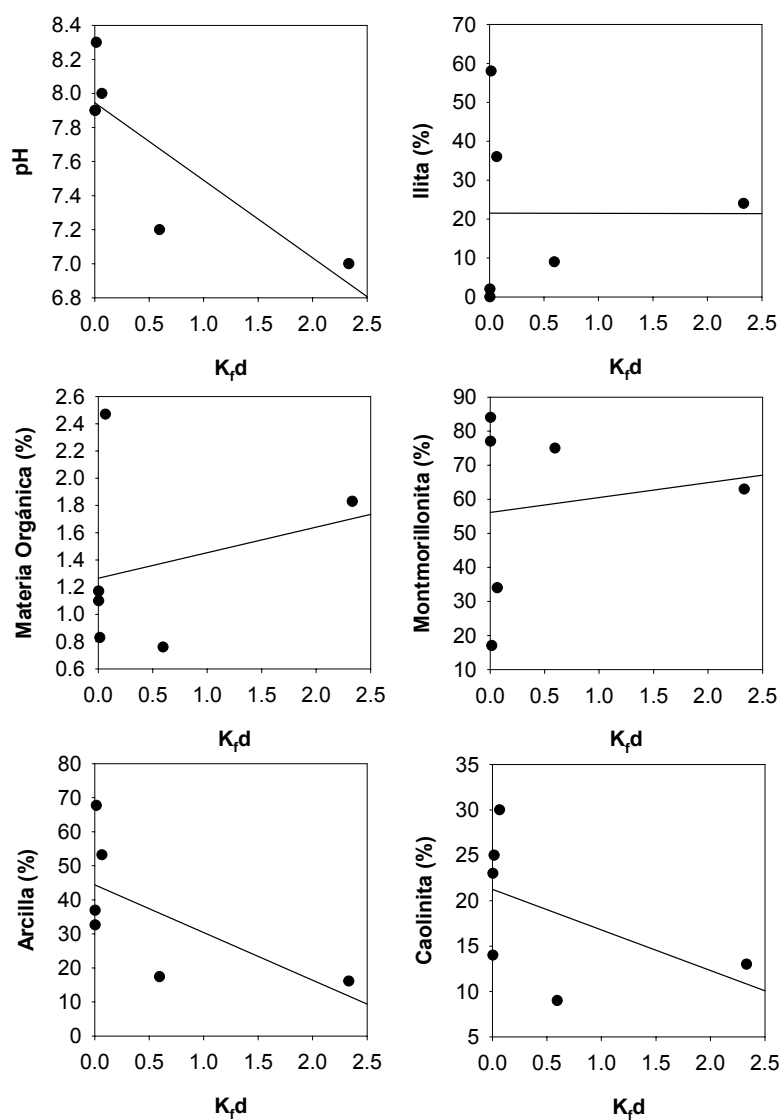


Figura III.1.20. Rectas de regresión entre coeficiente de desorción ( $K_d$ ) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.

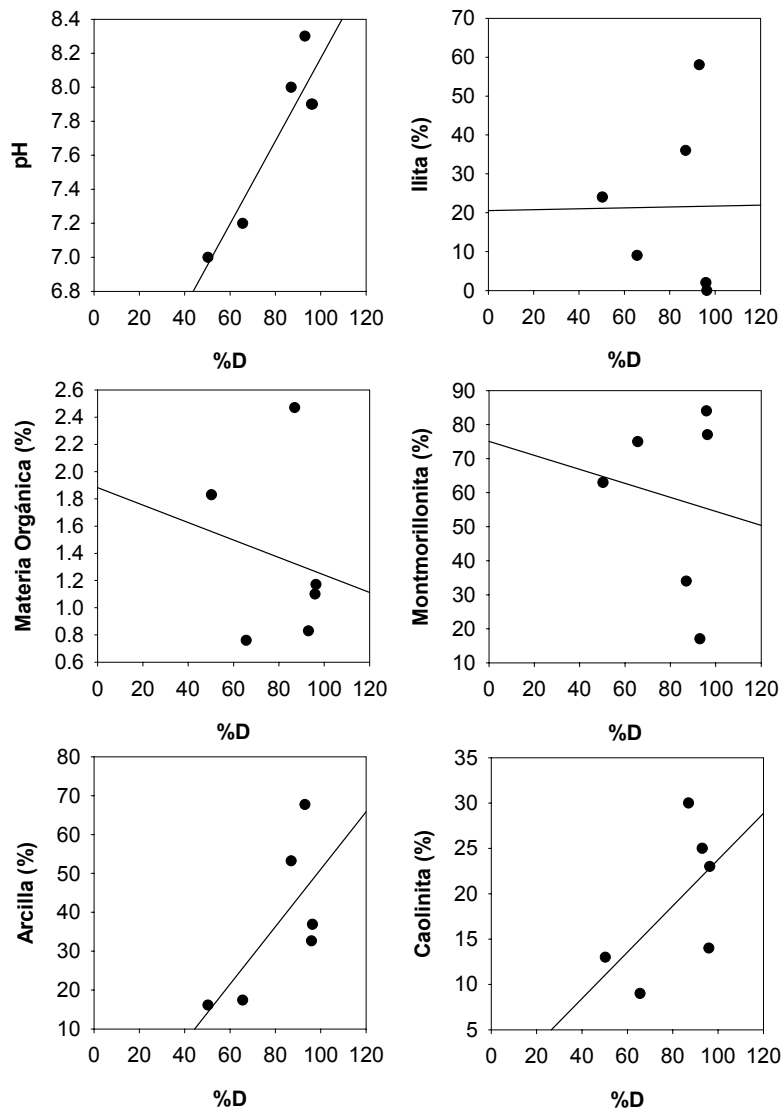


Figura III.1.21. Rectas de regresión entre porcentaje de desorción al final del experimento (%D) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.

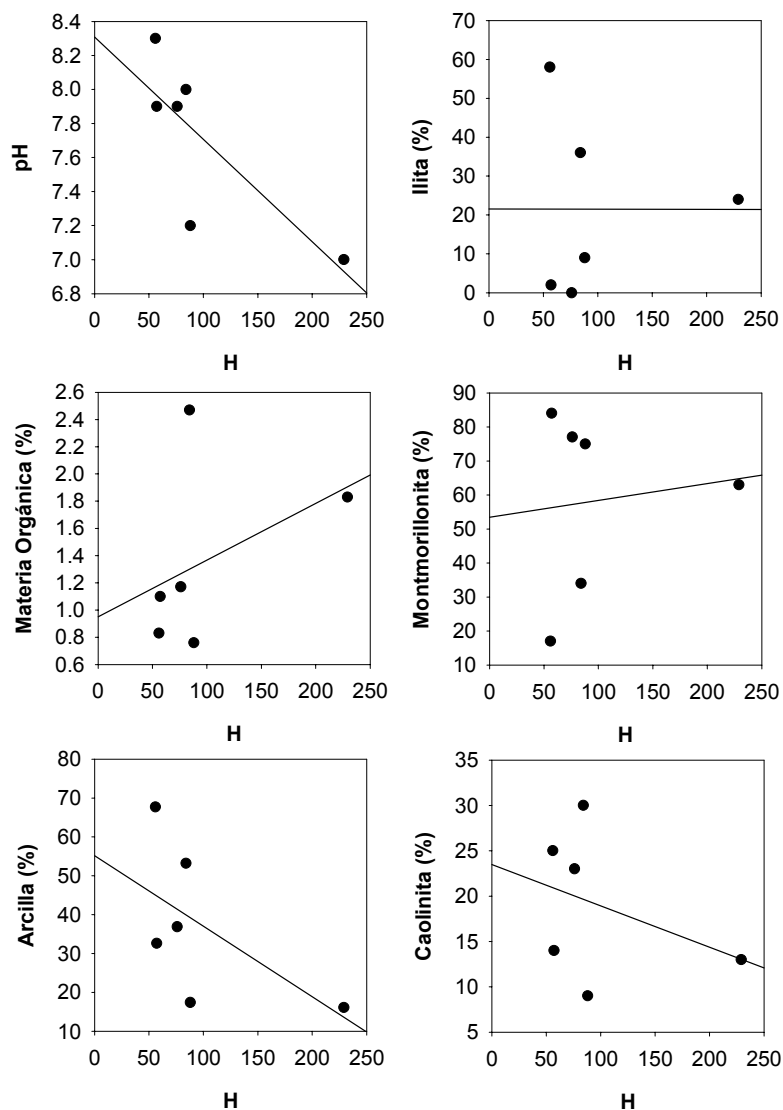


Figura III.1.22. Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis (H) de triasulfurón y las distintas propiedades de los suelos naturales estudiados.



### III.1.2.2. Disipación de triasulfurón en suelos naturales

Las curvas de disipación de triasulfurón en los suelos naturales B6, P2, P7 y S2 están representadas en la Fig. III.1.23 y los valores del tiempo de vida media calculados tras el ajuste de las curvas a la cinética de primer orden se muestran en la Tabla III.1.13 junto con el coeficiente de determinación del ajuste.

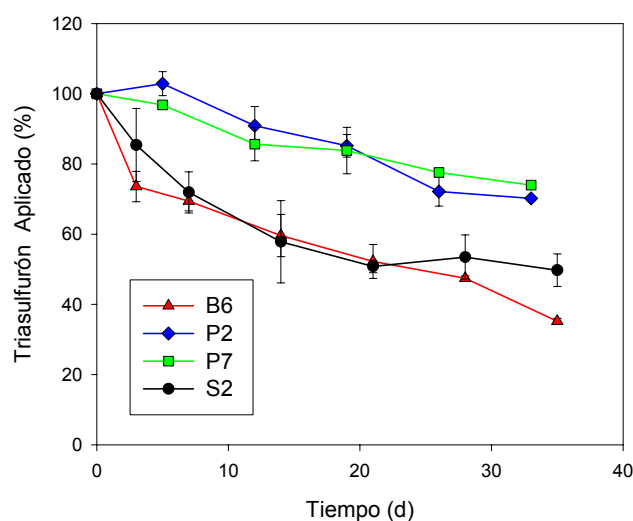


Figura III.1.23. Curvas de disipación de triasulfurón en los suelos B6, P2, P7 y S2.

Tabla III.1.13. Tiempos de vida media de triasulfurón ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden, pH de los suelos y algunos coeficientes de adsorción-desorción.

Suelo	$t_{1/2}$ (d)	$r^2$	pH	$K_{fa}$	$C_{s20}$
B6	28 (25-31)*	0.940	7.4	--	--
P2	56 (50-63)	0.942	7.9	--	--
P7	74 (68-81)	0.971	8.0	0.21	3.2
S2	36 (30-46)	0.830	7.7	0.32	0.9

\*- número entre paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $t_{1/2}$ .

La disipación de triasulfurón varía entre 28 y 76 días (Tabla III.1.13), y se encuentran dentro de los valores encontrados para experimentos de laboratorio realizados por Walker y Welch (1989), Walker *et al.* (1989) y experimentos de campo realizados por Blacklow y Pheloung (1992) para valores de pH semejantes. Cuando consideramos los suelos en los que fue posible medir la adsorción (P7 y S2), observamos que la persistencia es mayor en el suelo P7, de mayor adsorción a altas concentraciones ( $C_s20$ ). Esto es debido a un efecto protector de la adsorción frente a la degradación microbiológica, que junto con la hidrólisis ácida son las principales vías de degradación de los herbicidas del grupo de las sulfonilureas (Sarmah *et al.*, 1998).

En lo que respecta al pH, la persistencia de triasulfurón aumenta con el pH ( $r=0.932$ ,  $0.10 < P < 0.05$ ), debido a que la hidrólisis de las sulfonilureas es más rápida en condiciones ácidas (pH 4-7) (Sarmah *et al.*, 1998).

### III.1.2.3. Movilidad

Las curvas de elución relativas y acumuladas de triasulfurón obtenidas en columnas de suelos B6, P2, P7 y S2 se muestran en la Figura III.1.24. En la Tabla III.1.14 están indicados los volúmenes de poros aplicados para el inicio de la lixiviación de triasulfurón ( $VP_{inicio}$ ), el correspondiente a máxima concentración del herbicida ( $VP_{max}$ ) y el volumen de poro aplicado para la lixiviación del 50% de herbicida ( $VP(50\%)$ ), así como la cantidad total lixiviada para cada suelo.

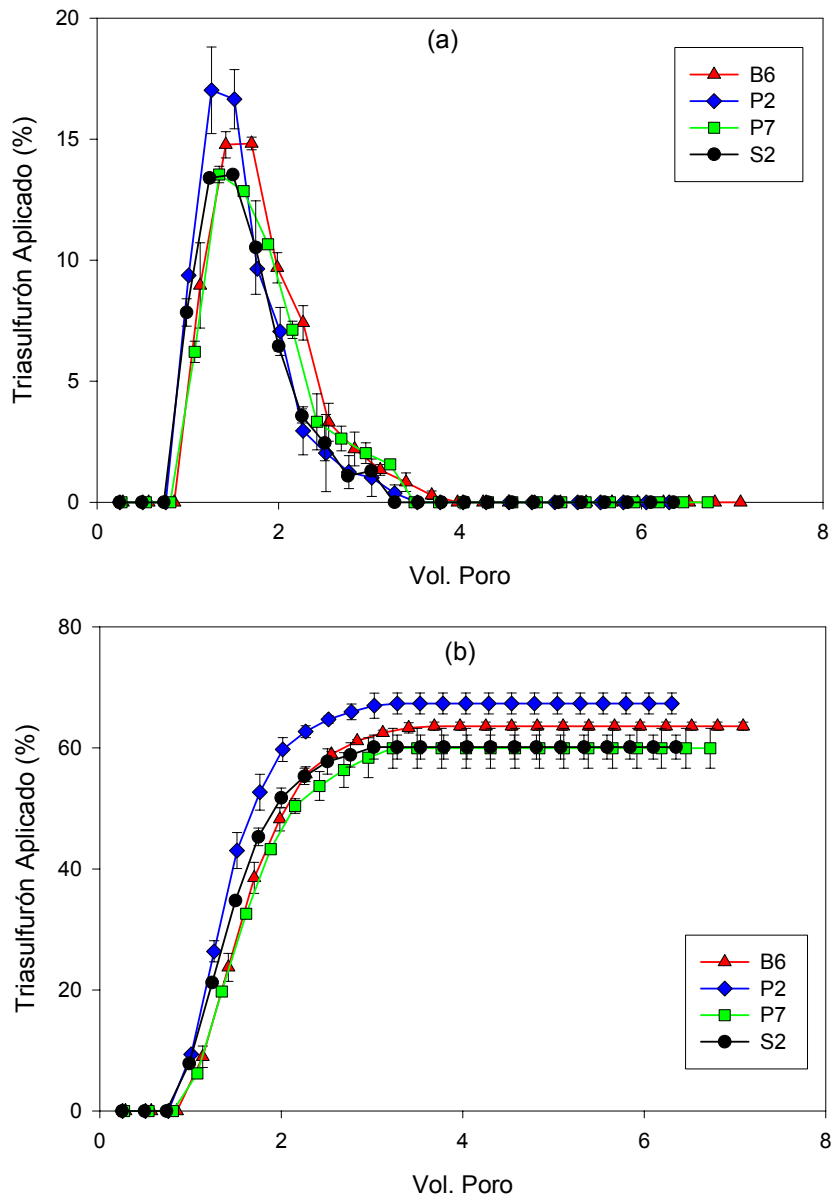


Figura III.1.24. Curvas de elución relativa (a) y acumuladas (b) de triasulfurón en los suelos B6, P2, P7 y S2.

Tabla III.1.14. Cantidad de triasulfurón lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación (VPinicio), máximo de concentración (VPmax) y 50% lixiviado (VP(50%)) y pH de los suelos.

Suelo	pH	VP inicio	VP max	VP (50%)	Total lixiviado
B6	7.4	1.1	1.7	2.1	63.3 ± 0.7
P2	7.9	1.0	1.3	1.7	67.3 ± 1.7
P7	8.0	1.1	1.3	2.2	59.9 ± 3.3
S2	7.7	1.0	1.5	1.9	60.1 ± 2.0

La forma de las curvas de elución relativa de triasulfurón es muy similar para todos los suelos estudiados. Triasulfurón aparece en todos los suelos a un volumen de poro cerca de uno, indicando que los fenómenos de adsorción no son tan significativos como en el caso de metalaxil. Como hemos visto, su adsorción es muy baja y se ve influenciada por el pH de la disolución del suelo. El VP para el máximo de concentración es ligeramente diferente para los suelos, siendo mayor para los suelos con menor pH que son los que más adsorben triasulfurón (Sarmah *et al.*, 1998). Estos resultados están de acuerdo con los estudios de movilidad de triasulfurón realizados en campo por Stork (1995), que observa una mayor movilidad en suelos con mayor pH. En estudios de movilidad con otras sulfonilureas en cromatografía en capa fina de suelo también se encontró este mismo comportamiento frente a pH (Sarmah *et al.*, 1998).

El volumen de poro necesario para la lixiviación del 50% del herbicida aplicado es similar en los cuatro suelos estudiados. Tan sólo se observa una mayor lixiviación total de triasulfurón en el caso del suelo P2, de mayor cantidad de arena (Tabla II.1.1). La menor recuperación en los suelos arcillosos puede ser debido a retención en poros pequeños del suelo, como se ha observado también en el caso de otros herbicidas ácidos que se retienen poco por el suelo (Ping *et al.*, 1975; Cox *et al.*, 1996a).

### III.1.3. TRICICLAZOL

#### III.1.3.1. Adsorción-Desorción

##### III.1.3.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción

En la Fig. III.1.25 está representado el espectro de absorción de triciclazol, que tiene varios picos estando los más intensos entre 210 y 240 nm y los de menor intensidad entre 270 y 300 nm. En la Figura III.1.26 viene representado el cromatograma de un patrón triciclazol de 10  $\mu\text{M}$  a longitud de onda de 230 nm. Se puede ver que el pico correspondiente a este fungicida tiene un tiempo de retención de 5.5 min.

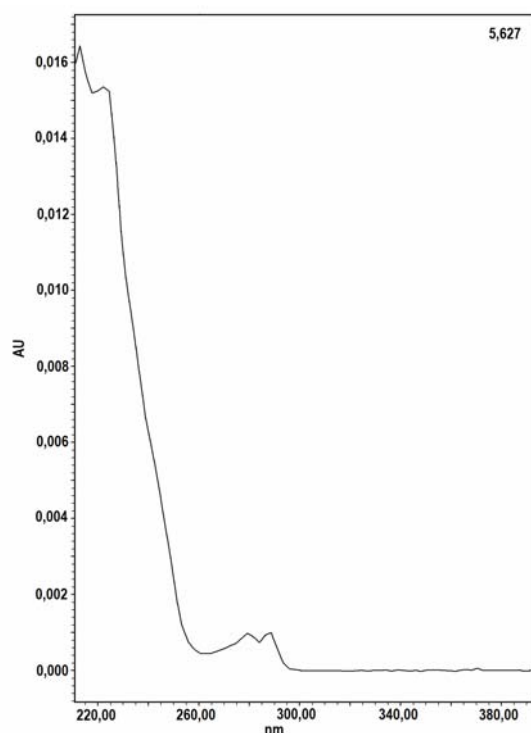


Figura III.1.25. Espectro de absorbancia de triciclazol en  $\text{CaCl}_2$  0.01M.

SampleName	P 10	Sample Type	Standard
Vial	2	Date Acquired	6/11/2002 22:00:48
Injection	1	Acq Method Set	Triciclazol
Injection Volume	25.00 ul	Processing Method	Triciclazol
Channel	996	Date Processed	6/11/2002 22:09:05
Run Time	8.0 Minutes		

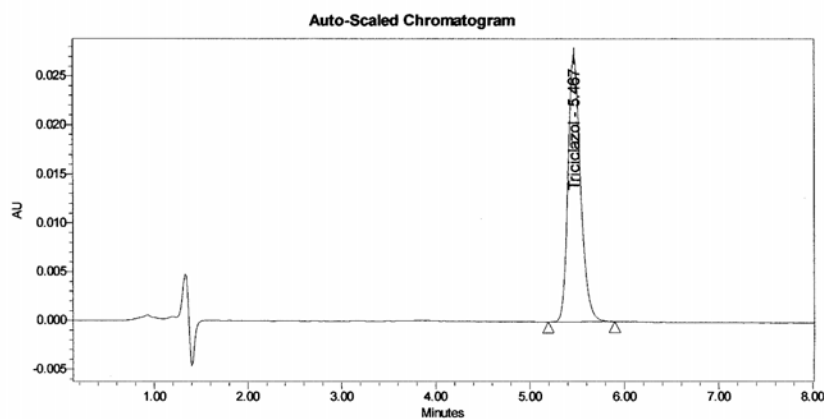


Figura III.1.26. Cromatograma de triciclazol obtenido con fase móvil acetonitrilo y agua (80:20) en columna de  $C_{18}$  (sección II.2.4).

Las isothermas de adsorción de triciclazol a los suelos estudiados están representadas en la Fig. III.1.27 y en la Tabla III.1.15 vienen indicados los coeficientes de adsorción ( $K_f a$  y  $n_f a$ ) y de determinación del ajuste a la ecuación de Freundlich y la cantidad de fungicida adsorbido a la concentración de equilibrio de  $20 \mu\text{M}$  ( $C_s 20$ ).

Excepto para el suelo P2 de bajo contenido en MO y arcilla que es del tipo C, las isothermas de adsorción de triciclazol son del tipo L ( $n_f < 1$ ) (Giles *et al.*, 1960) y son comunes cuando la fase sólida tiene una afinidad relativamente elevada por el soluto. A medida que la concentración del fungicida aumenta, es más difícil encontrar sitios disponibles para la adsorción en la matriz sólida. Las isothermas tipo L son indicativas de una baja competencia entre las moléculas del pesticida y el agua por los sitios de

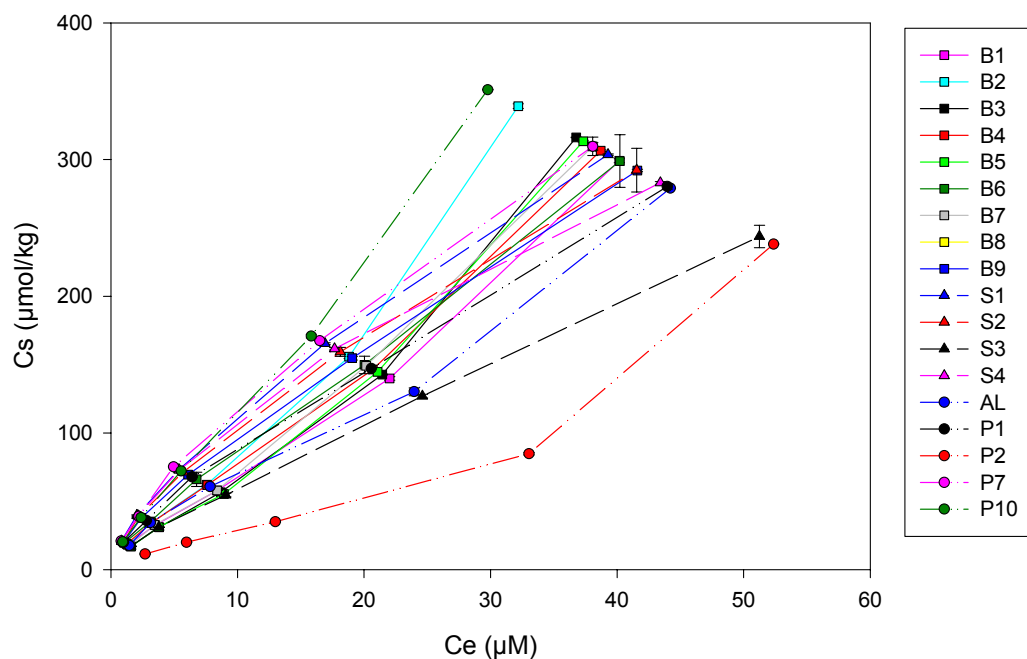


Figura III.1.27. Isotermas de adsorción de triciclazol para las muestras de suelo en estudio.

adsorción. Weber (1982) obtuvo isotermas de tipo L en la adsorción de triciclazol a la MO mientras que en un suelo franco arenoso fue del tipo C.

Los coeficientes de adsorción variaron de 3.6 a 23.6 para  $K_{fa}$  y de 0.67 a 0.98 para  $n_{fa}$ . La capacidad de adsorción a bajas ( $K_{fa}$ ) como a altas concentraciones ( $C_s20$ ) fue para todos los suelos mucho mayor que los observados para triasulfurón y metalaxil. Esto, en parte, es debido a su menor solubilidad en agua en comparación con metalaxil y triasulfurón (Kanazawa, 1989). Los valores más altos de  $K_{fa}$  corresponden a los suelos S1, S4 y P7. El mayor valor de adsorción corresponde al suelo P7, que contiene mayor cantidad de MO, lo que está de acuerdo con la afinidad de triciclazol por las superficies orgánicas descrita anteriormente en la bibliografía (Weber, 1982).

Tabla III.1.15. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste y cantidades adsorbidas para la  $C_e$  de 20  $\mu\text{M}$   $C_s(20)$ .

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$
B1	12.5 (10.0 – 14.7)*	$0.81 \pm 0.07^{**}$	0.980	141
B2	12.6 (10.6 – 14.9)	$0.89 \pm 0.07$	0.980	181
B3	9.8 (8.0 – 11.8)	$0.91 \pm 0.08$	0.978	149
B4	14.1 (12.4 – 16.0)	$0.80 \pm 0.05$	0.987	155
B5	9.7 (8.0 – 11.7)	$0.91 \pm 0.08$	0.978	147
B6	16.7 (15.1 – 18.4)	$0.75 \pm 0.01$	0.991	159
B7	13.3 (11.9 – 14.8)	$0.80 \pm 0.04$	0.991	148
B8	10.6 (9.3 – 12.1)	$0.90 \pm 0.06$	0.989	158
B9	19.9 (19.3 – 21.8)	$0.71 \pm 0.01$	0.999	167
S1	23.6 (23.1 – 24.0)	$0.69 \pm 0.01$	1.000	187
S2	21.0 (20.3 – 21.7)	$0.71 \pm 0.05$	0.999	176
S3	11.3 (10.2 - 12.2)	$0.76 \pm 0.03$	0.995	111
S4	23.3 (23.2 – 23.4)	$0.67 \pm 0.01$	1.000	172
AL	13.3 (11.8 – 14.9)	$0.77 \pm 0.05$	0.989	132
P1	18.8 (17.2 – 19.8)	$0.70 \pm 0.02$	0.996	152
P2	3.6 (2.7 – 4.7)	$0.98 \pm 0.10$	0.968	67
P7	23.6 (22.9 – 24.3)	$0.70 \pm 0.01$	1.000	195
P10	19.6 (18.0 – 20.5)	$0.81 \pm 0.04$	0.992	224

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.



### III.1.3.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades de los suelos

En la Tabla III.1.16 están indicados los coeficientes de correlación obtenidos a partir de la regresión lineal entre la capacidad de adsorción a baja ( $K_{fa}$ ) y alta ( $C_s(20)$ ) concentración de triciclazol y en las Figuras III.1.28 y III.1.29 las representaciones gráficas respectivas.

Tabla III.1.16. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre los coeficientes de adsorción  $K_{fa}$  y  $C_s(20)$  para triciclazol y propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad del suelo	$K_{fa}$	$C_s(20)$
pH	0.130	0.099
Materia Orgánica (%)	0.600 <sup>+++</sup>	0.164
Arcilla (%)	0.727 <sup>++++</sup>	0.714 <sup>++++</sup>
lilita (%)	0.017	-0.113
Montmorillonita (%)	0.032	0.095
Caolinita (%)	-0.055	-0.013
CaCO <sub>3</sub> (%)	0.572 <sup>++</sup>	0.340

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

La cantidad de arcilla es la propiedad de los suelos que más significativamente se correlaciona con la adsorción de triciclazol tanto a bajas ( $K_{fa}$ ) como a altas ( $C_s(20)$ ) concentraciones en los suelos estudiados. Para menores concentraciones, el contenido en materia orgánica también se correlaciona significativamente con la adsorción y en menor proporción el contenido de CaCO<sub>3</sub>. Roldán *et al.* (1993), al estudiar la adsorción de triciclazol en diversos suelos con concentraciones más elevadas de triciclazol que las utilizadas en nuestro estudio, observaron que la capaci-

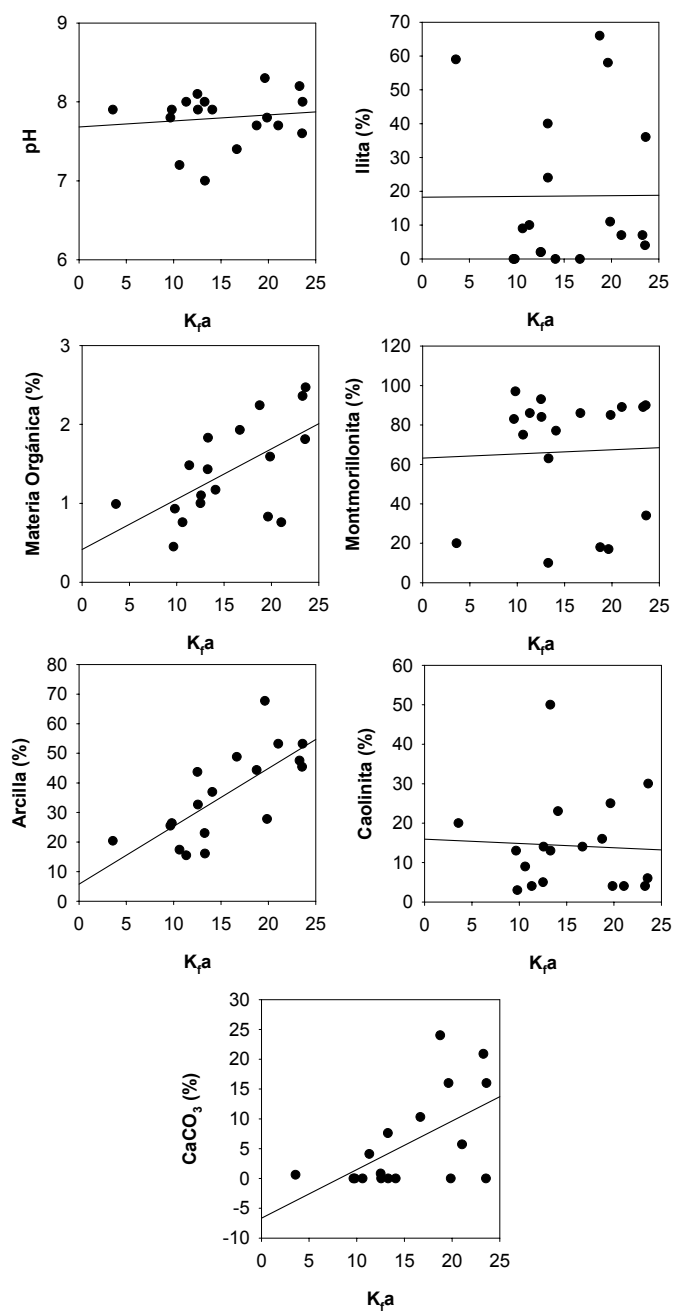


Figura III.1.28. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción ( $K_{fa}$ ) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos estudiados.

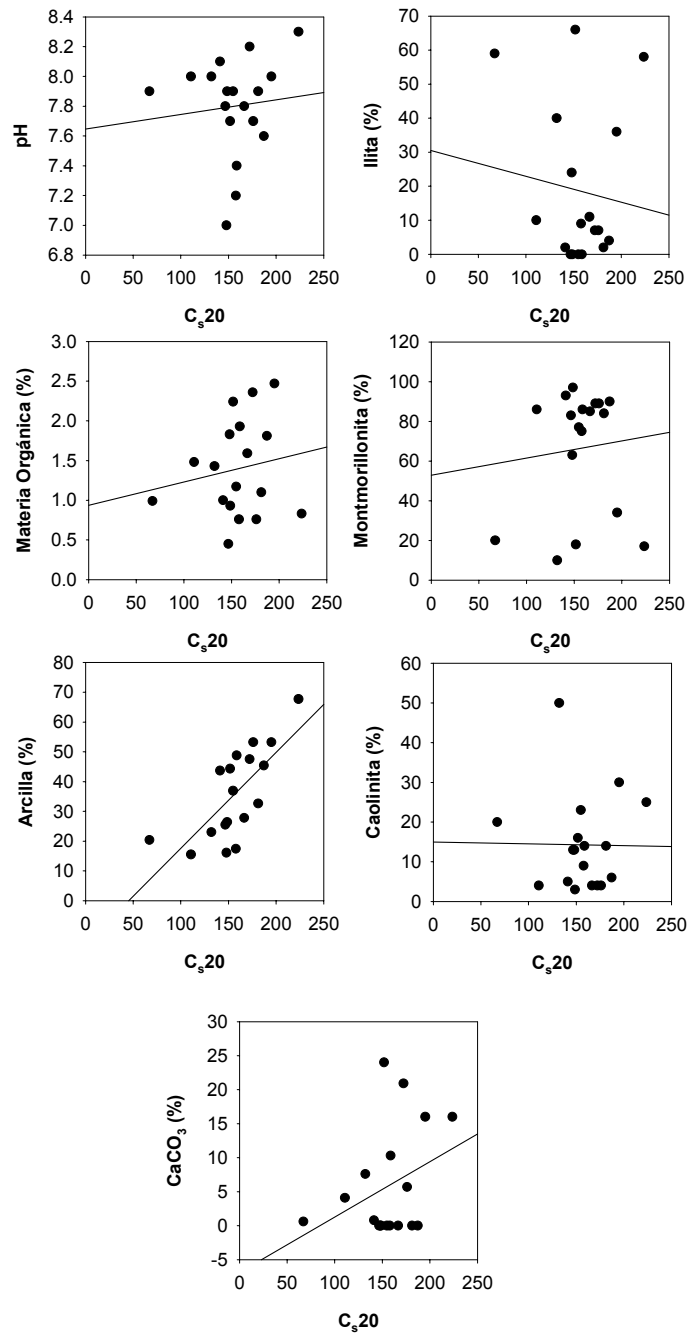


Figura III.1.29. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a concentraciones de equilibrio de 20  $\mu\text{M}$  de triclabazol y las distintas propiedades de los suelos estudiados.

dad de adsorción de triciclazol se correlacionaba fuertemente con la arcilla y en menor proporción con la capacidad de cambio catiónico, illita y montmorillonita. Sin embargo, Weber (1982) al estudiar la adsorción en materia orgánica, montmorillonita y suelo observó una gran afinidad por la MO seguido de montmorillonita. La alta correlación con la arcilla encontrada en nuestro estudio puede ser debido a que en general, los suelos considerados son ricos en arcilla y con una cantidad en materia orgánica relativamente baja (tan sólo 3 suelos de los 18 observados tienen un contenido en materia orgánica >2%), siendo numerosos los estudios que ponen de manifiesto la importancia del contenido en arcilla en suelos de bajo contenido en carbono orgánico (Calvet, 1989; Ray y Krape, 1994; Cox *et al.*, 1996b)

#### III.1.3.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción

En las Figura III.1.30 a III.1.32 están representadas las isotermas de desorción a partir de la concentración inicial del plaguicida de 100  $\mu\text{M}$  junto con las correspondientes isotermas de adsorción. Tras ajustar a la ecuación de Freundlich, se calcularon los coeficientes de desorción ( $K_d$  y  $n_d$ ) que se indican en la Tabla III.1.17 junto con el coeficiente de determinación del ajuste ( $r^2$ ), porcentaje de desorción tras los 3 ciclos de desorción sucesivos y coeficiente de histéresis.

Todos los suelos mostraron histéresis en la desorción, estando la isoterma de desorción por encima de la de adsorción. Los porcentajes de desorción de triciclazol, después de 3 ciclos de desorción, con excepción del suelo P2, son inferiores al 50% y menores que los obtenidos con metalaxil y triasulfurón, indicando una adsorción más irreversible del triciclazol con relación a metalaxil y triasulfurón. El valor más bajo corresponde al suelo B6 rico en arcilla (mayoritariamente montmorillonita), MO y con  $\text{CaCO}_3$  en su composición (Tabla II.1.1). Weber (1982) al estudiar la desorción de triciclazol en montmorillonita y MO saturadas en  $\text{Ca}^{2+}$  y suelo, observó que el agua

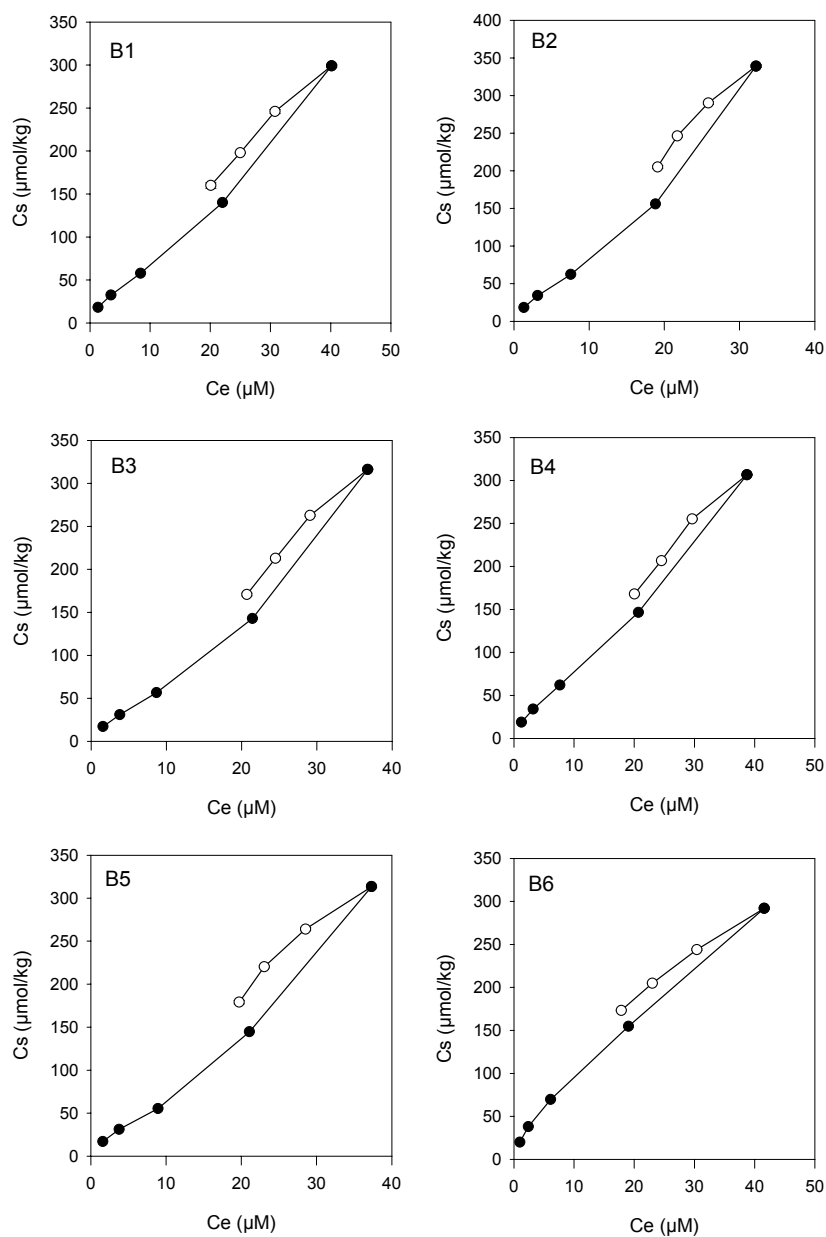


Figura III.1.30. Isothermas de adsorción-desorción de triciclazol en las muestras de suelo B1, B2, B3, B4, B5 y B6.

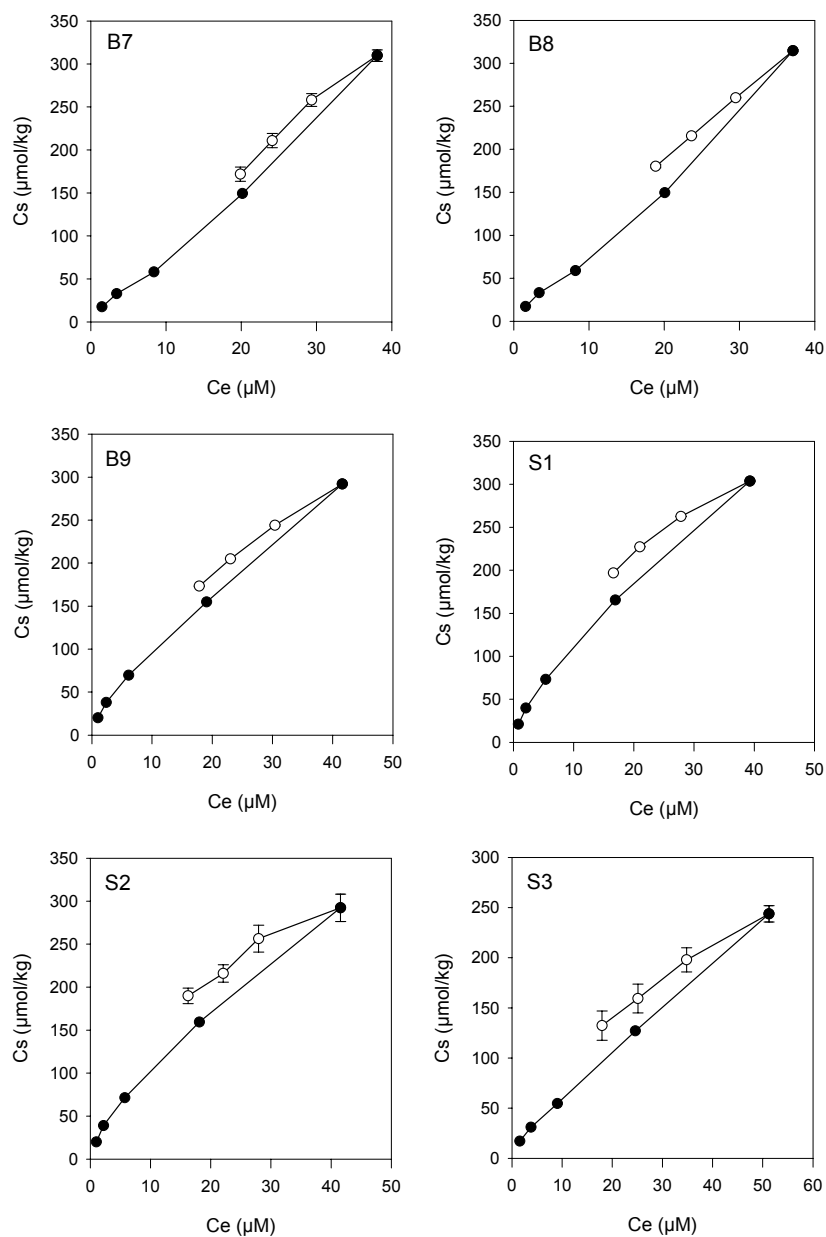


Figura III.1.31. Isothermas de adsorción-desorción de triciclozól en las muestras de suelo B7, B8, B9, S1, S2 y S3.

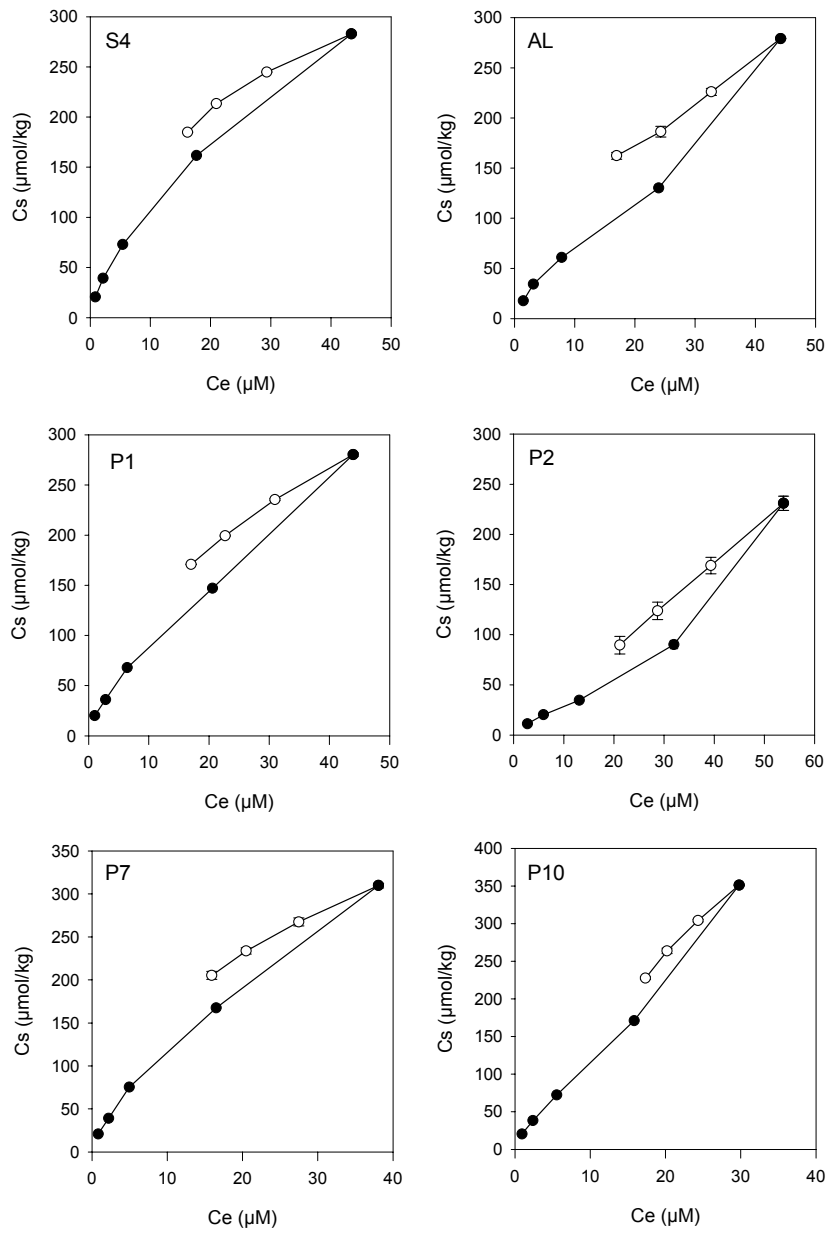


Figura III.1.32. Isothermas de adsorción-desorción de triciclazol en las muestras de suelo S4, AL, P1, P2, P7 y P10.

Tabla III.1.17. Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$  y  $n_{fd}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich, coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).

Suelo	$K_{fd}$	$n_{fd}$	$r^2$	% D	H
B1	10.5 (8.9 – 12.4)*	0.91 ± 0.05**	0.994	47	89
B2	13.0 (9.4 – 18.1)	0.95 ± 0.10	0.977	39	93
B3	6.7 (5.0 – 9.1)	1.08 ± 0.92	0.986	46	84
B4	10.7 (8.4 – 13.7)	0.92 ± 0.07	0.988	45	86
B5	14.4 (10.4 – 19.8)	0.86 ± 0.10	0.975	43	98
B6	85.5 (80.3 – 91.1)	0.28 ± 0.02	0.993	30	272
B7	23.1(18.7 – 28.6)	0.67 ± 0.06	0.982	44	120
B8	11.5 (9.2 – 14.3)	0.91 ± 0.07	0.990	44	99
B9	29.4 (28.1 – 30.8)	0.62 ± 0.01	0.999	41	115
S1	49.1 (44.6 – 54.3)	0.50 ± 0.03	0.993	35	138
S2	80.0 (60.6– 105.5)	0.33 ± 0.09	0.881	30	207
S3	24.1 (22.8 – 25.5)	0.59 ± 0.02	0.998	35	129
S4	57.3 (52.4 – 62.6)	0.43 ± 0.03	0.992	35	157
AI	31.5 (26.1 – 37.9)	0.57 ± 0.06	0.981	42	135
P1	39.0 (38.0 – 40.0)	0.52 ± 0.07	1.000	39	134
P2	4.1 (3.9 – 4.3)	1.01 ± 0.01	1.000	64	97
P7	56.2 (54.4 – 58.1)	0.47 ± 0.01	0.999	34	150
P10	23.8 (21.1 –26.8)	0.80 ± 0.04	0.995	35	102

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fd}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fd} \pm$  desviación estándar.



removió muy poco triciclazol de la montmorillonita saturada en  $\text{Ca}^{2+}$  en comparación la con materia orgánica saturada en  $\text{Ca}^{2+}$  y el suelo. La presencia de  $\text{CaCO}_3$  en suelos ricos en arcilla y montmorillonita parece contribuir para la mayor irreversibilidad de la adsorción de triciclazol en los suelos provenientes de Serpa, P7 y P10 probablemente debido a una interacción más fuerte con estos suelos.

Con excepción de los suelos S2 y B5, la pendiente de la forma lineal de la ecuación de Freundlich de las isothermas de desorción ( $n_{fd}$ ) es mayor o no sufre alteración significativa en comparación con la de adsorción ( $n_{fa}$ ) en los suelos con  $\text{MO} < 1.2$ . Estos suelos, al contrario de lo observado en los estudios con metalaxil, presentan un valor del coeficiente de histéresis (H) ligeramente menor o cercano a 100. En comparación con triasulfurón, los valores de H son mucho mayores, indicando que la desorción de triciclazol en estos suelos es más irreversible que la de triasulfurón. En los restantes suelos,  $n_{fd}$  es mayor que  $n_{fa}$ , generando valores de  $H > 100$ , siendo el más elevado 268 perteneciente al suelo B6 rico en MO y montmorillonita.

#### **III.1.3.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo**

En la Tabla III.1.18 están indicados los coeficientes de correlación obtenidos en las regresiones lineales entre la capacidad de desorción ( $K_{fd}$ ), porcentaje de desorción y coeficiente de histéresis frente a las distintas propiedades de los suelos, y en las Figuras III.1.33, III.1.34 y III.1.35 las respectivas representaciones gráficas. Para ver si el  $\text{CaCO}_3$  influye en la desorción de triciclazol, se realizó el análisis de regresión lineal con este componente del suelo que se incluye en la Tabla III.1.18.

Tabla III.1.18. Coeficientes de correlación simple (r) del coeficiente de desorción  $K_d$ , porcentaje desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para triciclazol frente a propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad del suelo	$K_d$	%D	H
pH	-0.116	-0.024	-0.245
Materia Orgánica (%)	0.665 <sup>+++</sup>	-0.441 <sup>+</sup>	0.553 <sup>++</sup>
Arcilla (%)	0.352	-0.437 <sup>+</sup>	0.073
Ilita (%)	0.029	0.195	0.024
Montmorillonita (%)	0.039	-0.215	0.046
Caolinita (%)	-0.103	0.147	-0.125
CaCO <sub>3</sub> (%)	0.573 <sup>++</sup>	-0.483 <sup>++</sup>	0.434 <sup>+</sup>

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.1; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

La capacidad de desorción ( $K_d$ ) y el coeficiente de histéresis (H) se correlacionan significativamente con el contenido en MO y en menor proporción con el contenido en CaCO<sub>3</sub>. El porcentaje de desorción (%D) se correlaciona, de forma negativa, significativamente con el contenido en CaCO<sub>3</sub> y en menor proporción con la cantidad de arcilla y MO. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos en la adsorción donde se observa una correlación significativa entre la capacidad de adsorción con la arcilla y MO.

También hemos estudiado por medio de regresiones simples si existe alguna relación significativa entre la capacidad de adsorción y el porcentaje de desorción e histéresis. Los coeficientes de correlación lineal son -0.756 (P < 0.001) y 0.433 (0.05 < P < 0.1) para %D y H, respectivamente, estando en la Fig. III.1.36 las representaciones gráficas. Al igual que en el caso de metalaxil, hay una correlación muy significativa negativa entre el porcentaje de desorción y la capacidad de adsorción: cuanto mayor  $K_a$ , menor es el porcentaje de desorción.

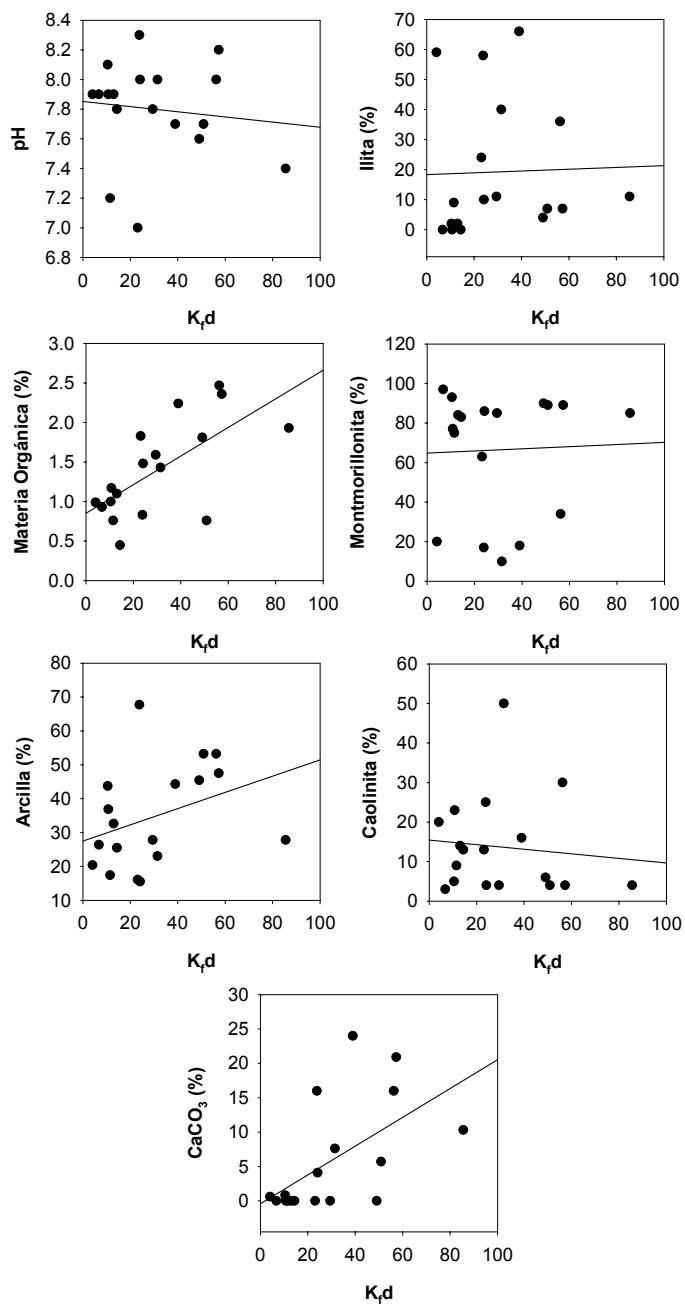


Figura III.1.33. Rectas de regresión entre coeficiente de desorción ( $K_d$ ) de triclazol y las distintas propiedades de los suelos.

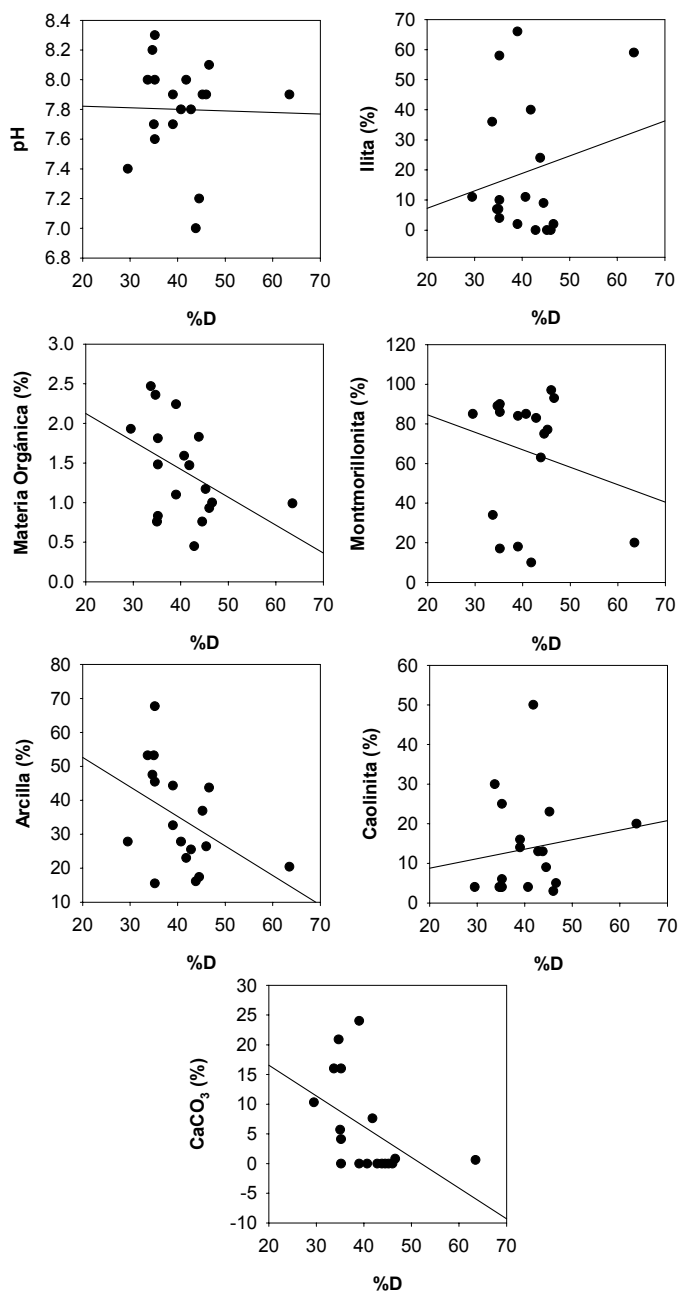


Figura III.1.34. Rectas de regresión entre porcentaje de desorción (%D) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos.

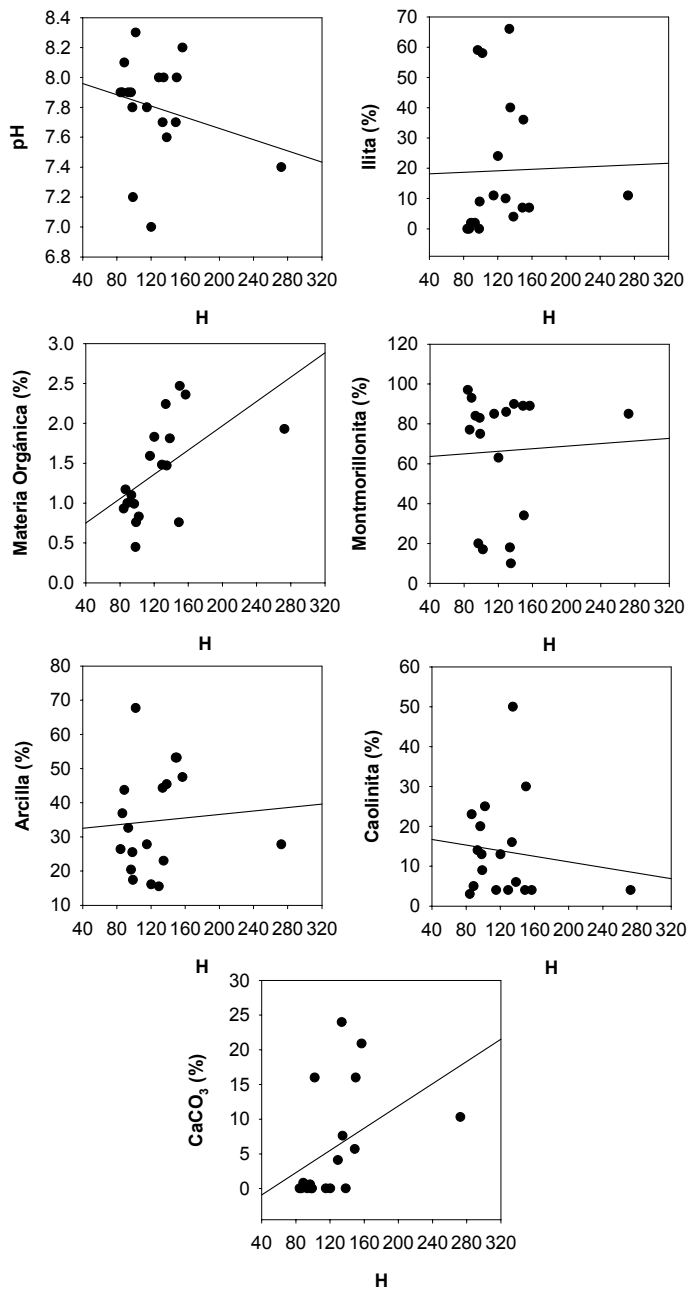


Figura III.1.35. Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis (H) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos.

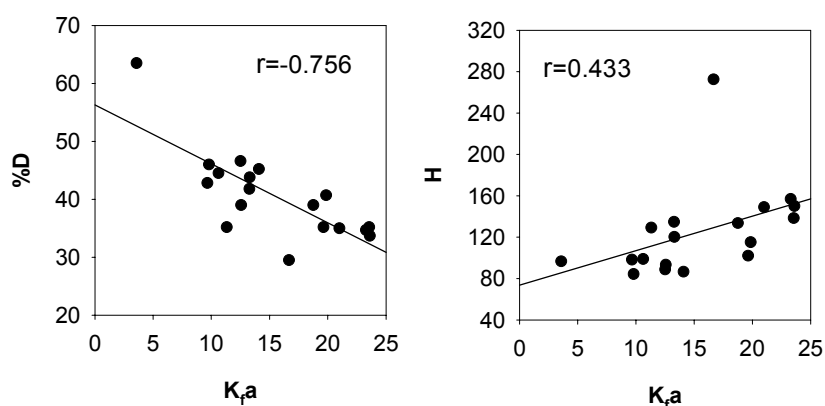


Figura III.1.36. Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_a$ ) de triciclazol y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H).

### III.1.3.2. Disipación

Las curvas de degradación de Triciclazol en los suelos B6, P2, P7 y S2 están representadas en la Fig. III.1.37 y los valores de vida media obtenidos tras el ajuste a una cinética de primer orden vienen indicados en la Tabla III.1.19, junto con los valores del ajuste, los coeficientes de adsorción y los porcentajes de desorción.

Como se puede observar por la Figura III.37 las curvas de disipación de triciclazol son muy similares para los distintos suelos. Los valores de la Tabla III.1.19 muestran que triciclazol presenta en el suelo P2 un tiempo de vida media menor, mientras que no existen diferencias significativas entre los suelos B6, P7 y S2. La degradación es mayor en el suelo P2 que es el que menor adsorción y mayor porcentaje de desorción. Con excepción del suelo P2, los valores obtenidos son similares a los valores obtenidos por Bromilow *et al.* (1999) para el fungicida de la misma familia propiconazole en estudios de laboratorio.

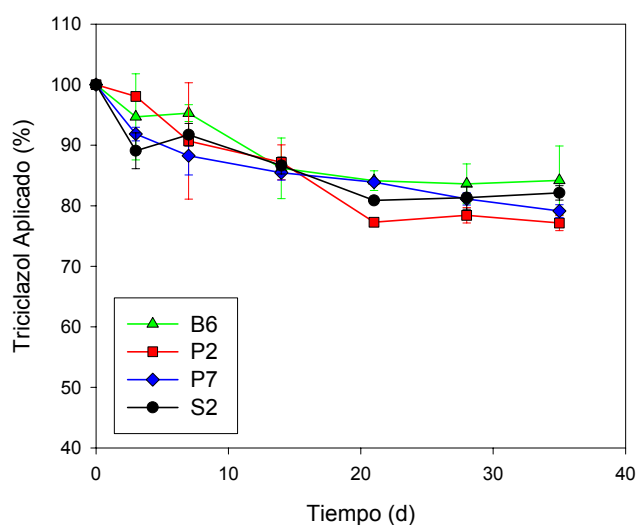


Figura III.1.37. Curvas de disipación de triciclazol en los suelos B6, P2, P7 y S2.

Tabla III.1.19. Tiempos de vida media de triciclazol ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y coeficientes de adsorción-desorción en los suelos estudiados.

Suelo	$t_{1/2}$ (d)	$r^2$	$K_{fa}$	$C_{s20}$	%D
B6	136 (112 - 173)*	0.814	16.7	159	30
P2	71 (57 - 95)	0.868	3.6	67	64
P7	123 (105 - 149)	0.868	23.6	195	34
S2	137 (108 - 185)	0.743	21.0	161	30

\*- número entre paréntesis es el rango del valor medio de  $t_{1/2}$ .

Los resultados en los estudios de disipación indican mayor persistencia de este fungicida en el suelo en comparación con metalaxil y triasulfurón. Si bien el hecho de que triciclazol se adsorba más a los suelos que metalaxil y triasulfurón puede influir en su mayor persistencia, las propiedades de la molécula son también responsables de esta mayor estabilidad.

### III.1.3.3. Movilidad

En los estudios de movilidad de triciclazol en columnas de suelo, no se detectó su presencia en los lixiviados de los suelos B6, P7 y S2, hasta el final del experimento (60 días y una aplicación de 4000 ml de 0.01M CaCl<sub>2</sub>, correspondiente a 21.3 volúmenes de poro) (Figura III.1.38). Tan sólo al final de la aplicación de 6.3 volúmenes de poro se detectó la presencia de triciclazol en los lixiviados del suelo arenoso P2, que es el suelo de menor capacidad de adsorción de triciclazol. Como se ha puesto de manifiesto, triciclazol se adsorbe fuertemente a los suelos en comparación con metalaxil y triasulfurón, lo que explica que no se mueva tan rápidamente como los anteriores plaguicidas. Al final del experimento, las columnas de suelo fueron desmontadas y se hizo la extracción del fungicida según lo indicado en la sección II.2.2.2. En la Tabla III.1.20 viene indicado el porcentaje de triciclazol extraído a lo largo de cada columna de suelo así como la cantidad lixiviada en el suelo P2, y en la Fig. III.1.40 esta representada la movilidad a lo largo de la columna para cada suelo.

La movilidad de triciclazol en los suelos se da por orden creciente P7<S2<B6<P2, existiendo una relación inversa entre la movilidad y capacidad de adsorción K<sub>a</sub> (23.6, 21, 16.7 y 3.6 para P7, S2, B6 y P2, respectivamente). Miao *et al.* (2003) también encontraron una relación negativa entre el coeficiente de distribución de triciclazol y la escurrentía. Como se observa en la Tabla III.1.20, las cantidades totales de triciclazol recuperadas, tanto en las columnas de suelo B6, P7 y S2 como en la columna de suelo P2 y los lixiviados de esta columna, son pequeñas, especialmente en los suelos de mayor capacidad de adsorción de triciclazol. Esta baja recuperación puede ser debida además de a procesos de degradación a la adsorción irreversible y formación de residuos recalcitrantes con el tiempo de residencia en el suelo (Cox *et al.*, 2003). Procesos de retención física en poros de pequeño tamaño también podrían contribuir a la baja recuperación de triciclazol (Gevao *et al.*, 2000). La adsorción y la menor movilidad de triciclazol en los suelos B6, P7 y S2 hace que los procesos de



degradación se vean favorecidos de forma que aunque en los estudios de disipación la menor persistencia corresponda al suelo P2, las cantidades recuperadas sean menores en los otros suelos debido al mayor tiempo de contacto suelo-fungicida, favoreciéndose de esta forma los procesos de degradación y la difusión a poros de pequeño tamaño.

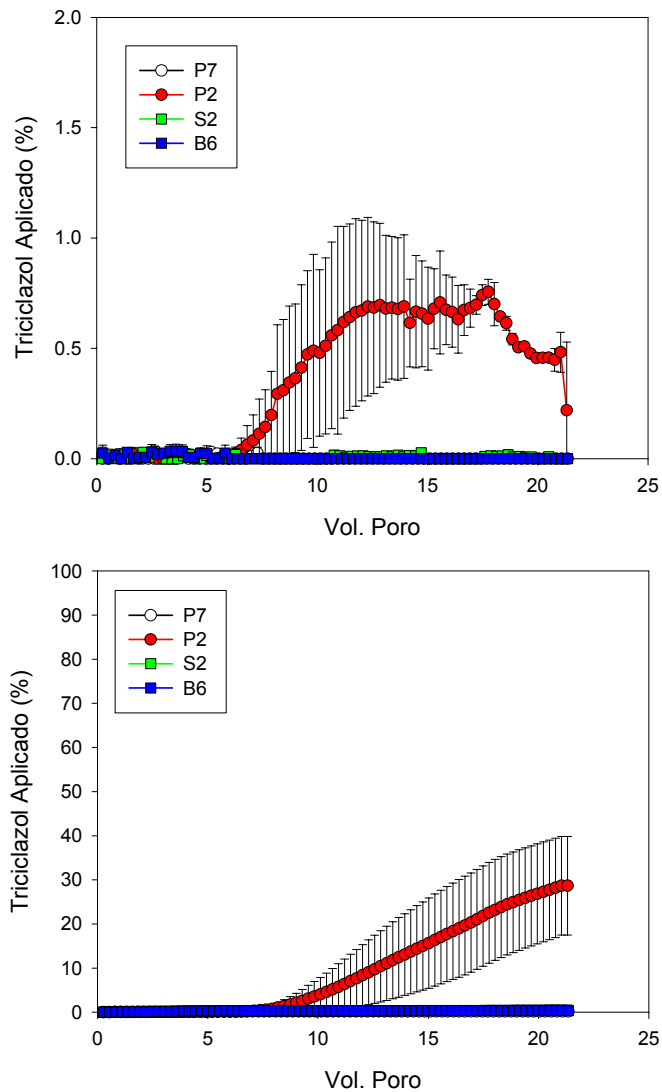


Figura III.1.38. Curvas de elución relativa y acumulativa de triciclazol en los suelos B6, P2, P7 y S2.

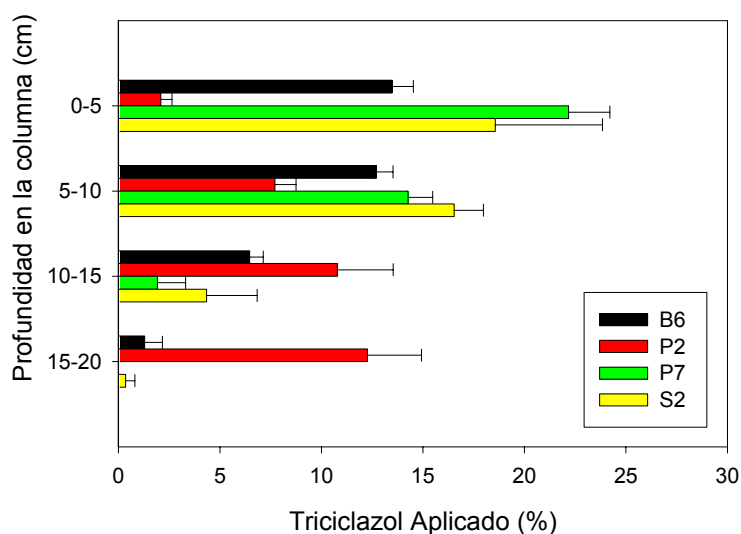


Figura III.1.39. Representación gráfica del porcentaje de triciclazol extraído a lo largo de las columnas de empaquetadas manualmente de los suelos B6, P2, P7 y S2 después de la aplicación de 21.3 volúmenes de poro.

Tabla III.1.20. Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de las columnas empaquetada con suelo B6, P2, P7 y S2 a lo largo de la columna.

Profundidad	B6	P2	P7	S2
<b>0-5</b>	13.5 ± 1.0	2.1 ± 0.5	22.2 ± 2.0	18.6 ± 5.3
<b>5-10</b>	12.7 ± 0.8	7.7 ± 1.0	14.3 ± 1.2	16.5 ± 1.4
<b>10-15</b>	6.5 ± 0.7	10.8 ± 2.7	1.9 ± 1.4	4.4 ± 2.5
<b>15-20</b>	1.3 ± 0.9	12.3 ± 2.7	0 ± 0	0.4 ± 0.5
<b>Total Extraído (%)</b>	33.9 ± 1.9	32.8 ± 5.8	38.4 ± 4.5	39.8 ± 1.6
<b>Total Lixiviado (%)</b>	0	28.6 ± 11.2	0	0
<b>Total Recuperado (%)</b>	33.9 ± 1.9	61.4 ± 11.2	38.4 ± 4.5	39.8 ± 1.6

## III.2. ESTUDIOS EN SUELOS RECIÉN ENMENDADOS

### III.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE DE SUELOS Y ENMIENDAS ORGÁNICAS Y ADSORCIÓN A SUELOS

#### III.2.1.1. Suelos y Enmiendas Orgánicas

La caracterización de la materia orgánica soluble (MOS) de suelos y enmiendas orgánicas fue hecha según la metodología indicada en la sección II.2.5. En la Figura III.2.1 se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos para cada uno de los suelos seleccionados para este estudio (B7, P2, P7 y P10) al pH obtenido para cada extracto y a pH 2 (pH normalizado).

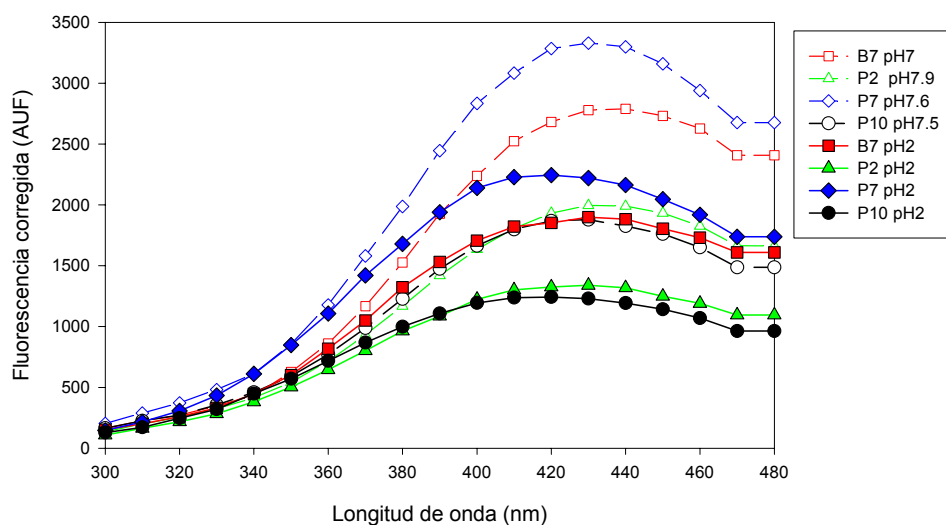


Figura III.2.1. Espectros de fluorescencia de los suelos originales al pH del extracto de los suelos y a pH 2.

La MOS de los suelos naturales está altamente humificada, ya que presenta el máximo de su espectro de fluorescencia a longitudes de onda mayores que 400 nm (Ewald *et al.*, 1988; Senesi *et al.*, 1991b; Zsolnay *et al.*, 1999). De acuerdo con la bibliografía actual (Ewald *et al.*, 1988; Spark y Swift, 1994) se sabe que la fluorescencia depende del pH a que se mida. De hecho, en nuestro estudio se ha observado una disminución en la intensidad de la fluorescencia para todos los suelos estudiados con la acidificación, como se observa en la Fig. III.2.1. Esto puede ser debido a grupos funcionales que al pH de los extractos están cargados negativamente haciendo que el tamaño de las moléculas de MO sea mayor debido a la repulsión entre cargas negativa, dando lugar a una mayor fluorescencia. Por tanto, el motivo de acidificar los extractos a pH 2 ha sido el eliminar las diferencias debidas al diferente grado de protonación de los grupos funcionales. A pH 2, estos grupos quedan protonados y la repulsión entre los distintos grupos funcionales es menor haciendo que las moléculas de MO se “encojan” produciendo así una menor fluorescencia (Wit *et al.*, 1993; Murphy *et al.*, 1994). Se puede decir que, en general, la fluorescencia aumenta con el aumento del pH (Spark y Swift, 1994). Se ha observado que la disminución en la fluorescencia al acidificar a pH 2 es ligeramente distinta para cada suelo, si bien el porcentaje de reducción del máximo del espectro de fluorescencia (Tabla III.2.1) al pasar del pH del extracto a pH 2 es similar. El diferente comportamiento de los suelos frente a la acidificación indica la diferente composición, en lo que a grupos funcionales se refiere, del componente soluble de la materia orgánica.

En la Tabla III.2.1 vienen indicados los valores de carbono orgánico total (COT) y soluble (COS) obtenidos en los extractos de los suelos B7, P2, P7 y P10 y la aromaticidad e índice de humificación HIX calculados según la ecuación 17, (sección II.2.5.2.2) a partir de los espectros de fluorescencia a pH 2. Se puede observar que en general, el contenido en COS aumenta con el contenido de COT del suelo (Tabla III.2.1). Los valores de aromaticidad e HIX obtenidos a pH 2 muestran que el grado de humificación de la MOS, de los suelos B7, P2 y P7, es semejante, y estos valores son ligeramente menores para el suelo P10.

Tabla III.2.1. Contenido de carbono orgánico total (COT) y soluble (COS), pH del extracto, porcentaje de disminución del máximo del espectro fluorescencia al acidificar a pH 2 ( $\nabla$ ), aromaticidad e índice de humificación (HIX) de los extractos a pH 2 obtenido para los suelos B7, P2, P7 y P10.

Suelo	pH	COT (%)	COS (mg l <sup>-1</sup> )	HIX	Aromaticidad (l m <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	$\nabla$ (%)
B7	7.0	1.06	18.0 ± 4.6	4.02 ± 1.06	2.39 ± 0.51	32
P2	7.9	0.57	9.8 ± 0.9	3.97 ± 0.27	2.36 ± 0.16	33
P7	7.6	1.44	18.3 ± 2.0	3.76 ± 0.43	2.08 ± 0.07	33
P10	7.5	0.48	13.5 ± 3.9	2.87 ± 0.32	1.73 ± 0.35	34

Los espectros de fluorescencia de los extractos (1:20) de las enmiendas y residuos orgánicos usados en nuestro estudio se muestran en la Figura III.2.2 y en la Tabla III.2.2 están indicados los valores de pH, COT, COS, el porcentaje de disminución de intensidad de fluorescencia del máximo del espectro de emisión para cada uno de los extractos al cambiar el pH ( $\nabla$ ), así como el HIX y la aromaticidad a pH 2 calculadas según la ecuación 17.

Se puede observar que la forma de los espectros es distinta. El máximo del espectro de fluorescencia del extracto de FS se muestra a longitudes de onda mayores que 400 nm, indicando que la materia orgánica soluble (MOS) está dominada por moléculas complejas, probablemente aromáticas, que son típicas de material humificado (Ewald *et al.*, 1988; Belin *et al.*, 1993; Kumke *et al.*, 1995; Zsolnay *et al.*, 1999). Los espectros de fluorescencia de FL y A son muy diferentes a los de los suelos y al de la enmienda orgánica FS. Los extractos de FL y A tienen el máximo de fluorescencia a longitudes de onda en la región de los 300 nm. En esta región tienden a fluorescer moléculas de menor peso molecular, menos complejas y material no humificado (Senesi *et al.*, 1991b; Spark y Swift 1994). La intensidad de estos picos es mayor que la intensidad del pico de FS, ya que las moléculas más pequeñas y menos complejas fluorescen

con mayor intensidad que las moléculas más complejas (Visser, 1983; Senesi *et al.*, 1991b).

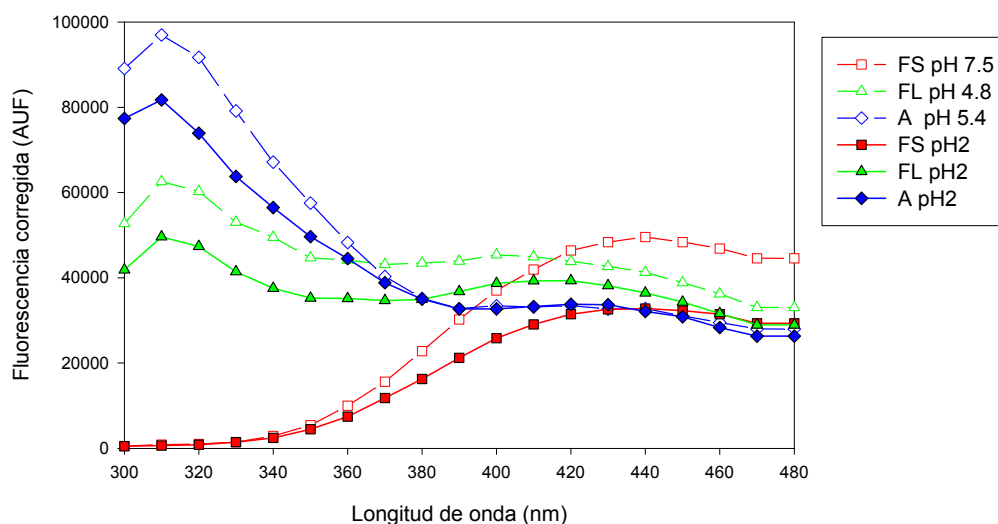


Figura III.2.2. Espectros de fluorescencia de las enmiendas (FS y FL) y residuo orgánico (A) al pH del extracto y a pH 2.

Tabla III.2.2. Contenido de carbono orgánico total (COT) y soluble (COS) y pH de los extractos de las enmiendas orgánicas FS y FL y A para razón sólido/solución (1:20), e índice de humificación (HIX) y aromaticidad a pH 2 y porcentaje de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar ( $\nabla$ ).

Muestra	pH	COT (%)	COS (mg/l)	HIX	Aromaticidad ( $\text{lm}^{-1}\text{mg}^{-1}$ )	$\nabla$ (%)
FS	7.48	18.3	$222.4 \pm 7.8$	$12.3 \pm 4.4$	$3.04 \pm 0.35$	34
FL	4.81	14.9	$2843 \pm 75$	$0.70 \pm 0.05$	$0.62 \pm 0.01$	21
A	5.44	49.0	$3031 \pm 263$	$0.44 \pm 0.10$	$0.69 \pm 0.13$	16

El COS de las enmiendas orgánicas es muy alto para la enmienda líquida FL y para A, este último con COT muy elevado (Tabla III.2.2). Los valores de aromaticidad e HIX obtenidos confirman que FS es la enmienda con la MOS más humificada, seguida de FL y por último de A. Incluso se puede decir que FS al ser añadido al suelo incorpora una MO mucho más humificada que la que posee el mismo suelo. Esto puede ser un buen índice para la elección de FS como enmendante, ya que aporta un tipo de MO que tenderá a permanecer más tiempo en el suelo debido a su mayor estabilidad. En lo que respecta al efecto del cambio de pH en el espectro de fluorescencia, se observa también una reducción en la fluorescencia al acidificar a pH 2 (Fig. III.2.2). En la Tabla II.2.2 viene indicado el porcentaje de disminución de intensidad del máximo del espectro de fluorescencia para cada uno de los extractos. La reducción del máximo del espectro de fluorescencia es mayor para FS y semejante a la obtenida para los distintos suelos. La diferencia para FL y A es menor, y mayor para FL que para A, lo cual es indicativo de la diferencia en la calidad de MOS de las dos enmiendas a pesar de su similar contenido en COS. Probablemente FL poseerá moléculas con más grupos ácidos que A, como se denota por el valor más bajo del pH de su extracto. Se puede observar también que la reducción de fluorescencia del extracto de FL se da tanto a longitudes de onda en la región de los 300 nm como en la región de longitud de onda mayor que 400 nm (Fig. III.2.2), mientras que en el caso de A esta disminución tiene lugar en la zona de menor longitud de onda.

Los espectros de FT-IR de COS de los extractos de las enmiendas (Fig. III.2.3) también mostraron diferencias en la calidad de la MOS. Se observa en el espectro de FT-IR del extracto de FS una banda de elevada intensidad cerca de  $1400\text{ cm}^{-1}$  cuando comparado con los espectros FT-IR de los extractos de FL y A. Esta banda corresponde a la banda de absorción del grupo carbonilo del grupo carboxílico ionizado ( $\text{COO}^-$ ) (Bellamy, 1975). Por otra parte, la banda próxima de  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción del carbonilo del grupo carboxilo ( $\text{COOH}$ ) no está presente en el extracto de FS mientras que se observa muy claramente en los espectros de los extractos de FL y A, a pesar de la cercanía a la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , también asociada a  $\text{COO}^-$  y a la absorción de agua. El alto contenido en carboxilatos

en el extracto de FS es la razón por su elevado pH (7.48) en comparación con los extractos de FL y A, de pH ácido (4.8 y 5.4, respectivamente).

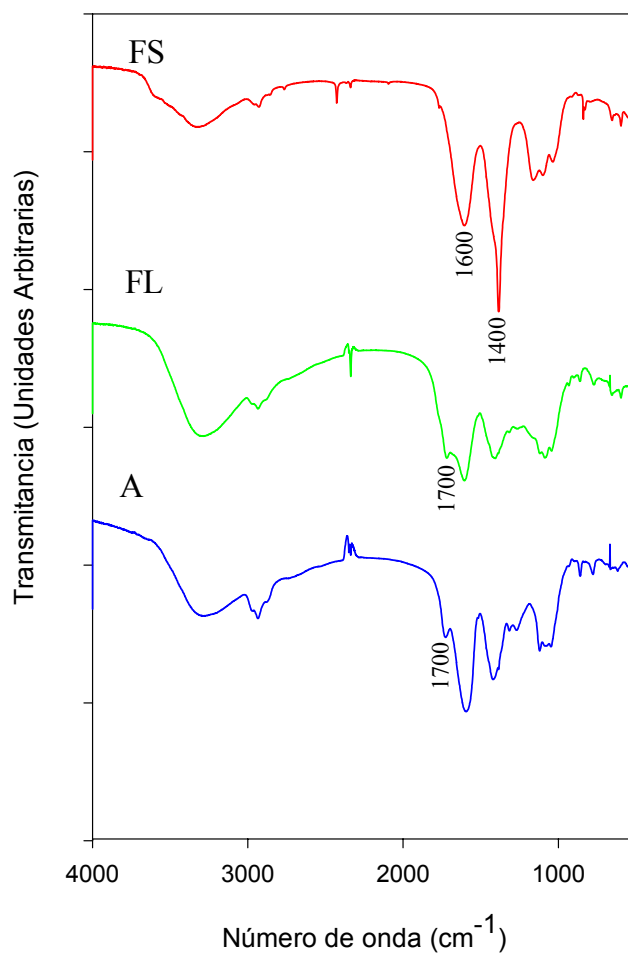


Figura III.2.3. Espectro de FT-IR de los extractos (1:20) de FS, FL y A.



### III.2.1.2. Suelos Enmendados

En las Fig. III.2.4 y III.2.5 se muestran los espectros de fluorescencia de los extractos de los suelos estudiados (B7, P2, P7 y P10) enmendados con FS, FL y A, y en la Tabla III.26 se indican los valores obtenidos de pH, COT, COS, aromaticidad e HIX (pH2), así como la disminución de la intensidad del máximo de fluorescencia con la acidificación.

La MOS de los suelos enmendados (Tabla III.2.3) es inferior a la de la enmienda respectiva teniendo en cuenta la proporción en la que se aplicó al suelo (Tabla III.2.2), debido a la adsorción de parte de la MOS de la enmienda por el suelo, como se verá más adelante en el estudio de la adsorción de MOS de enmiendas en suelos (III.2.1.3).

De forma general, se observa que hay una reducción de la fluorescencia de la MOS de los suelos enmendados en comparación con la fluorescencia de los extractos de las respectivas enmiendas como consecuencia de la menor cantidad de COS. Se puede ver que el espectro de los suelos enmendados con FS y A (Fig. III.2.4 y III.2.5) no difiere significativamente en lo que se refiere a las características espectroscópicas de las respectivas enmiendas (Fig. III.2.2), esto es, los suelos enmendados con FS presentan el máximo a longitudes de onda mayores que 400 nm y los suelos enmendados con A presentan el máximo de fluorescencia cerca de los 300 nm. En el caso de los suelos enmendados con FL, salvo en el suelo B7+FL, la intensidad del pico de máxima fluorescencia que aparece a los 300 nm en el extracto de FL se ve reducido en estos suelos (Fig. III.2.4 y III.2.5 vs III.2.2). Esta reducción es especialmente significativa en el suelo P10, de mayor contenido en arcilla y puede ser atribuido a adsorción de la fracción más pequeña y polar de la MOS de FL, que fluoresce a longitudes de onda más bajas, a la arcilla, que, como hemos visto anteriormente, posee una alta capacidad de adsorción para compuestos polares como metalaxil.

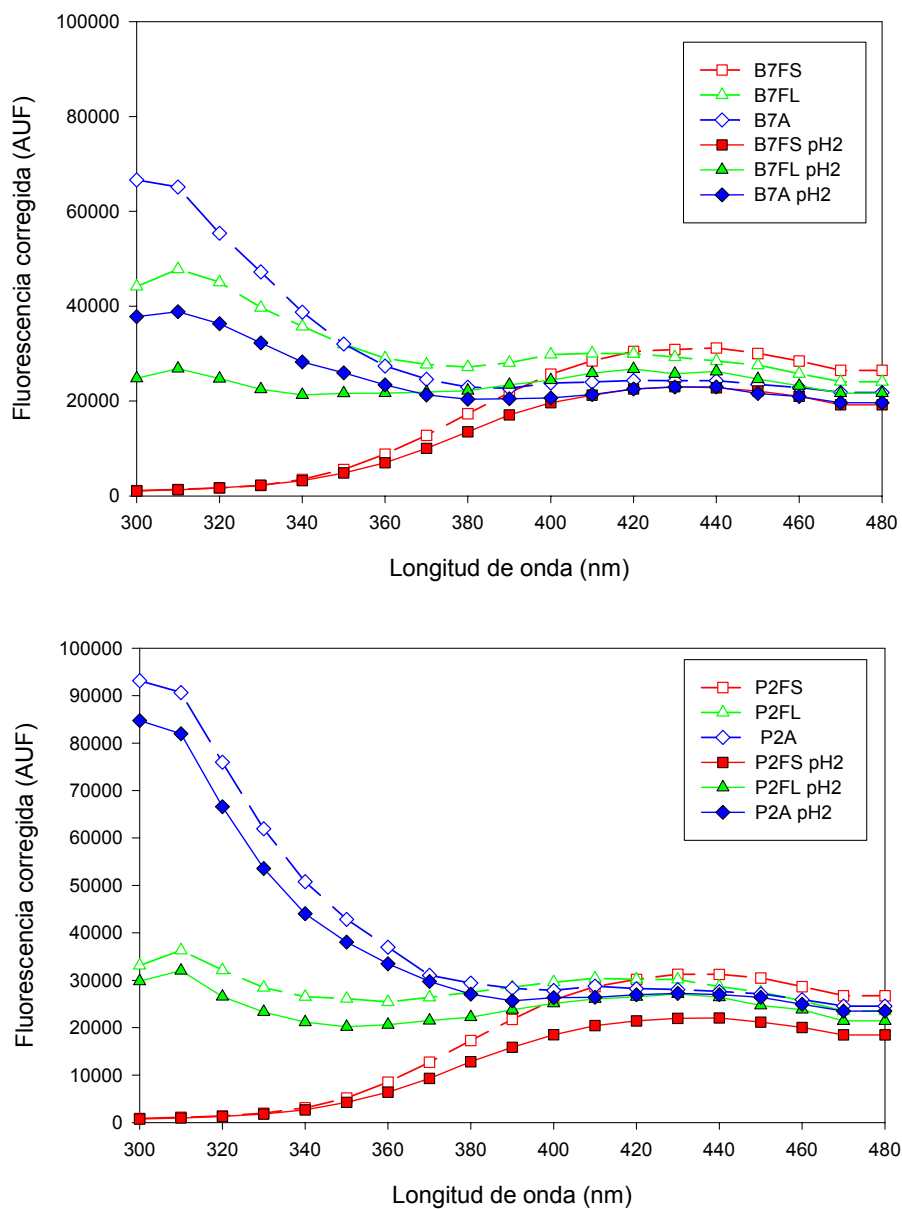


Figura III.2.4. Espectros de fluorescencia de los suelos enmendados B7 y P2 a pH del extracto del suelo y a pH2.

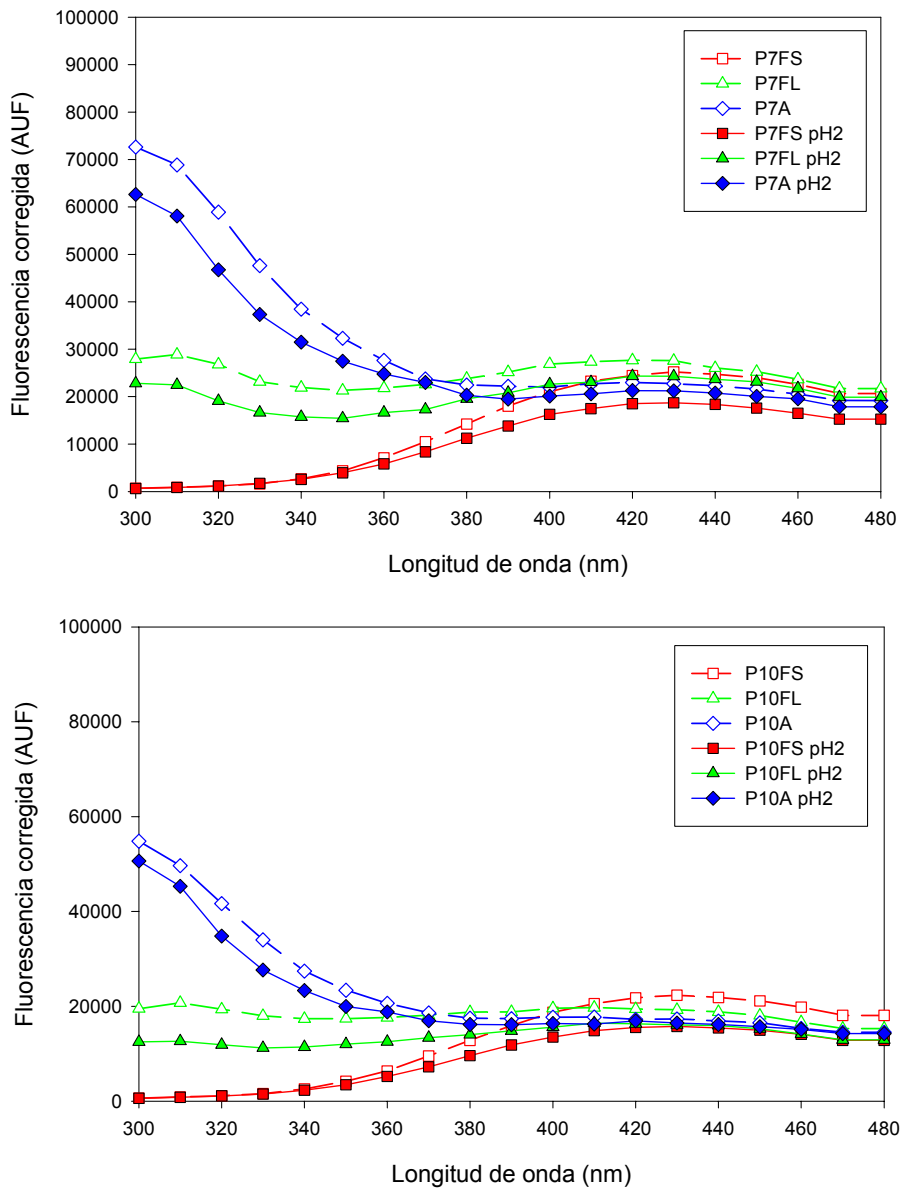


Figura III.2.5. Espectros de fluorescencia de los suelos enmendados P7 y P10 a pH del extracto del suelo y a pH 2.

Tabla III.2.3. Contenido en carbono orgánico total (COT) y soluble (COS) de los extractos de los suelos enmendados para la razón sólido/solución (1:2), índice de humificación (HIX) y aromaticidad a pH 2 y porcentaje de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar a pH 2 ( $\nabla$ ).

Muestra	pH	COT (%)	COS (mg/l)	HIX	Aromaticidad ( $\text{lm}^{-1}\text{mg}^{-1}$ )	$\nabla$ (%)
B7	7.0	1.06	18.0 $\pm$ 4.6	4.02 $\pm$ 1.06	2.39 $\pm$ 0.51	32
B7+FS	7.0	1.71	96 $\pm$ 15	7.73 $\pm$ 0.63	3.69 $\pm$ 0.23	25
B7+FL	4.9	1.96	1321 $\pm$ 163	0.75 $\pm$ 0.11	1.03 $\pm$ 0.12	44
B7+A	5.6	3.30	1349 $\pm$ 22	0.53 $\pm$ 0.16	1.21 $\pm$ 0.15	40
P2	7.9	0.57	9.8 $\pm$ 0.9	3.97 $\pm$ 0.27	2.36 $\pm$ 0.16	33
P2+FS	8.9	1.83	74 $\pm$ 3	8.41 $\pm$ 0.42	4.39 $\pm$ 0.25	30
P2+FL	6.5	1.70	1501 $\pm$ 80	0.85 $\pm$ 0.06	0.89 $\pm$ 0.00	12
P2+A	6.8	3.29	1654 $\pm$ 58	0.34 $\pm$ 0.01	1.05 $\pm$ 0.02	10
P7	7.6	1.44	18.3 $\pm$ 2.0	3.76 $\pm$ 0.43	2.08 $\pm$ 0.07	33
P7+FS	7.4	1.76	73 $\pm$ 3	7.61 $\pm$ 0.40	3.24 $\pm$ 0.20	26
P7+FL	7.7	2.16	1199 $\pm$ 57	0.98 $\pm$ 0.02	0.87 $\pm$ 0.20	22
P7+A	7.0	3.71	1343 $\pm$ 62	0.37 $\pm$ 0.01	0.95 $\pm$ 0.05	16
P10	7.5	0.48	13.5 $\pm$ 3.9	2.87 $\pm$ 0.32	1.73 $\pm$ 0.35	34
P10+FS	8.6	1.33	62 $\pm$ 12	7.76 $\pm$ 0.66	3.29 $\pm$ 0.48	29
P10+FL	8.0	1.64	988 $\pm$ 77	0.94 $\pm$ 0.09	0.64 $\pm$ 0.04	39
P10+A	7.8	3.22	1204 $\pm$ 86	0.43 $\pm$ 0.08	0.87 $\pm$ 0.03	9

Los valores de HIX de los suelos enmendados con FS son mayores que los de los suelos respectivos, aunque menores que los de la enmienda. Este último

comportamiento puede ser atribuido a la adsorción de la fracción más aromática de MOS de FS.

Para los suelos enmendados con FL y A se observa que los porcentajes de disminución del máximo del espectro de fluorescencia al acidificar ( $\nabla$ ) son muy variables. Los valores de HIX y aromaticidad para los suelos enmendados con FL y A son menores que los de los suelos originales. Los valores de HIX y aromaticidad obtenidos para los suelos enmendados con FL son ligeramente mayores que el observado para la enmienda, debido probablemente al hecho de que la fracción de la MOS que fluoresce a longitudes de onda más bajas es rápidamente adsorbida, mientras que el material más humificado se queda en disolución. Los valores de HIX para los suelos enmendados con A no tienen alteración significativa con respecto al extracto de A, siendo ligeramente menores para P2 y P7, si bien en la aromaticidad se observa un aumento, que es más significativo para los suelos menos arcillosos (B7 y P2), corroborando que el tipo de MO que se queda en disolución es más aromática que la que se adsorbe.

### **III.2.1.3. Adsorción de la MOS de Enmiendas a Suelos**

Los espectros de fluorescencia de la MOS de los extractos de FS, FL y A antes y después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 vienen representados en las Figuras III.2.6, III.2.7 y III.2.8 y en la Tabla III.2.4 los valores de absorbancia e HIX obtenidos a pH 2, antes y después de la interacción con los suelos. La absorbancia ( $Abs_{<254}$ ) a 254 nm, es proporcional a la cantidad de COS (Traina *et al.*, 1990; Branstetter *et al.*, 1996, Schwarz *et al.*, 2002), pudiendo este parámetro ser utilizado para la cuantificación de la MOS.

Tabla III.2.4. Valores de Absorbancia (254 nm) e HIX a pH 2 para la MOS inicial de FS, FL y A (extracto 1:20) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 para la razón sólido/solución (1:2).

	FS			FL			A		
	Abs	Ads (%)	HIX	Abs	Ads (%)	HIX	Abs	Ads (%)	HIX
Inicial	8.66*	--	6.45	19.16	--	0.75	26.12	--	0.43
B7	3.68 (± 0.06)**	58	6.15 (± 0.24)	12.98 (± 0.19)	32	0.61 (± 0.02)	16.41 (± 1.21)	37	0.36 (± 0.00)
P2	3.61 (± 0.21)	58	6.69 (± 0.38)	14.16 (± 0.68)	26	0.73 (± 0.02)	15.47 (± 0.35)	41	0.36 (± 0.00)
P7	2.80 (± 0.05)	68	7.18 (± 0.13)	10.94 (± 0.29)	43	0.80 (± 0.03)	14.15 (± 0.61)	46	0.37 (± 0.00)
P10	2.39 (± 0.05)	78	6.76 (± 0.22)	9.42 (± 0.24)	51	0.82 (± 0.02)	10 (± 0.47)	60	0.38 (± 0.00)

\* - Valor de absorbancia calculado a partir del factor de dilución.

\*\* - El valor entre paréntesis corresponde a la desviación estándar de los 3 replicados.

En el estudio de la adsorción de la MOS de FS se puede observar que la intensidad de fluorescencia disminuye en el orden  $P2 \geq B7 > P7 \geq P10$  (Fig. III.2.6) y que la absorbancia (254 nm) disminuye en el mismo orden  $B7 \approx P2 > P7 > P10$  con relación a la del extracto inicial de FS. Estos resultados indican que la adsorción está fuertemente relacionada con el porcentaje de arcilla de los suelos, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Shen (1999) y por Kaiser y Zech (2000), los cuales observaron que la MOS se adsorbe preferentemente a la fracción mineral del suelo.

En los espectros de fluorescencia para la MOS de FL antes y después de la adsorción a los suelos B7, P2, P7 y P10 (Fig. III.2.7) podemos definir dos regiones, una a longitud de onda más baja (310 nm) y otra a longitudes más altas (420 nm). Se observa que la MOS que fluoresce a 310 nm es adsorbida el orden  $P10 > P7 > P2 > B7$ . Esto explica la reducción de la fluorescencia a longitudes bajas ( $\approx 300$  nm) en los sue-

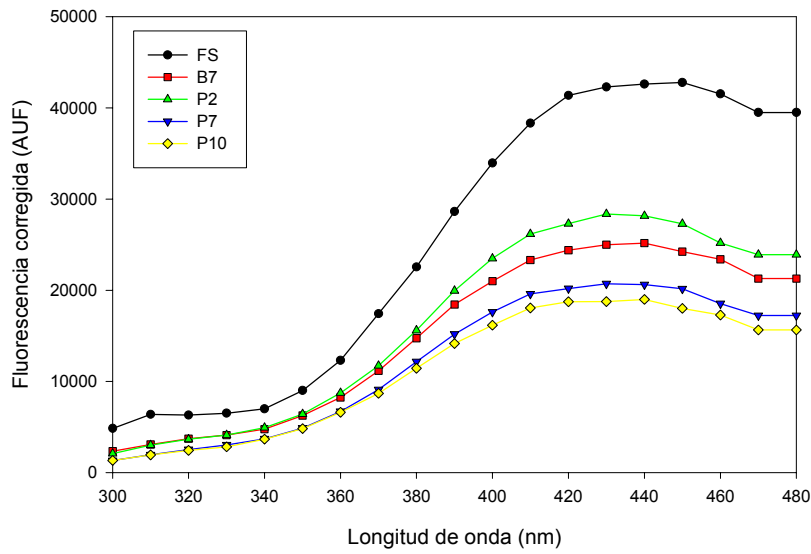


Figura III.2.6. Espectro de fluorescencia de la MOS de FS (inicial) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.

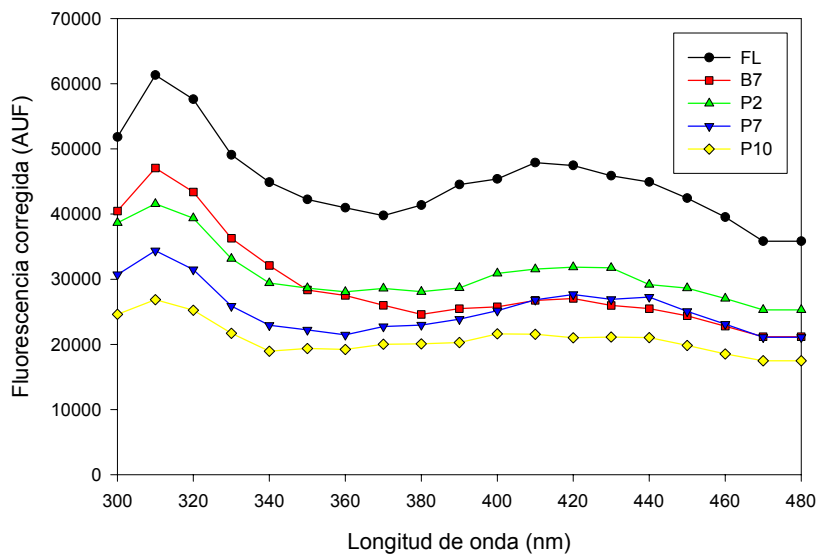


Figura III.2.7. Espectro de fluorescencia de la MOS de FL (inicial) y de la MOS después de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.

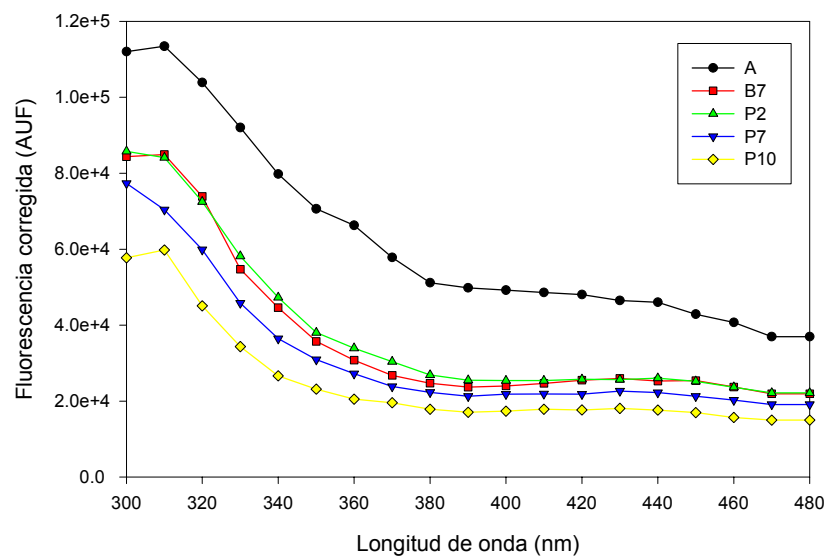


Figura III.2.8. Espectro de fluorescencia de la MOS de A (inicial) y de la MOS después de la de la interacción con los suelos B7, P2, P7 y P10 a pH 2.

los enmendados de mayor contenido en arcilla, como hemos visto en la sección anterior. Por otro lado, se observa que los dos suelos con mayor proporción de montmorillonita (B7 y P7) tienen el mismo nivel de fluorescencia a longitudes de onda >400 nm. Este resultado está de acuerdo con el estudio realizado por Torrents y Jayasundera (1997) de adsorción de COS presente en la superficie del lago Drummond (clasificada como materia tipo fúlvica) a pH 5 en montmorillonita saturada en Na<sup>+</sup> y caolinita. Estos autores observaron que montmorillonita saturada en Na<sup>+</sup> adsorbía preferentemente moléculas más aromáticas mientras que la caolinita adsorbía las moléculas de menores pesos moleculares y menos aromáticos. Los valores de HIX de la MOS presente después de la adsorción a los suelos, tienen valores muy semejantes a los de la enmienda.

En el estudio de la adsorción de la MOS de A se puede observar que la intensidad de fluorescencia (Fig. III.2.8) y absorbancia (Tabla III.2.4) disminuyen en el orden



P10>P7>B7≈P2 y en todos los suelos, especialmente en los suelos más arcillosos P7 y P10, se observa una mayor disminución a longitudes de onda donde fluorescen moléculas más pequeñas y polares ( $\approx 300$  nm), lo cual es indicativo de adsorción de esta fracción de la MOS.

En la Tabla III.2.5 están indicados los valores de  $K_d$  y  $K_{dOC}$  normalizado para el contenido en carbono orgánico ( $K_{dOC}$ ) obtenidos para la MOS después de la interacción de los extractos de FS, FL y A con los suelos. En primer lugar se puede ver que los valores de  $K_d$  y consecuentemente  $K_{dOC}$  encontrados para la adsorción de MOS de FS son mucho mayores que los obtenidos para FL y A, especialmente en el caso de los suelos arcillosos P7 y P10. Esto se puede explicar por el menor contenido en carbono orgánico la MOS de FS (222 mg/l) frente a los de FL y A (2843 y 3031 mg/l, para FL y A, respectivamente), ya que a menores concentraciones hay un mayor porcentaje de adsorción (Bowman y Sans, 1985). También se observa que los valores de  $K_d$  para la MOS de las tres enmiendas aumentan con la proporción de arcilla de los suelos, confirmando que la MOS de las enmiendas estudiadas se adsorbe preferentemente a la fracción mineral de los suelos, como fue observado por Shen (1999) y Kaiser y Zech (2000).

Tabla III.2.5. Valores de  $K_d$  y  $K_{dOC}$  obtenidos para las distintas concentraciones iniciales ( $C_i$ ) de la MOS de las enmiendas FS, FL y A en los suelos B7, P2, P7 y P10.

Suelo	FS ( $C_i=222$ mg/l)		FL ( $C_i=2843$ mg/l)		A ( $C_i=3031$ mg/l)	
	$K_d$	$K_{dOC}$	$K_d$	$K_{dOC}$	$K_d$	$K_{dOC}$
B7	$2.12 \pm 0.03$	116	$1.02 \pm 0.04$	56	$1.07 \pm 0.07$	58
P2	$2.08 \pm 0.03$	210	$0.97 \pm 0.06$	98	$0.96 \pm 0.00$	97
P7	$5.80 \pm 0.06$	235	$1.15 \pm 0.02$	45	$1.24 \pm 0.07$	50
P10	$6.01 \pm 0.06$	724	$1.18 \pm 0.04$	142	$1.30 \pm 0.08$	157

Cuando se analizan los valores de  $K_{dOC}$  se observa que hay una variabilidad significativa. Si bien diferencias en los valores de  $K_{dOC}$  pueden deberse a las diferentes propiedades de la MO (Hamaker y Thompson, 1972), los altos valores obtenidos para los suelos con bajo contenido de MO (P2 y P10), también indican la importancia de la fracción mineral del suelo en la adsorción tanto de pesticidas (Celis *et al.*, 1997b; Cox *et al.*, 1998) como de la MOS (Shen, 1999; Cox *et al.*, 2000).

Para la MOS de FS se han realizado isothermas de adsorción en un rango de  $C_i$  de 22.2 a 222 mg/l. Estas isothermas se muestran en la Fig. III.2.9 y los coeficientes de determinación a la ecuación de Freundlich en la Tabla III.2.6. Las formas de las isothermas son del tipo S para los suelos B7 y P7 ( $n_f > 1$ ) y para los suelos P2 y P10 del tipo L ( $n_f < 1$ ), según la clasificación de Giles *et al.* (1960). El primer tipo de isothermas indica que hay un tipo de interacción específica entre las moléculas de la MOS y el suelo y que ésta se ve facilitada a medida que la concentración de MOS aumenta. El hecho de que a concentraciones más bajas de MOS se observe una menor adsorción del mismo muestra que la atracción intermolecular existente es moderada y que hay una competencia entre las moléculas orgánicas en disolución, las moléculas de agua y las moléculas adsorbidas a los sitios activos. Las isothermas tipo L, indican una alta afinidad inicial entre la MOS y el suelo, y con el aumento de la concentración del soluto se incrementa la dificultad para encontrar sitios libres de adsorción. Al igual que los plaguicidas estudiados, la existencia de más de un tipo de isoterma indica que no existe un único mecanismo de adsorción, debido a la naturaleza heterogénea del suelo, y como hemos visto de la MOS.

Tabla III.2.6. Coeficientes de Freundlich para la adsorción de FS a los suelos B7, P2, P7 y P10, coeficiente de determinación y  $K_f$  normalizado a la materia orgánica ( $K_{foc}$ ).

Suelo	$K_f$ (mg/kg)	$n_f$	$r^2$	$K_{foc}$
B7	2.43 (1.25-4.74)*	$1.216 \pm 0.139$	0.974	133
P2	13.52 (3.69-49.49)	$0.894 \pm 0.257$	0.924	1366
P7	8.156 (2.96-22.45)	$1.159 \pm 0.246$	0.917	330
P10	36.73 (29.30-46.03)	$0.804 \pm 0.055$	0.991	4425

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_f$ .

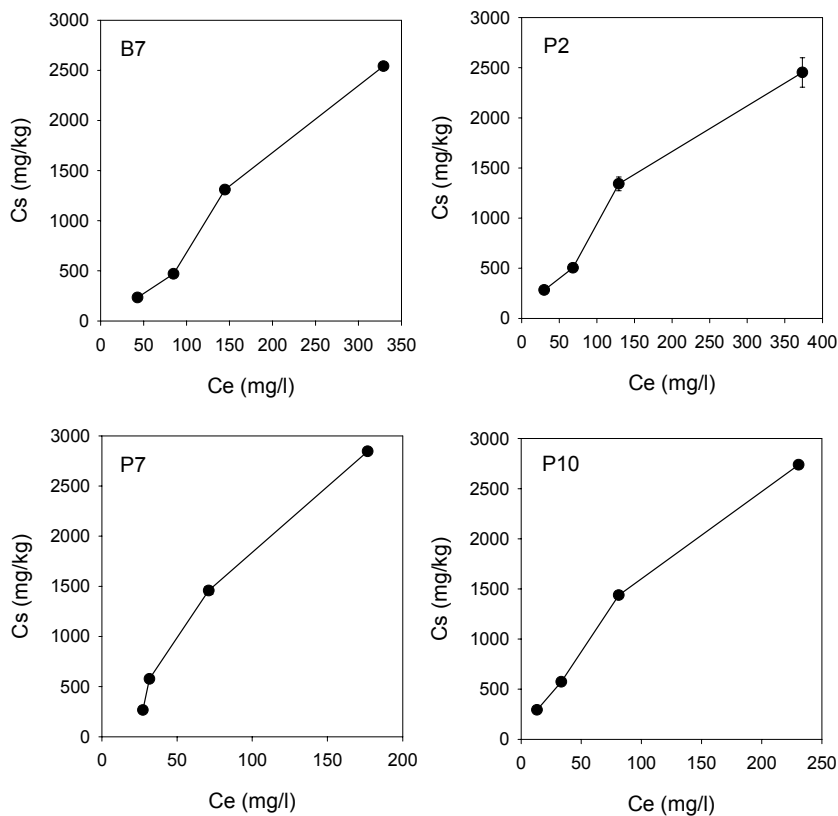


Figura III.2.9. Isothermas de adsorción de la MOS del extracto de FS en los suelos B7, P2, P7 y P10.

Los diferentes valores de  $K_f$  obtenidos para los distintos suelos muestran que no se puede correlacionar la adsorción de la MOS de FS con ninguna propiedad específica de los suelos. Para los suelos con valor de  $n_f$  semejantes parece haber una mayor adsorción de MOS en los suelos más arcillosos (P7 y P10). Los valores de  $K_{fOC}$  calculados muestran que no hay una relación directa entre la adsorción y el contenido en MO de los suelos. Asimismo, el alto valor de  $K_{fOC}$  para el suelo P10 revela la importancia de las superficies minerales en la adsorción de la MOS.

### III.2.2. ESTUDIOS DE POROSIDAD EN SUELOS ENMENDADOS

El estudio por porosimetría de mercurio de las muestras de suelos P2 y P7 se realizó una vez concluida la experiencia de movilidad de metalaxil en los suelos originales y enmendados con FS, FL y A (a continuación en III.2.3.3). Los resultados han sido representados como volúmenes de poro relativos y acumulados en función del radio de poro (Fig. III.2.10). Asimismo, se han calculado los volúmenes de poro de los suelos correspondientes a diversos rangos de diámetro de poro que se indican en la Tabla III.2.7 para los suelos P2 y P7 originales y enmendados.

Cuando comparamos los suelos P2 y P7 originales se observa que el suelo P7, a pesar de tener mayor porosidad que el P2, volumen acumulado  $190 \text{ mm}^3\text{g}^{-1}$  frente a  $180 \text{ mm}^3\text{g}^{-1}$  del P2, posee un menor volumen de poros del rango mayor estudiado (Tabla III.2.7). Sin embargo, el volumen de microporos (0-0.10  $\mu\text{m}$ ) del P7 es mucho mayor que P2. Esto es debido al mayor contenido en arcilla y materia orgánica del suelo P7 en comparación con el suelo P2 (Tabla II.1.1), lo que favorece la agregación y la microporosidad.

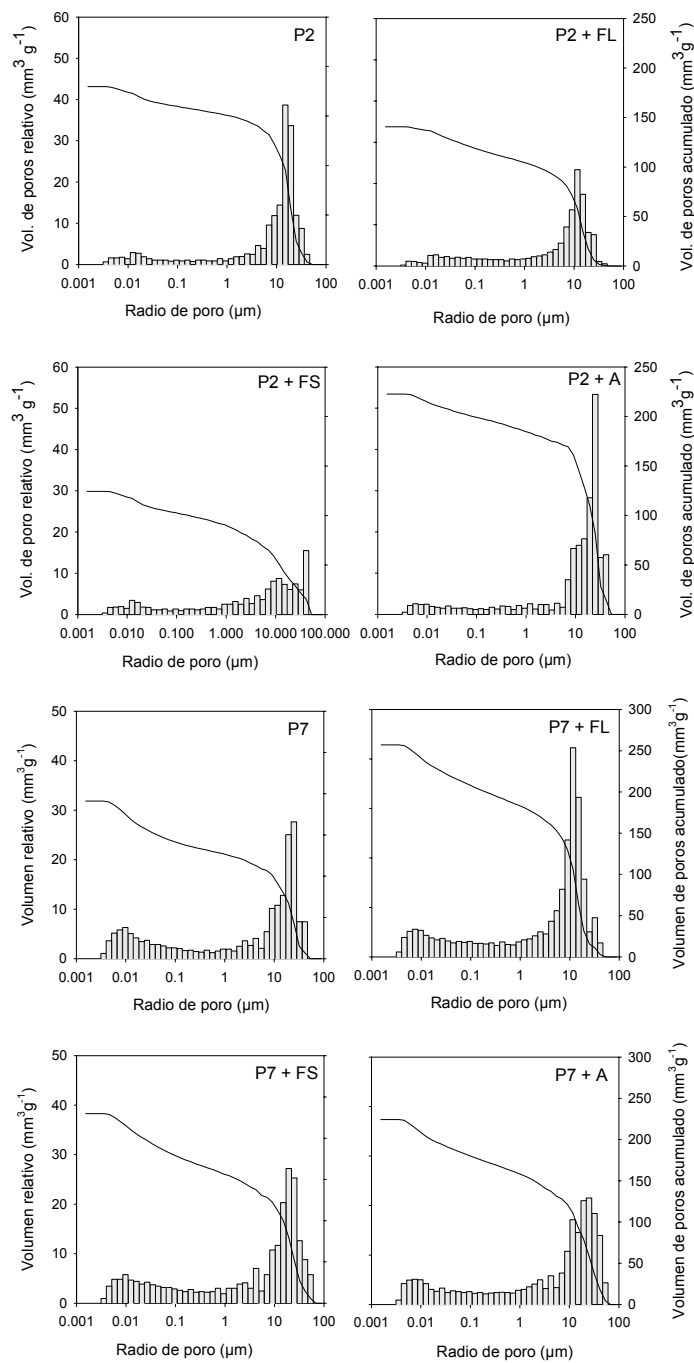


Figura III.2.10. Distribuciones de tamaños de poros y curvas acumuladas de volúmenes de poros de los suelos P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.7. Volumen de poros relativo ( $\text{mm}^3\text{g}^{-1}$ ) de las muestras de suelo P2 y P7 original y enmendados con FS, FL y A.

Rango	P2				P7			
	Orig	+FS	+FL	+A	Orig	+FS	+FL	+A
0.00-0.01 $\mu\text{m}$	5.6	5.8	3.3	7.7	15.7	14.0	15.7	15.2
0.01-0.10 $\mu\text{m}$	14.3	15.9	18.2	15.8	33.3	36.4	32.9	28.5
0.10-1.0 $\mu\text{m}$	9.9	14.6	15.8	15.7	16.7	24.6	27.5	24.3
1.0-10 $\mu\text{m}$	40.1	37.1	45.2	38.6	34.0	43.0	74.9	45.4
10-100 $\mu\text{m}$	109.9	51.1	58.1	145.0	91.2	111.7	106.0	110.9
<i>Vol. acumulado</i>	<i>179.8</i>	<i>124.5</i>	<i>140.7</i>	<i>222.7</i>	<i>190.9</i>	<i>229.7</i>	<i>257.0</i>	<i>224.3</i>

Cuando estudiamos la porosidad del suelo P2 enmendado con FL, FS y A, se observa que en el caso de P2+FL y P2+FS el volumen total de poros disminuye respecto al original, mientras que el P2+A posee un mayor volumen de poros que el suelo original. La reducción de la porosidad (vol. acumulado) en los suelos enmendados con FS y FL es debido a la reducción de poros en el rango mayor estudiado (10-100  $\mu\text{m}$ ), mientras que el incremento de porosidad en el suelo P2 enmendado con A es debido a un incremento en este mismo rango.

En el caso del suelo P7 enmendado con FS, FL y A, vemos como en todos los casos (Fig. III.2.10) el volumen total de poros aumenta y este aumento es debido a un incremento en el volumen de poro de 0.1 a 1, 1 a 10  $\mu\text{m}$  y de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . El suelo P7 es un suelo más estructurado debido a su mayor porcentaje en arcilla, MO y mayor contenido en montmorillonita que el suelo P2 (Tabla II.1.1) y que, como se vió en la sección anterior, adsorbe mayor cantidad de MOS de FL que el suelo P2. Las enmiendas sólidas (FS y A) tienen un aumento más significativo en el rango de 10-100  $\mu\text{m}$ , mientras que el FL en el rango de radio de poro 1.0-10  $\mu\text{m}$ . Tanto la MO soluble

como la no soluble afectarán el estado de agregación de los suelos en comparación con el original. Así, para las enmiendas sólidas al poseer una estructura física propia, pueden formar agregados tanto con el suelo como entre sí, confiriendo un mayor número de poros en el rango mayor estudiado (10-100  $\mu\text{m}$ ) en comparación con FL. La reducción de la porosidad con la adición de materia orgánica soluble fue observada por Cox *et al.* (1997b) en el caso de un suelo de alto contenido en  $\text{CaCO}_3$  y arcillas al que se le aplicó alpechín a dosis de 300 y 600  $\text{l/m}^2$ . Esta reducción en la porosidad ha sido atribuida a la MOS del alpechín y a su alto contenido en sales, ambos agentes cementantes y capaces de agregar partículas de suelo bloqueando de esta forma poros de gran tamaño (Tisdall y Oades, 1982). El incremento en la porosidad del suelo tras la enmienda con alperujo también se ha observado con anterioridad (Albarrán *et al.*, 2003). Al igual que en nuestro estudio, el incremento en porosidad se debe fundamentalmente al aumento del volumen de poros en el rango mayor estudiado. Estas diferencias encontradas, tanto entre suelos (P2 y P7) como entre enmiendas, ponen de manifiesto la gran complejidad de las interacciones enmienda-suelo y su efecto en la porosidad. Así, mientras que en el suelo arenoso P2 tanto enmienda sólida (FS) como líquida (FL) reducen la porosidad bloqueando los poros de mayor tamaño, estas mismas enmiendas, y especialmente la líquida FL aumenta el volumen de poros en el suelo arcilloso P7, en este caso probablemente debido a la generación de nuevos agregados con mayor porosidad.

El papel de la materia orgánica soluble debe ser fundamental en la porosidad del suelo, sin embargo no encontramos una relación clara en cuanto a su efecto en la porosidad. El diferente efecto de FL y A (ambas enmiendas con alto contenido en MOS) en la porosidad del P2, parece indicar la importancia de la cantidad de MOS así como de la calidad de ésta.

### III.2.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE METALAXIL

#### III.2.3.1. Adsorción-desorción

Se seleccionaron 6 suelos, 2 de Portugal (B6 y B7) y 4 de España (AL, P2, P7 y P10) con características distintas para estudiar el efecto de la adición de un 10 % (p/p en seco) de Fertiormont Sólido (FS), Fertiormont Líquido (FL) y Alperujo (A), cuyas características están indicadas en la sección II.1.3, en la adsorción de metalaxil. Los cambios obtenidos en el contenido en materia orgánica (MO) y pH de los suelos enmendados (SE) vienen indicados en la Tabla III.2.8.

Como se puede observar por los valores de la Tabla III.2.8 el contenido en materia orgánica se va incrementando, en mayor o menor medida, tras la enmienda. Los suelos enmendados con alperujo son los que presentan mayor contenido en materia orgánica, ya que esta enmienda es la que presenta el mayor contenido de materia orgánica (Tabla II.1.2). En general, se observa un aumento de pH tras la enmienda con FS (suelos B6, P2 y P10) y una reducción del pH tras la enmienda con FL y A, de menores pH (Tabla II.1.2).

En la Fig. III.2.11 viene representado el cromatograma correspondiente al análisis de metalaxil tras la interacción con el suelo P10 enmendado con FS (P10+FS), usando en este caso como fase móvil acetonitrilo y agua (60 y 40 %, respectivamente), observándose una buena separación del pico correspondiente a metalaxil.

A diferencia del método de análisis de metalaxil en suelos sin enmendar, el tiempo de retención del fungicida cambia de 6.9 a 3.9 min. También se observan otros dos picos más correspondientes a la materia orgánica soluble (MOS) de FS.



Tabla III.2.8. Valores de pH y porcentaje de materia orgánica de los suelos seleccionados antes y después de enmendados con FS, FL y A (10% p/p).

<b>SUELOS</b>	<b>pH</b>	<b>CO (%)</b>	<b>MO (%)</b>
B6	7.4	1.12	1.93
B6+FS	7.8	1.78	3.07
B6+FL	7.3	2.28	3.92
B6+A	7.0	3.41	5.88
B7	7.0	1.06	1.83
B7+FS	7.0	1.72	2.95
B7+FL	4.9	1.96	3.37
B7+A	5.6	3.30	5.69
AL	8.0	0.83	1.43
AL+FS	8.0	1.38	2.38
AL+FL	7.8	1.44	2.48
AL+A	7.1	3.21	5.52
P2	7.9	0.57	0.99
P2+FS	8.9	1.83	3.15
P2+FL	6.5	1.70	2.92
P2+A	6.8	3.30	5.67
P7	8.0	1.44	2.47
P7+FS	7.4	1.76	3.03
P7+FL	7.7	2.16	3.72
P7+A	7.0	3.72	6.40
P10	8.3	0.48	0.83
P10+FS	8.6	1.33	2.29
P10+FL	8.0	1.65	2.83
P10+A	7.8	3.23	5.55

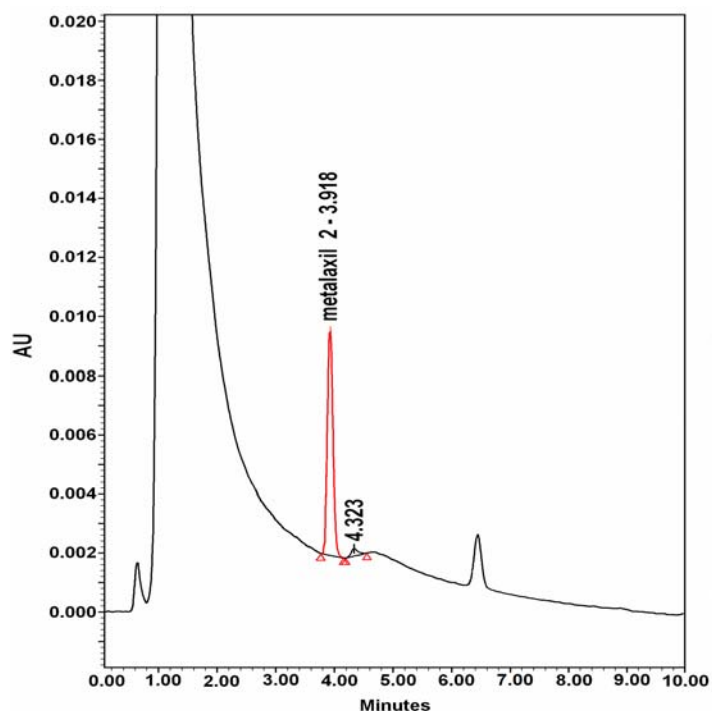


Figura III.2.11. Cromatograma del análisis de metalaxil en el suelo P10+FS.

#### III.2.3.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción

Con los suelos enmendados (SE) se realizaron isotermas de adsorción y las isotermas obtenidas están representadas en la Figura III.2.12 junto con las correspondientes isotermas de metalaxil en suelo original. Tras el ajuste de las isotermas a la ecuación de Freundlich se obtuvieron los coeficientes,  $K_f a$  y  $n_f a$  que se presentan en Tabla III.2.9 junto con el ajuste a la ecuación y la adsorción de metalaxil a mayores concentraciones,  $C_s 20$  y  $C_s 50$ . Los coeficientes de adsorción normalizados para la materia orgánica ( $K_{OC}$ ) también se muestran en esta tabla.

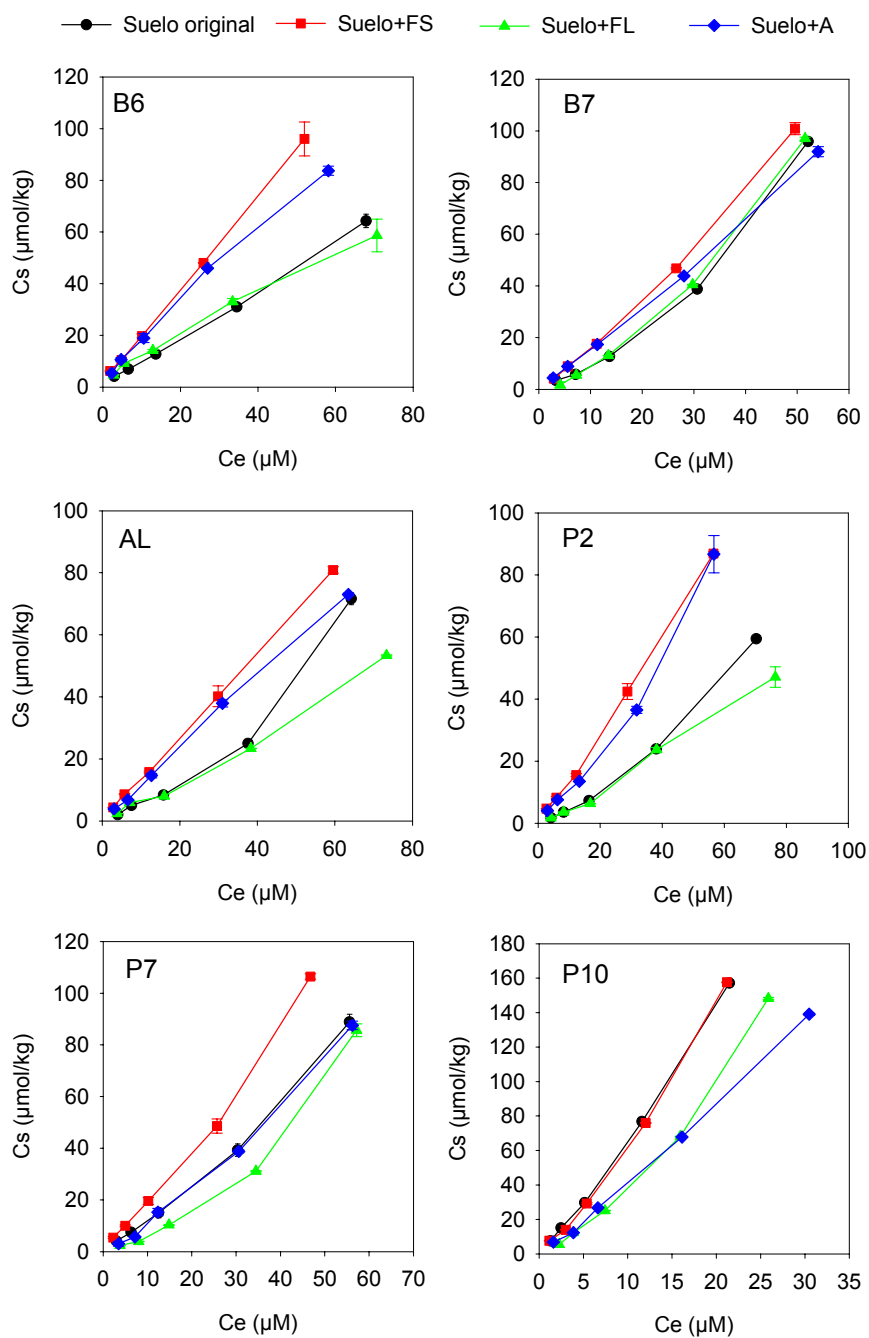


Figura III.2.12. Isothermas de adsorción de metalaxil en los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.9. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para  $C_e=20$  y  $50 \mu\text{M}$  y  $K_{OC}$  para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$	$C_s(50)$	$K_{OC}$
B6	1.46 (1.26 - 1.68)*	$0.87 \pm 0.05^{**}$	0.990	20	44	130
B6+FS	3.19 (2.78 - 3.65)	$0.83 \pm 0.05$	0.989	39	83	179
B6+FL	2.27 (2.05 - 2.52)	$0.76 \pm 0.04$	0.993	22	44	100
B6+A	2.70 (2.56 - 2.85)	$0.85 \pm 0.02$	0.998	34	75	79
B7	0.64 (0.47 - 0.87)	$1.22 \pm 0.11$	0.976	24	75	61
B7+FS	1.21 (1.14 - 1.28)	$1.12 \pm 0.02$	0.999	35	99	137
B7+FL	0.21 (0.18 - 0.26)	$1.56 \pm 0.06$	0.995	23	95	11
B7+A	1.52 (1.45 - 1.58)	$1.02 \pm 0.02$	0.999	32	82	46
AL	0.43 (0.36 - 0.51)	$1.13 \pm 0.06$	0.993	13	36	52
AL+FS	1.60 (1.50 - 1.77)	$0.95 \pm 0.02$	0.998	28	66	116
AL+FL	0.51 (0.33 - 0.77)	$0.98 \pm 0.12$	0.973	10	24	35
AL+A	1.17 (1.05 - 1.30)	$1.00 \pm 0.04$	0.996	23	58	36
P2	0.26 (0.22 - 0.32)	$1.25 \pm 0.08$	0.993	11	34	46
P2+FS	1.61 (1.38 - 1.87)	$0.97 \pm 0.06$	0.991	29	71	88
P2+FL	0.30 (0.24 - 0.38)	$1.16 \pm 0.07$	0.989	10	28	18
P2+A	1.12 (0.95 - 1.44)	$1.02 \pm 0.08$	0.984	24	61	34
P7	1.31 (1.20 - 1.42)	$0.99 \pm 0.03$	0.997	25	63	91
P7+FS	2.22 (1.96 - 2.52)	$0.98 \pm 0.05$	0.993	41	101	126
P7+FL	0.32 (0.22 - 0.44)	$1.32 \pm 0.07$	0.976	17	56	15
P7+A	1.32 (1.05 - 1.65)	$0.99 \pm 0.08$	0.981	26	64	35
P10	5.48 (5.22 - 5.75)	$1.08 \pm 0.02$	0.998	140	376	1135
P10+FS	5.34 (4.52 - 6.30)	$1.07 \pm 0.08$	0.982	131	348	401
P10+FL	1.89 (1.72 - 2.08)	$1.32 \pm 0.03$	0.997	98	330	115
P10+A	3.52 (3.04 - 4.08)	$1.07 \pm 0.07$	0.990	87	232	109

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.

Al añadir diferentes enmiendas o residuos orgánicos a suelos de distintas características, se espera comportamientos diferentes para cada suelo enmendado. En algunos casos las isothermas de adsorción de los suelos enmendados difieren de los suelos no enmendados en la forma, por ejemplo, las isothermas de los suelos AL y P2 son del tipo S y de tipo C las de los respectivos suelos enmendados. La mayoría de las isothermas de los suelos enmendados son del tipo C, típicas de una partición entre una superficie orgánica y un medio inorgánico. Sin embargo, algunos suelos enmendados son del tipo L (B6+FS, B6+FL, B6+A) y S (B7+FL, P2+FL, P7+FL, P10+FL). El que exista distintas formas de isothermas de adsorción es indicativo de que en los suelos enmendados tampoco hay un único mecanismo de adsorción de metalaxil, debido a la naturaleza heterogénea de las superficies adsorbentes del suelo y de la materia orgánica exógena (Cox *et al.*, 1995a; 2000). También estos diferentes mecanismos de interacción pueden ser consecuencia del diferente grado de asociación materia orgánica-componentes coloidales del suelo, lo cual depende tanto de las propiedades de las enmiendas como de la naturaleza de los coloides del suelo (Celis *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 2000b).

Con excepción del suelo P10, todos los suelos presentan una mayor capacidad de adsorción, tanto a bajas concentraciones ( $K_f a$ ) como a altas concentraciones ( $C_s 20$  y  $C_s 50$ ) de metalaxil, en los suelos enmendados con FS y con A, siendo el orden suelo (S) sin enmendar  $<S+A<S+FS$ , lo que está de acuerdo con trabajos anteriores con plaguicidas que muestran que la adsorción aumenta en los suelos enmendados debido al incremento en materia orgánica (Guo *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1997b y 2000; Celis *et al.*, 1998, Albarrán *et al.*, 2003). Estudios realizados en suelos enmendados con alperujo por Albarrán *et al.* (2004), muestran que la adsorción de simazina aumenta con la cantidad de enmienda añadida. Para los suelos enmendados con FL, en general se observa que la capacidad de adsorción a bajas concentraciones ( $K_f a$ ) disminuye o no sufre alteración significativa. A mayores concentraciones ( $C_s 20$  y  $C_s 50$ ) los suelos enmendados con FL tienen menor o igual adsorción que el suelo original, con excepción del suelo B7+FL cuya adsorción es cooperativa (tipo S). En

estudios de adsorción de imidacloprid realizados en nuestro laboratorio en suelos enmendados con FL tampoco hubo alteración de la adsorción con la adición de esta enmienda (Cox *et al.*, 2004). Como vimos en la sección anterior, la MOS de FL está constituida por moléculas de bajo peso molecular y poco humificadas, que se adsorben preferentemente a la fracción arcilla. El diferente comportamiento del suelo B6+FL, en el que la adsorción a bajas concentraciones de metalaxil aumenta tras la enmienda, se puede explicar por su elevado contenido en montmorillonita (Tabla II.1.1). A concentraciones bajas existen muchos sitios disponibles para la adsorción de moléculas de metalaxil, mientras que a mayores concentraciones existirá competencia con la MOS de FL. El mismo comportamiento se observó al estudiar la adsorción de simazina a un suelo rico en montmorillonita cuando se enmendó con FL (Cox *et al.*, 2000b).

El suelo P10, como ya se dijo, tiene un comportamiento excepcional en lo que respecta a la adsorción de metalaxil. Por las características del suelo original, se constata que posee una gran superficie mineral, que tiene un comportamiento especial por tratarse de un suelo de marisma, en el que la illita, componente mayoritario de su fracción arcilla, está altamente alterada (Amudson *et al.*, 1985; Arambari *et al.*, 1987). Por el contrario a lo observado en los otros suelos, la adición de FS no incrementa la adsorción de metalaxil ni a altas ni a bajas concentraciones, mientras que la adición de FL y A al suelo P10 reduce la adsorción de metalaxil, especialmente en el caso de P10+FL a bajas concentraciones y P10+A a concentraciones más elevadas. La capacidad de adsorción de superficie mineral del P10 es tan elevada que la presencia de la MO proveniente de la enmienda FS apenas se hace sentir. La superficie mineral disponible para la adsorción se ve altamente reducida para el caso de los suelos enmendados con FL y A, de alto contenido en MOS y de mayor grado de interacción con el suelo como se vió en la sección III.2.2. La adsorción de la MOS de estas enmiendas al suelo reduce los sitios disponibles para la adsorción de metalaxil (Pusino *et al.*, 1994; Celis *et al.*, 1997b y 1998).

La relevancia de la materia orgánica del suelo en la adsorción de metalaxil puede ser comparada por los valores de  $K_{fa}$  normalizados para la MO ( $K_{OC}$ ). En nuestro caso, se observa una gran variabilidad de  $K_{OC}$  en los suelos originales sin enmendar desde 46 (P2) hasta 1137 (P10) y en los suelos enmendados desde 402 (P10+FS) a 15 (P7+FL). Este resultado indica la heterogeneidad de la materia orgánica tanto exógena como la endógena, así como la contribución de otros componentes no orgánicos en la adsorción (Cox *et al.*, 2004). En los suelos enmendados con FL y A, los valores de  $K_{OC}$  más bajos que los de los suelos originales ponen de manifiesto no sólo la baja capacidad de adsorción de la MO exógena de FL y A sino también su efecto negativo en la capacidad de adsorción de metalaxil en la superficie mineral.

El efecto de la adición de enmiendas orgánicas en la adsorción de metalaxil pone de manifiesto la heterogeneidad de la materia orgánica exógena indicada en la sección III.2.1. La materia orgánica de FS, de menor componente soluble y mayor índice de humificación tiene una mayor capacidad de adsorción de metalaxil, como se observa también en los altos valores calculados de  $K_{OC}$  que se muestran en la Tabla III.2.31. Por el contrario, la alta cantidad de MOS de A y especialmente de FL, de bajo índice de humificación y de alta afinidad por las superficies minerales del suelo, da lugar a una reducción de éstas, que conlleva a una reducción de sitios disponibles para la adsorción de metalaxil.

#### **III.2.3.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo**

En la Tabla III.2.10 vienen indicados los coeficientes de correlación lineales ( $r$ ) obtenidos en análisis de regresión simple entre la capacidad de adsorción ( $K_{fa}$ ) de metalaxil y a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan la totalidad de los suelos originales (SO) y suelos enmendados (SE) incluyendo y sin incluir el suelo P10, y en las Figuras III.2.13 y III.2.14 se muestran las representaciones gráficas.

La capacidad de adsorción de metalaxil se correlaciona muy significativamente con la cantidad de arcilla y menos significativamente con el pH cuando se analizan todos los suelos. Cuando se excluyen los suelos P10 y P10+E las propiedades que más significativamente se correlacionan con la capacidad de adsorción de metalaxil son la arcilla de forma positiva y la illita de forma negativa y menos significativamente se correlaciona con la cantidad de montmorillonita. No se observa la influencia de la MO en la adsorción de metalaxil en los suelos enmendados como acontece en los suelos naturales.

Tabla III.2.10. Coeficientes de correlación simple (r) de los coeficientes de adsorción  $K_a$  de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para la totalidad de los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE\*).

Propiedad	SO+SE	SO+SE*
pH	0.438 <sup>++</sup>	0.118
MO (%)	-0.033	0.330
Arcilla(%)	0.706 <sup>++++</sup>	0.562 <sup>+++</sup>
Illita (%)	0.075	-0.590 <sup>+++</sup>
Montmorillonita (%)	0.014	0.532 <sup>++</sup>
Caolinita (%)	-0.142	0.243

<sup>+</sup> - 0.05<P<0.1; <sup>++</sup> - 0.01<P<0.05; <sup>+++</sup> - 0.001<P<0.01; <sup>++++</sup> - P<0.001.



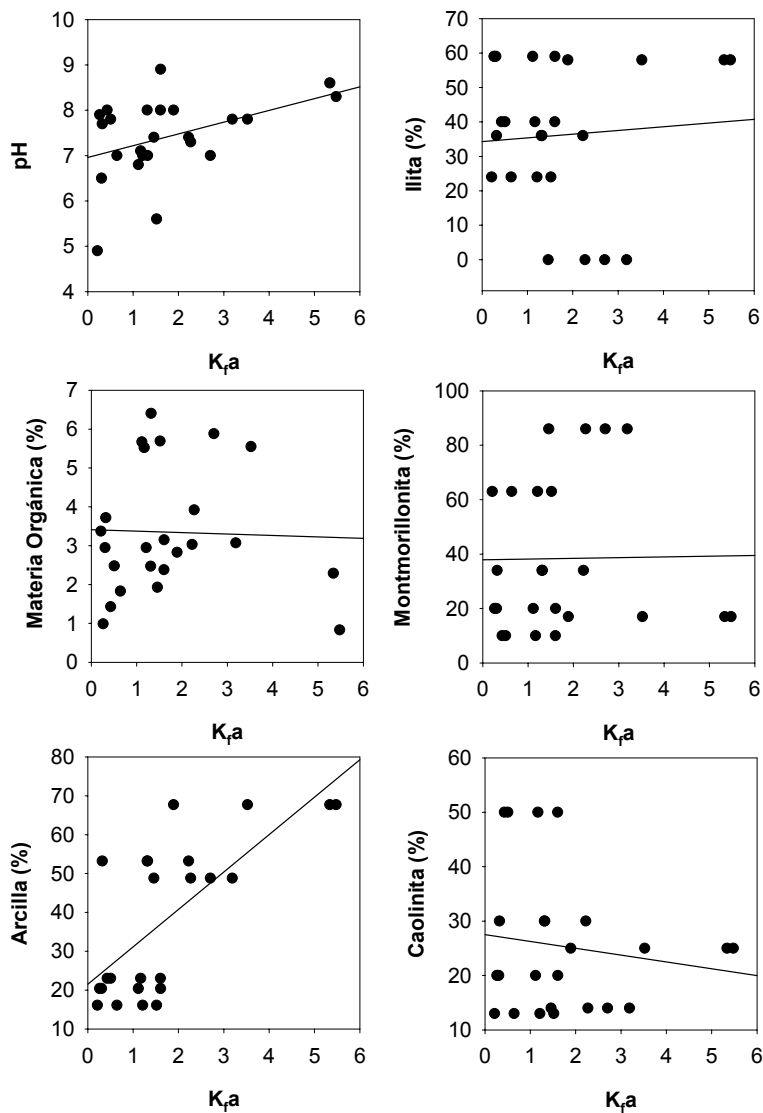


Figura III.2.13. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción de metalaxil a bajas concentraciones ( $K_{fa}$ ) frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.

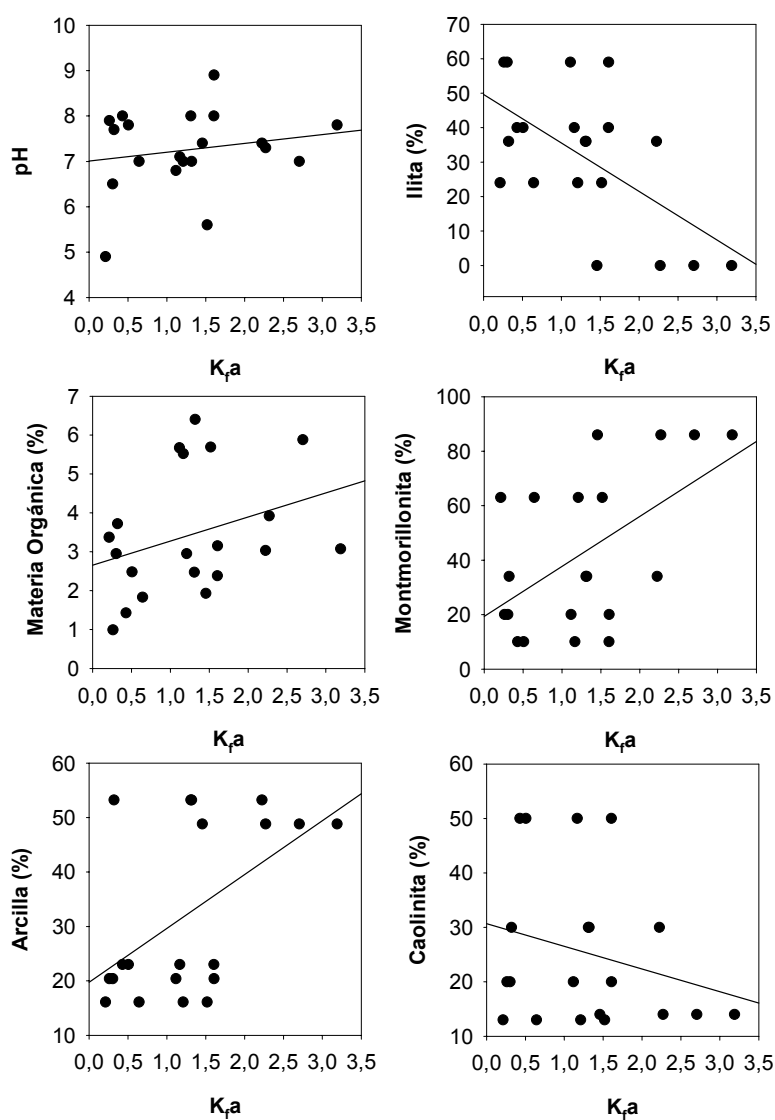


Figura III.2.14. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción de metalaxil a bajas concentraciones ( $K_a$ ) frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados, excluyendo el suelo P10 y P10+E.

### III.2.3.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción

Las isotermas de desorción para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y los respectivos suelos enmendados con FS, FL y A vienen representados en las Fig. III.2.15, III.2.16 y III.2.17. En la Tabla III.2.11 están indicados los coeficientes de Freundlich ( $K_d$  y  $n_d$ ), los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) así como los valores de porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H).

Los valores de  $K_d$  son en general superiores a los valores de  $K_a$ , indicando que la adsorción es irreversible, como se confirma por los valores de histéresis superiores a 100. Los valores de  $K_d$  de los suelos enmendados, con excepción de los suelos enmendados de P10, son mayores que de los suelos originales indicando una mayor irreversibilidad en la desorción de metalaxil en los suelos enmendados. Este comportamiento también fue observado en estudios de desorción de atrazina con suelos enmendados con lodo de depuradora (Celis *et al.*, 1998). Los porcentajes de desorción, con excepción de los suelos enmendados de P10, son menores en los suelos enmendados con FS y A, que como hemos visto en la sección anterior son las que más adsorben (Tabla III.2.9). Cabe destacar que las diferencias entre suelos originales y suelos enmendados en lo que respecta al porcentaje de desorción son mayores en los suelos AL y P2. En estos suelos enmendados los porcentajes de desorción son bastantes menores que en los demás suelos.

El comportamiento diferente en la desorción de los suelos P10 enmendados es debido al diferente comportamiento en la adsorción de metalaxil en el suelo P10 tras la adición de las enmiendas, como se ha discutido en la sección anterior (III.2.3.1.1).

Los coeficientes de histéresis, en los suelos B6, P2, y P10, son mayores en los suelos enmendados con FL, a pesar de que en estos otros suelos no experimentan variación o sufren un descenso en la adsorción cuando son enmendados con FL. Por el contrario, en los suelos B7, AL y P7 los mayores porcentajes de histéresis corresponden a los suelos enmendados con FS y A, de mayor capacidad de adsorción

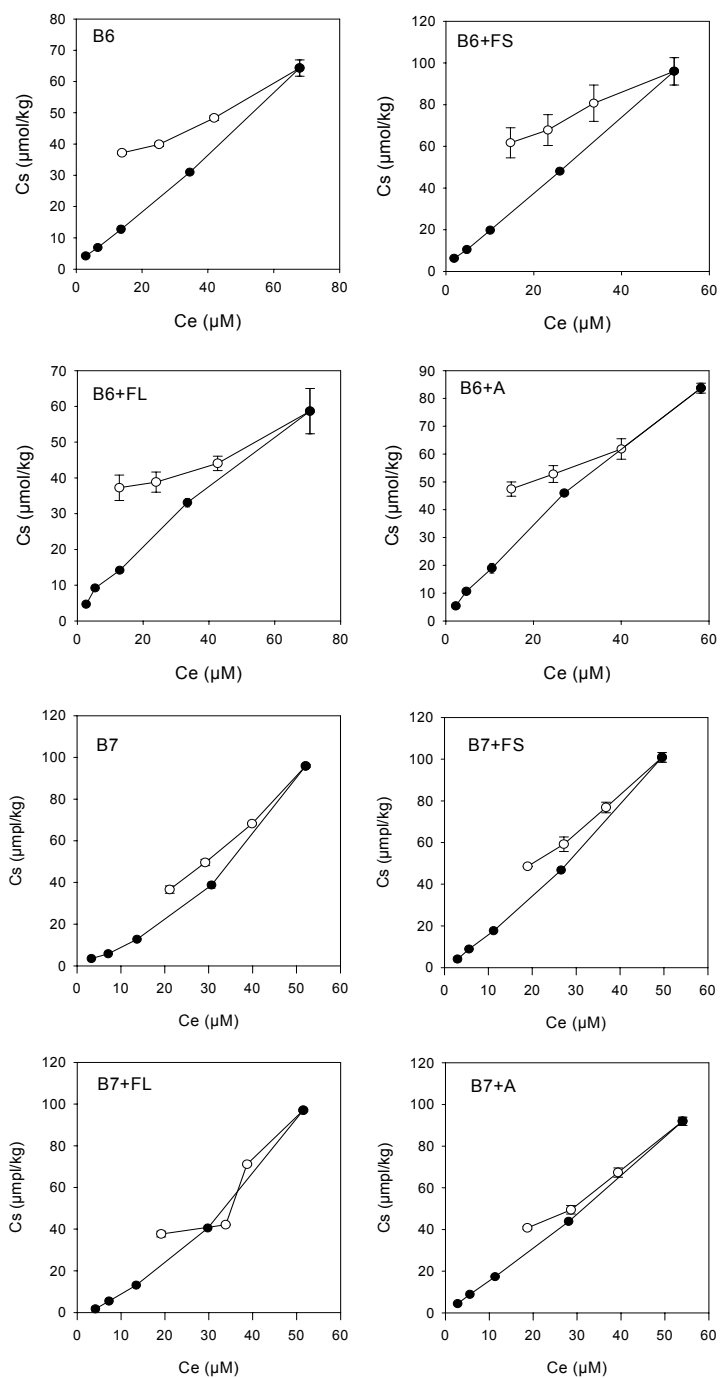


Figura III.2.15. Isotermas de adsorción-desorción de metalaxil para el suelo B6 y B7 original y enmendado con FS, FL y A.

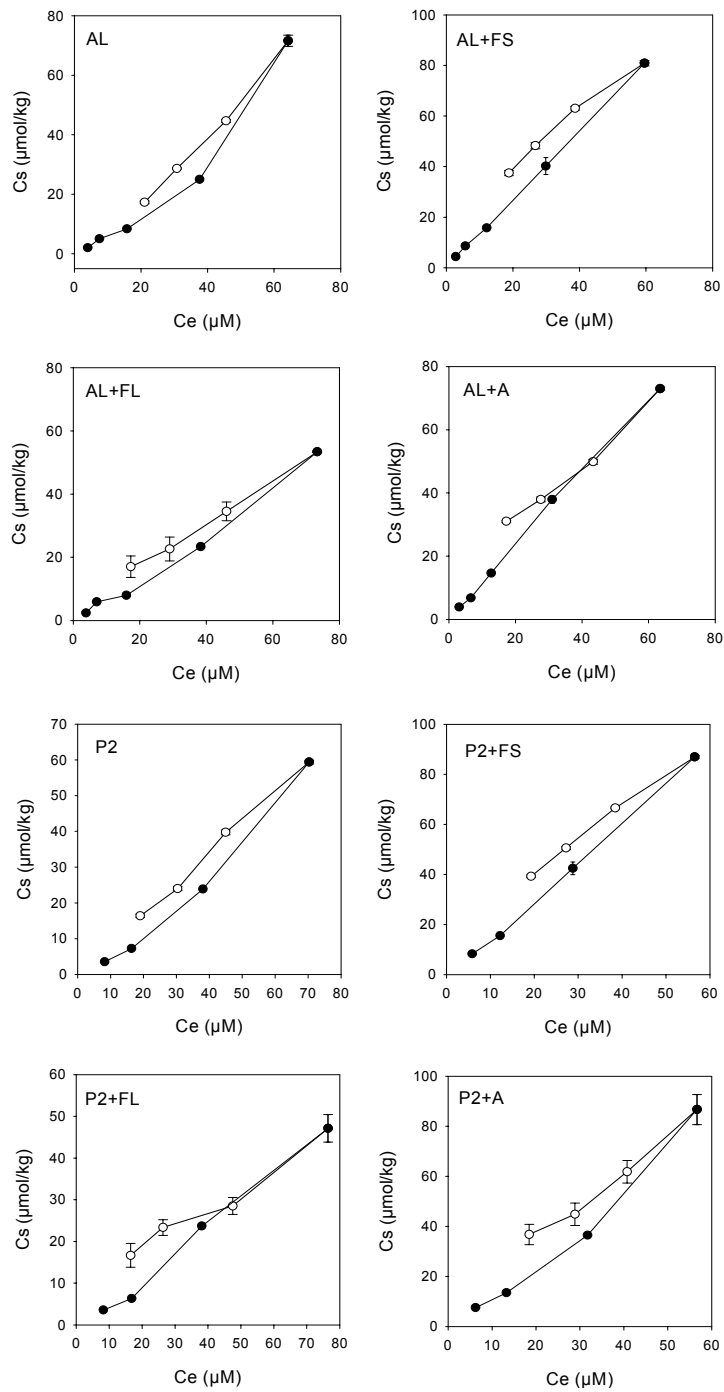


Figura III.2.16. Isothermas de adsorci3n-desorci3n de metalaxil para el suelo AL y P2 original y enmendado con FS, FL y A.

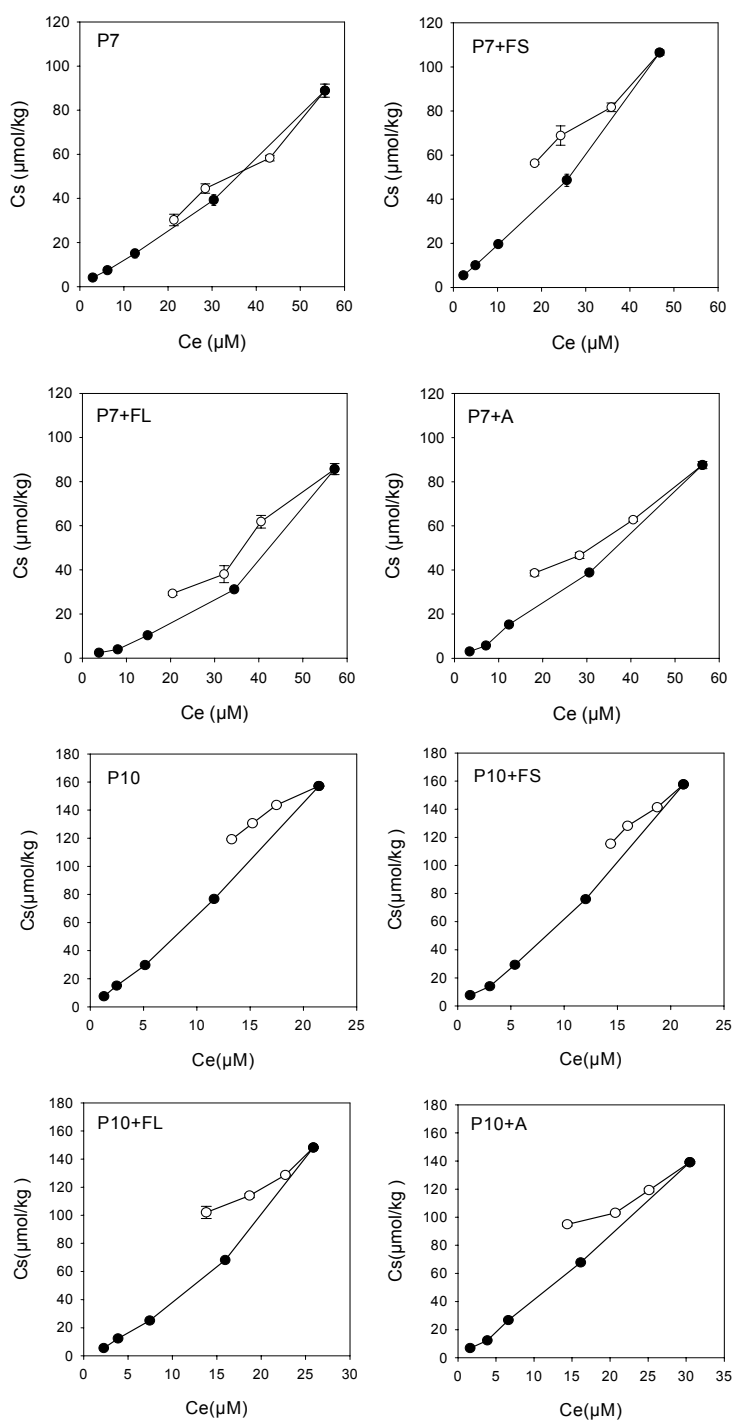


Figura III.2.17. Isothermas de adsorción-desorción de metalaxil para el suelo P7 y P10 original y enmendado con FS, FL y A.

Tabla III.2.11. Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$  y  $n_{fd}$ ) de metalaxil obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_{fd}$	$n_{fd}$	$r^2$	%D	H
B6	14.12 (10.81 – 18.46)*	0.34 ± 0.08**	0.910	42	254
B6+FS	22.86 (19.97 - 26.16)	0.36 ± 0.04	0.976	36	232
B6+FL	18.28 (13.96 - 23.93)	0.26 ± 0.08	0.846	36	296
B6+A	15.31 (11.34 - 20.68)	0.40 ± 0.09	0.913	43	212
B7	1.42 (1.72 - 1.18)	1.06 ± 0.05	0.995	62	115
B7+FS	4.97 (3.98 - 6.21)	0.76 ± 0.06	0.986	52	147
B7+FL	2.26 (2.05 - 2.50)	0.95 ± 0.03	0.998	61	122
B7+A	4.01 (2.84 - 5.66)	0.77 ± 0.10	0.969	56	132
AL	1.23 (0.93 - 1.63)	0.90 ± 0.08	0.986	99	126
AL+FS	5.29 (4.83 - 5.80)	0.67 ± 0.03	0.997	54	141
AL+FL	1.66 (1.30 - 2.13)	0.79 ± 0.07	0.985	68	124
AL+A	4.68 (3.44 - 6.37)	0.66 ± 0.09	0.965	58	152
P2	0.82 (0.66 - 1.02)	1.00 ± 0.06	0.993	73	125
P2+FS	4.36 (4.14 - 4.58)	0.74 ± 0.02	0.999	55	130
P2+FL	2.79 (1.99 - 3.92)	0.64 ± 0.09	0.958	65	183
P2+A	3.68 (2.56 - 5.31)	0.77 ± 0.10	0.964	58	133
P7	1.47 (0.79 – 1.94)	1.05 ± 0.13	0.972	66	94
P7+FS	8.52 (6.72 – 10.80)	0.65 ± 0.07	0.977	47	150
P7+FL	0.74 (0.42 - 1.27)	1.17 ± 0.15	0.967	66	113
P7+A	4.46 (3.14 - 6.33)	0.72 ± 0.10	0.963	55	137
P10	27.16 (30.88 - 23.90)	0.58 ± 0.05	0.988	24	188
P10+FS	14.82 (12.86 - 17.09)	0.77 ± 0.05	0.992	27	138
P10+FL	22.23 (16.55 – 29.87)	0.57 ± 0.10	0.944	31	231
P10+A	8.03 (4.85 - 13.29)	0.83 ± 0.16	0.931	38	129

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fd}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fd} \pm$  desviación estándar.

de metalaxil. Estos resultados revelan la gran complejidad de interacciones entre metalaxil y los suelos enmendados, las cuales dependen no solo del tipo de enmienda sino también del suelo al que se le aplica.

#### III.2.3.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo

Para ver cómo las propiedades de los suelos influyen en la desorción de metalaxil en los suelos enmendados se hicieron estudios de regresiones simple entre  $K_d$ , %D y H frente a las distintas propiedades de los suelos, considerando los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin el suelo P10 original y enmendado. Los coeficientes de correlación ( $r$ ) obtenidos se presentan en las Tablas III.2.12, III.2.13 y III.2.14, respectivamente.

Tabla III.2.12. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre los coeficientes de desorción  $K_d$  de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE \*).

Propiedad	SO+SE	SO+SE*
pH	0.292	0.075
MO (%)	-0.112	0.169
Arcilla(%)	0.668 <sup>****</sup>	0.525 <sup>++</sup>
Ilita (%)	-0.215	-0.766 <sup>****</sup>
Montmorillonita (%)	0.291	0.717 <sup>****</sup>
Caolinita (%)	-0.280	-0.374

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>\*\*\*\*</sup> - P < 0.001.



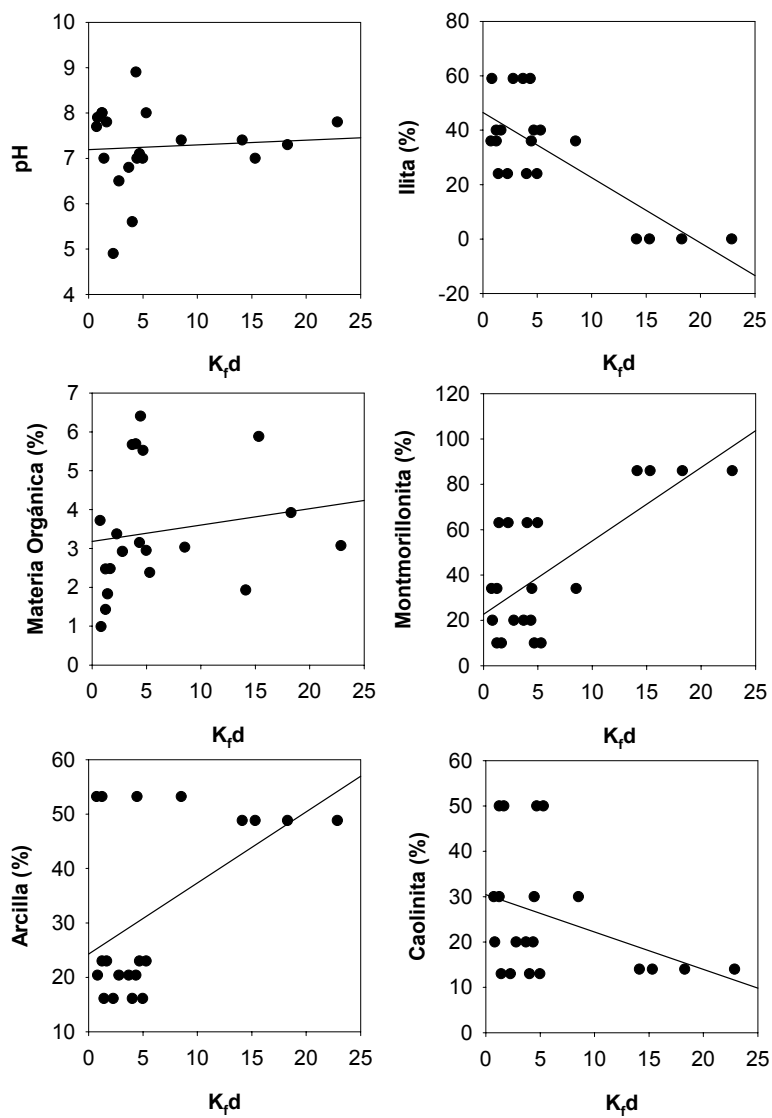


Figura III.2.18. Regresiones lineales de la capacidad de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.

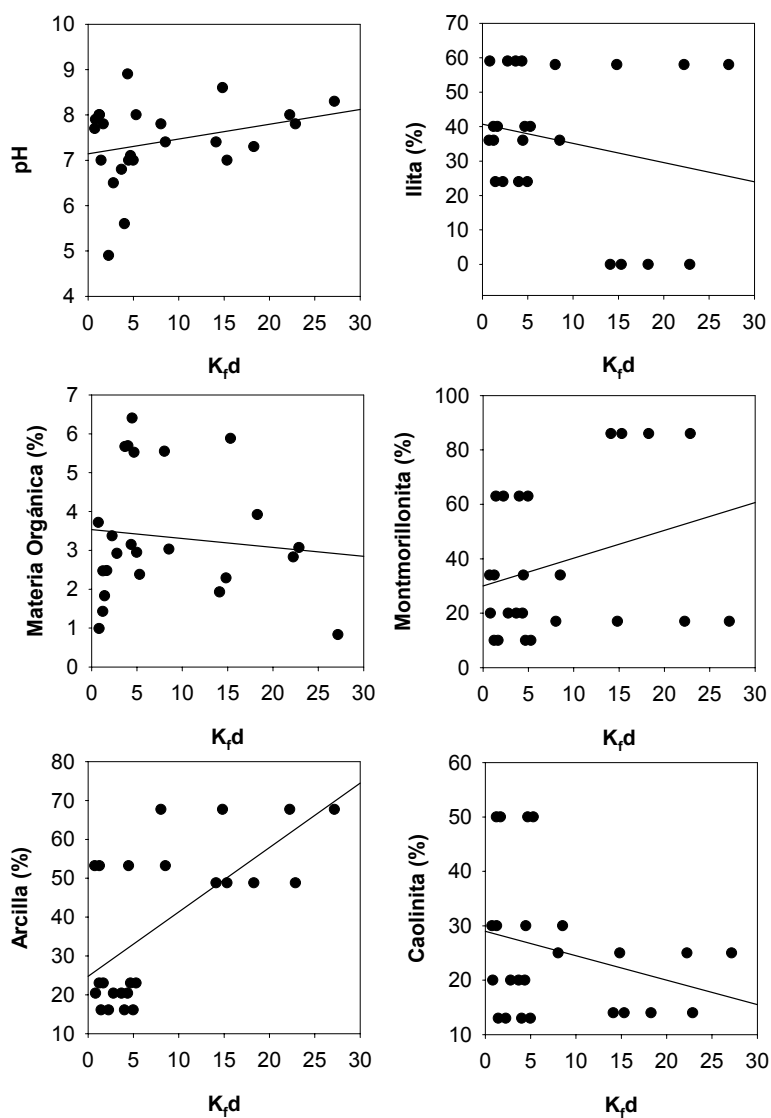


Figura III.2.19. Regresiones lineales de la capacidad de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.

Por la Tabla III.2.12 se ve que para la totalidad de los SO+SE, tan sólo la arcilla se correlaciona positivamente y muy significativamente con los valores de  $K_d$ . Es decir, mientras mayor es el contenido en arcilla más irreversible es la adsorción, pues

valores más altos de  $k_d$  indican que la isoterma de desorción está más por encima de la de adsorción. Cuando se analizan SO+SE sin P10 y P10+E, se correlacionan muy significativamente con los minerales de illita (negativamente) y montmorillonita, además de la arcilla. Estos resultados sugieren que la adsorción a montmorillonita es más irreversible que la adsorción a la illita.

Tabla III.2.13. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre el porcentaje de desorción (%D) de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE \*).

Propiedad	SO+SE	SO+SE*
pH	-0.186	0.109
MO (%)	-0.115	-0.371
Arcilla(%)	-0.662 <sup>****</sup>	-0.417 <sup>+</sup>
Illita (%)	0.105	0.603 <sup>+++</sup>
Montmorillonita (%)	-0.263	-0.669 <sup>****</sup>
Caolinita (%)	0.389 <sup>+</sup>	0.508 <sup>++</sup>

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>\*\*\*\*</sup> - P < 0.001

El porcentaje de desorción (%D) de metalaxil se correlaciona muy significativamente (negativamente) con la cantidad de arcilla para todos los suelos. Sin la presencia de P10 y P10+E, de alto contenido en illita y alta capacidad de adsorción, hay una correlación muy significativa con la montmorillonita (negativamente) seguido de la illita y caolinita (positivamente para ambas), confirmando el papel fundamental de la montmorillonita en la irreversibilidad de adsorción de metalaxil. Igualmente, el coeficiente de histéresis (Tabla III.2.14) está correlacionado significativamente con la cantidad de illita (negativamente) y montmorillonita, tanto cuando se analizan todos los suelos como sin la presencia de P10 y P10+E. Estos resultados confirman el papel fundamental de la montmorillonita en la irreversibilidad de la adsorción de metalaxil, y,

al igual que ocurriera con los suelos originales, revelan que fracción mineral del suelo va a ser determinante de la cantidad de fungicida que puede desorberse del suelo.

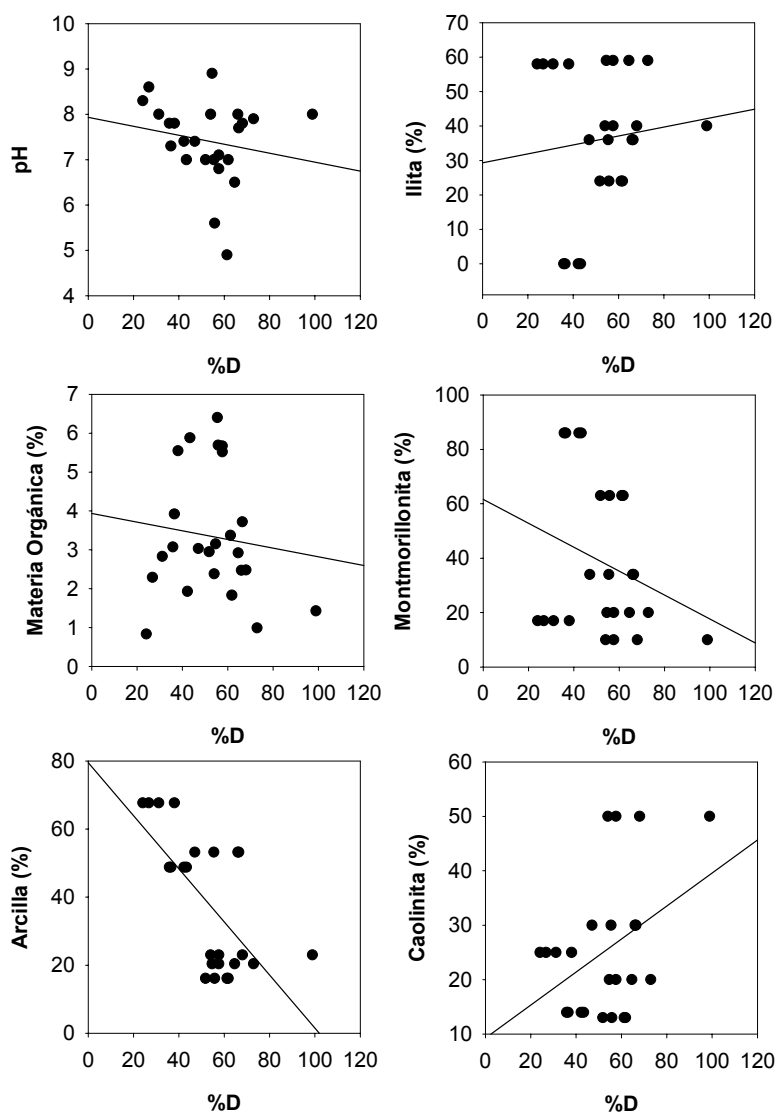


Figura III.2.20. Regresiones lineales del porcentaje de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.

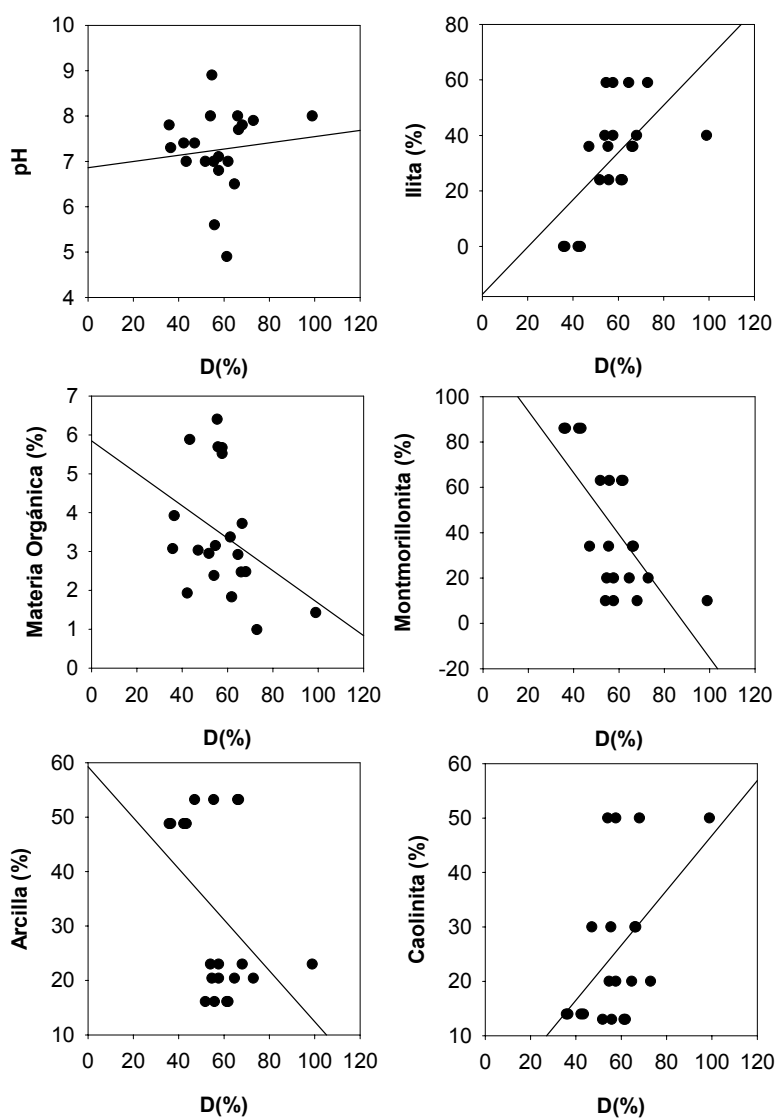


Figura III.2.21. Regresiones lineales del porcentaje de desorción de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.

Tabla III.2.14. Coeficientes de correlación simple (r) entre coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las propiedades de los suelos, para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE\*).

Propiedad	SO+SE	SO+SE*
pH	0.037	0.002
MO (%)	0.002	0.098
Arcilla(%)	0.359 <sup>+</sup>	0.411 <sup>+</sup>
Ilita (%)	-0.501 <sup>+++</sup>	-0.678 <sup>+++</sup>
Montmorillonita (%)	0.530 <sup>+++</sup>	0.651 <sup>+++</sup>
Caolinita (%)	-0.344	-0.366

<sup>+</sup> - 0.05<P<0.1; <sup>++</sup> - 0.01<P<0.05; <sup>+++</sup> - 0.001<P<0.01; <sup>++++</sup> - P<0.001.

Los estudios de correlación entre el valor del porcentaje de desorción e histéresis frente a  $K_d$  se muestran en la Tabla III.2.15 y en la Fig. III.2.24 se presentan las representaciones gráficas. Al igual que ocurriera en los suelos originales, el porcentaje de desorción y la capacidad de adsorción se encuentran muy significativamente correlacionados de forma negativa, tanto si consideramos los suelos P10 y P10 enmendados (SO+SE) como si no (SO+SE\*). Por el contrario, el coeficiente de histéresis no se correlaciona cuando se analizan todos los suelos enmendados, pero sin la presencia de P10 y P10+E hay una correlación bastante significativa con la capacidad de adsorción de metalaxil.

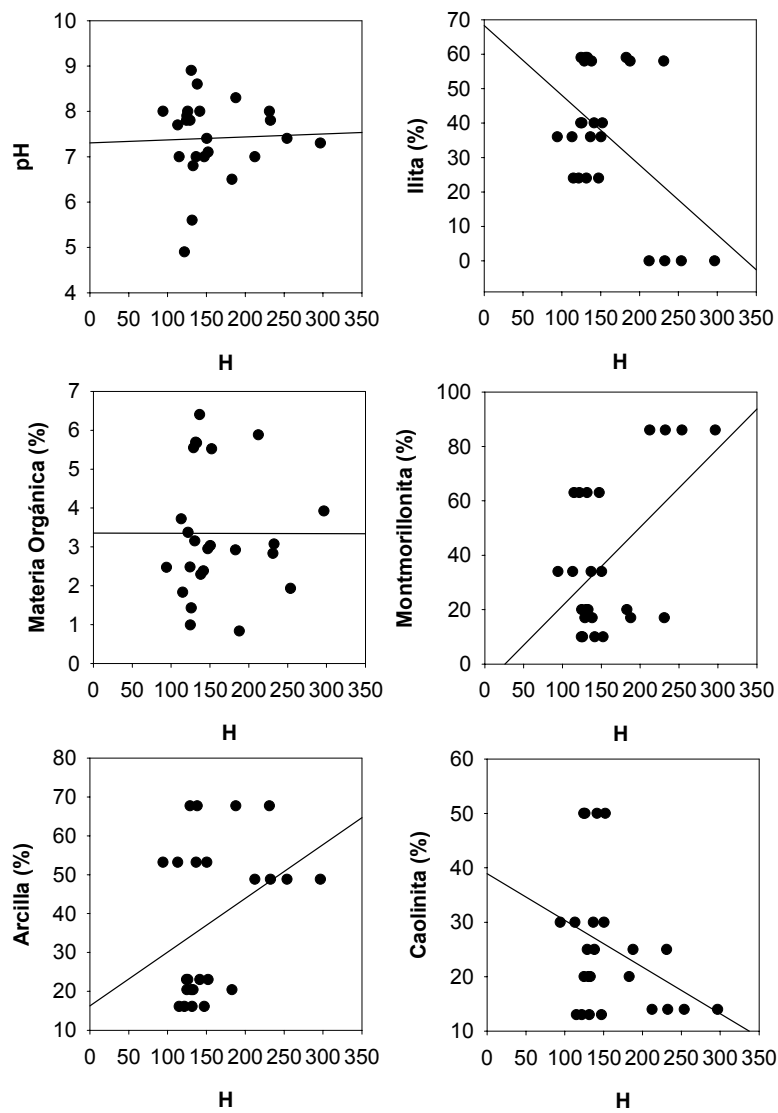


Figura III.2.22. Regresiones lineales del coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan todos los suelos originales y enmendados.

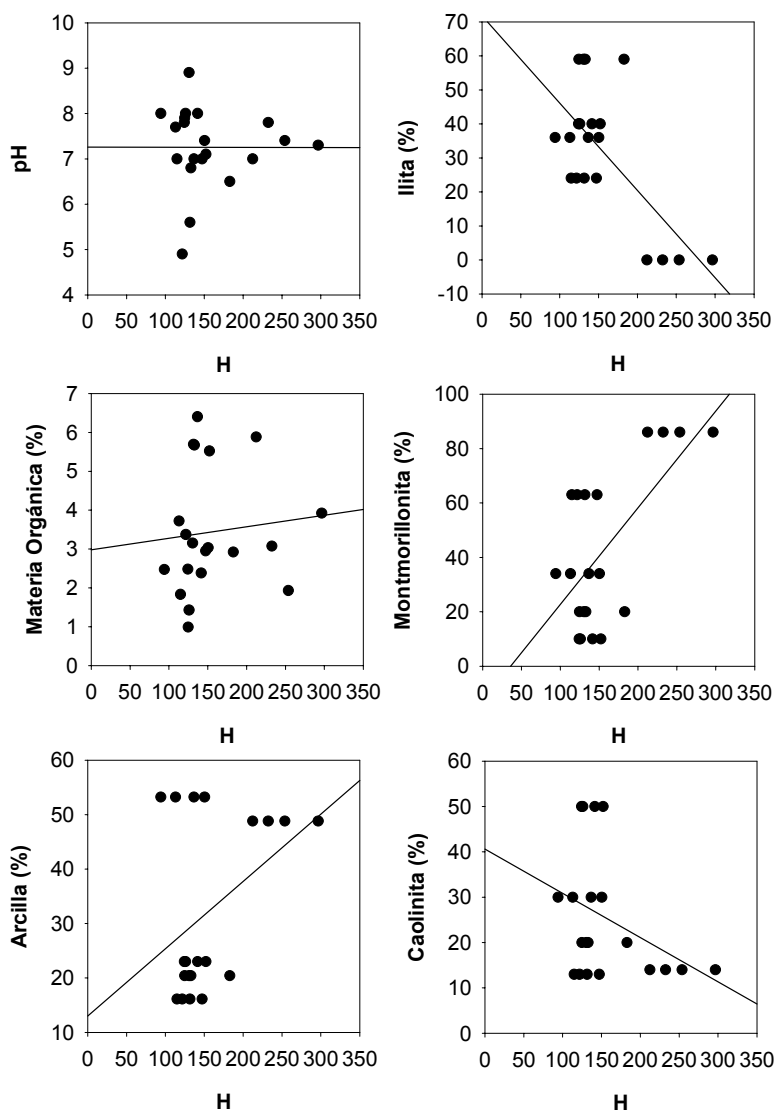


Figura III.2.23. Regresiones lineales del coeficiente de histéresis (H) de metalaxil frente a las distintas propiedades de los suelos, cuando se analizan los suelos SO+SE, excluyendo los suelos P10 y P10+E.



Tabla III.2.15. Coeficientes de correlación ( $r$ ) entre  $K_{fa}$  y porcentaje de desorción (%D) y histéresis (H) para los suelos originales y enmendados (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE\*).

Muestras	%D	H
SO+SE	-0.807 <sup>++++</sup>	0.244
SO+SE*	-0.763 <sup>++++</sup>	0.669 <sup>+++</sup>

<sup>+</sup> -  $0.05 < P < 0.1$ ; <sup>++</sup> -  $0.01 < P < 0.05$ ; <sup>+++</sup> -  $0.001 < P < 0.01$ ; <sup>++++</sup> -  $P < 0.001$

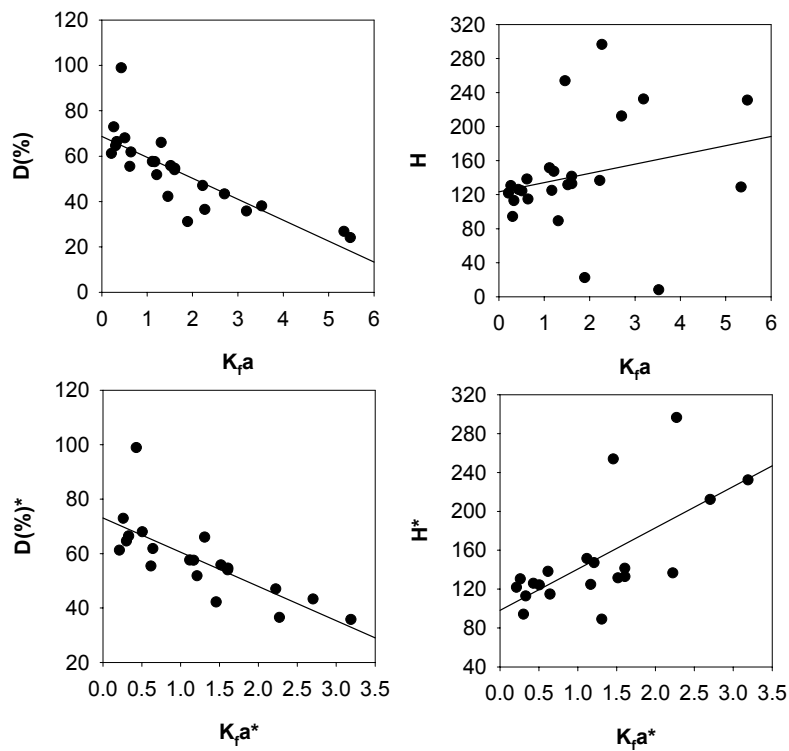


Figura III.2.24. Rectas de regresión entre el porcentaje de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) frente a coeficiente de adsorción ( $K_{fa}$ ) de metalaxil para los suelos (SO+SE) con y sin P10 y P10+E (SO+SE\*).

### III.2.3.2. Disipación

De los suelos naturales considerados en este estudio se seleccionaron tres suelos, B7, P2 y P7 para la realización del estudio de la disipación de metalaxil en los suelos enmendados. En la Figura III.2.25 están representados las curvas de disipación de metalaxil en los suelos B7, P2 y P7 enmendados con FS, FL y A. En la Tabla III.2.16 se muestran los valores de vida media obtenidos tras el ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden.

Como vimos en la sección III.1.1, metalaxil es más persistente en los suelos arcillosos (P7) y con mayor cantidad de MO, que en los suelos pobres en MO y arenosos (P2) debido a su mayor adsorción en los primeros. En este estudio, el tiempo de vida media de metalaxil para el suelo B7 sin enmendar es similar al del suelo P7, a pesar de no ser el B7 un suelo rico en arcilla (Tabla II.1.1). Este comportamiento puede ser explicado por el alto coeficiente de histéresis de metalaxil en este suelo (Tabla III.2.11), debido probablemente al mayor porcentaje en montmorillonita en la fracción mineral. El valor medio de la vida media (68 d) encontrados para los tres suelos originales están de acuerdo con los valores citados en la bibliografía (Kookana *et al.*, 1998; Sukul y Spiteller, 2001)

Como se puede observar en la Fig. III.2.25 y en la Tabla III.2.16, en los suelos enmendados, con excepción del suelo B7+FL, la disipación es menor que en los suelos originales. En el caso del suelo B7+FL la disipación es similar a la del suelo B7 sin enmendar. Para los suelos B7 y P7 enmendados, los suelos enmendados con A son los que presentan una mayor vida media para metalaxil.

Estos resultados indican que la persistencia de metalaxil en los suelos enmendados (Tabla III.2.16) varía con el tipo de suelo y de enmienda. El mayor tiempo de vida media, en los suelos enmendados con excepción del suelo B7+FL, puede resultar de diferentes situaciones:

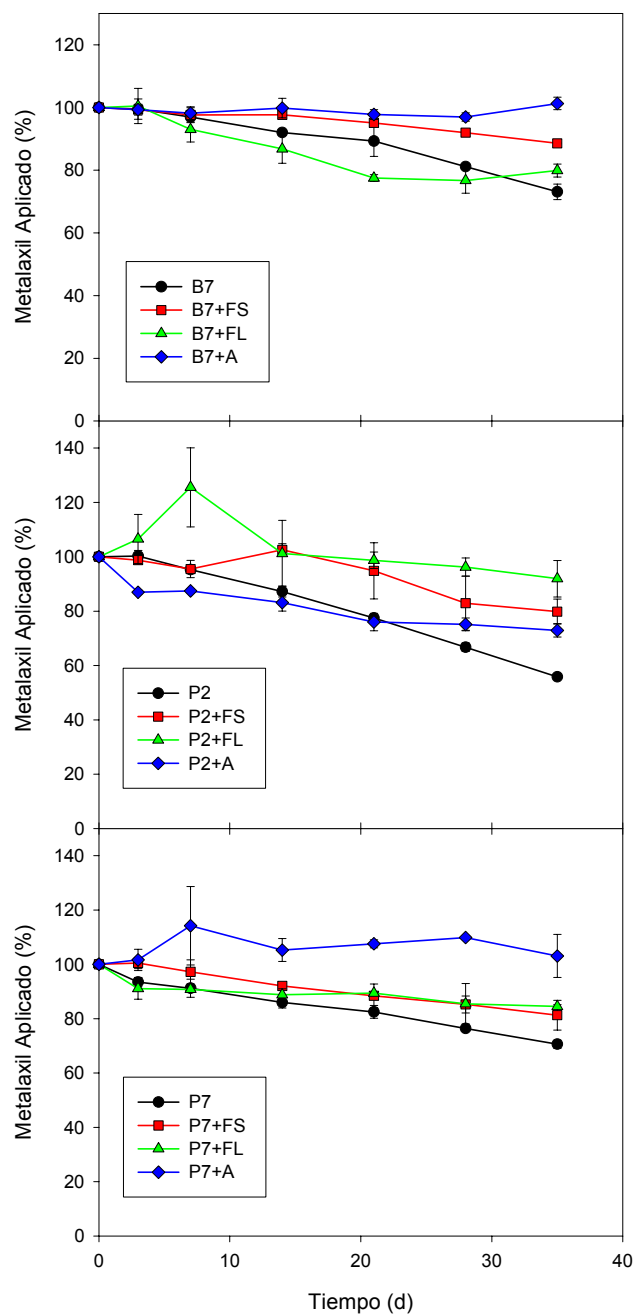


Figura III.2.25. Representación gráfica de las curvas de disipación de metalaxil para los suelos B7, P2, P7 originales y enmendados con FS FL y A.

Tabla III.2.16. Tiempos de vida media del fungicida metalaxil ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden para los suelos B7, P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$t_{1/2}$ (d)	$r^2$	$K_{fa}$
B7	80 (75-106)*	0.950	0.64
B7+FS	217 (191-239)	0.942	1.21
B7+FL	86 (72-107)	0.838	0.21
B7+A	772 (559-1252)	0.630	1.52
P2	48 (44-52)	0.975	0.26
P2+FS	110 (87-150)	0.738	1.61
P2+FL	145 (93-335)	0.385	0.30
P2+A	88 (75-106)	0.870	1.12
P7	76 (72-81)	0.984	1.31
P7+FS	111 (107-116)	0.991	2.22
P7+FL	192 (152-260)	0.745	0.32
P7+A	913 (300-879)	0.046	1.32

\*- Número entre paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $t_{1/2}$ .

1. El fungicida está más protegido de la biodegradación debido al aumento en la adsorción y menor desorción cuando el suelo es enmendado;
2. La enmienda añadida posee componentes que son tóxicos para la actividad microbiana;
3. Los microorganismos prefieren usar la fuente de carbono y/o nitrógeno de las enmiendas y por tanto el fungicida está protegido de la degradación.

Si bien se puede esperar que la degradación se vea favorecida con un mayor contenido en carbono orgánico, debido a un mayor desarrollo de la población y actividad microbiana (Felsot y Shelton, 1993; Guo *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1997b), el incremento de la adsorción y la menor desorción parece ser la principal causa y puede explicar en parte el mayor tiempo de persistencia observado en los suelos enmendados con FS y A frente a los suelos originales. En el caso de los suelos enmendados con A, también pueden estar implicados otros procesos, ya que por ejemplo, para el suelo P7+A la capacidad de adsorción es menor que en P7+FS y la desorción es también menor. Sin embargo, la persistencia es mayor en el P7+A, en el que prácticamente en los 35 días de incubación no varía la concentración de metalaxil. Esto puede ser debido a un efecto tóxico de A sobre la actividad microbiana del suelo, como han puesto de manifiesto Albuquerque *et al.* (2004).

Para los suelos enmendados con FL tenemos diferentes comportamientos. La adsorción de metalaxil en los suelos P2+FL y P7+FL es similar o ligeramente menor que en los respectivos suelos originales, y la desorción no se altera en gran medida. Cuando comparamos con los demás suelos enmendados, especialmente los enmendados con FS, la capacidad de adsorción es mucho menor y la desorción es mayor en los suelos enmendados con FL. Sin embargo, el tiempo de vida media con FS es menor en el suelo P7 mientras que en el suelo P2 las diferencias no son significativas. Estos hechos muestran que las principales causas del aumento de persistencia en los suelos enmendados con FL pueden ser las dos últimas hipótesis mencionadas anteriormente, es decir, el posible efecto tóxico de la enmienda o uso de la enmienda como fuente de energía. En el suelo B7+FL, como vimos en la sección anterior, la adsorción de metalaxil a concentraciones bajas es menor que en el suelo original, lo que puede explicar que el tiempo de vida media sea similar al del suelo original.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con diferentes estudios de disipación de plaguicidas con suelos enmendados en los que también se observó un aumento de la

persistencia con la adicción de enmiendas orgánicas (Barriuso *et al.*, 1998; Cox *et al.*, 1999a; Albarrán *et al.*, 2003 y 2004).

### III.2.3.3. Movilidad

#### III.2.3.3.1. Suelos Enmendados

Para el estudio de la movilidad en suelos enmendados se utilizaron los suelos P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A. El suelo P2 es un suelo arenoso mientras que el suelo P7 es un suelo de alto contenido en arcilla. Las curvas de elución relativas y acumuladas obtenidas para estos suelos están representadas en las Figuras III.2.26 y III.2.27 para los suelos P2 y P7 respectivamente. Asimismo, en la Tabla III.2.17 vienen indicados los volúmenes de poros aplicadas a las columnas de suelo para el inicio de la lixiviación de metalaxil ( $VP_{\text{inicio}}$ ), el correspondiente a la máxima concentración ( $VP_{\text{max}}$ ) y el volumen de poro correspondiente al 50% lixiviado ( $VP_{50\%}$ ), así como la cantidad total lixiviada para los suelos P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.

Las curvas de lixiviación relativas de metalaxil en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A representadas en la Fig. III.2.26 (a) son muy diferentes. La aparición del fungicida en los lixiviados tiene lugar a volúmenes de poro mayor que uno, siendo el orden del inicio de lixiviación creciente de VP:  $P2 < P2+FL < P2+PA < P2+FS$  (Tabla III.2.17). También el VP para el máximo de elución sigue el mismo orden con una inversión de orden entre  $P2+FS$  y  $P2+A$ . Como los valores de VP son mayores que la unidad, esto es indicativo de que los fenómenos de adsorción a los coloides del suelo determinan la movilidad (Van Genuchten *et al.*, 1990; Beck *et al.*, 1993). Se observa que el orden de aparición en los lixiviados ( $VP_{\text{inicio}}$ ) es el mismo que el de la capacidad de adsorción, de metalaxil ( $P2 < P2+FL < P2+A < P2+FS$  en Tabla III.2.9).

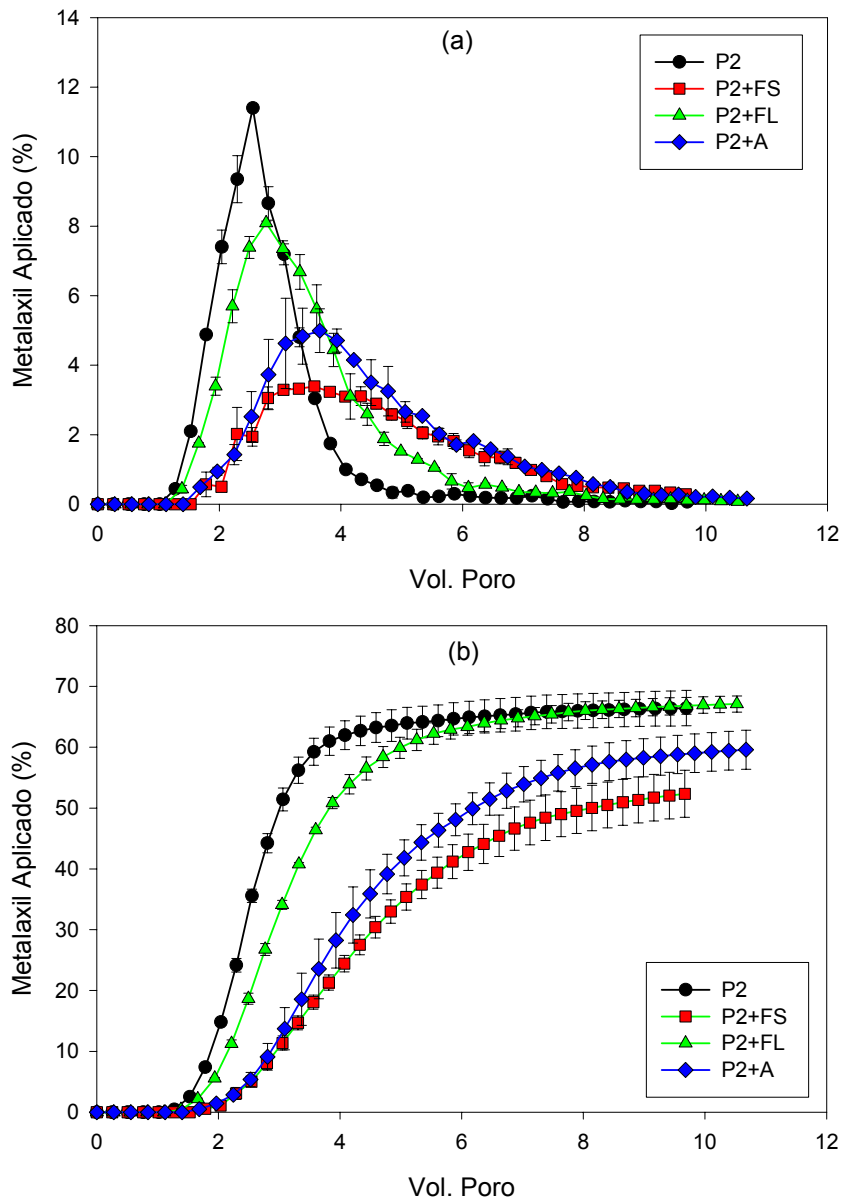


Figura III.2.26. Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metalaxil en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.

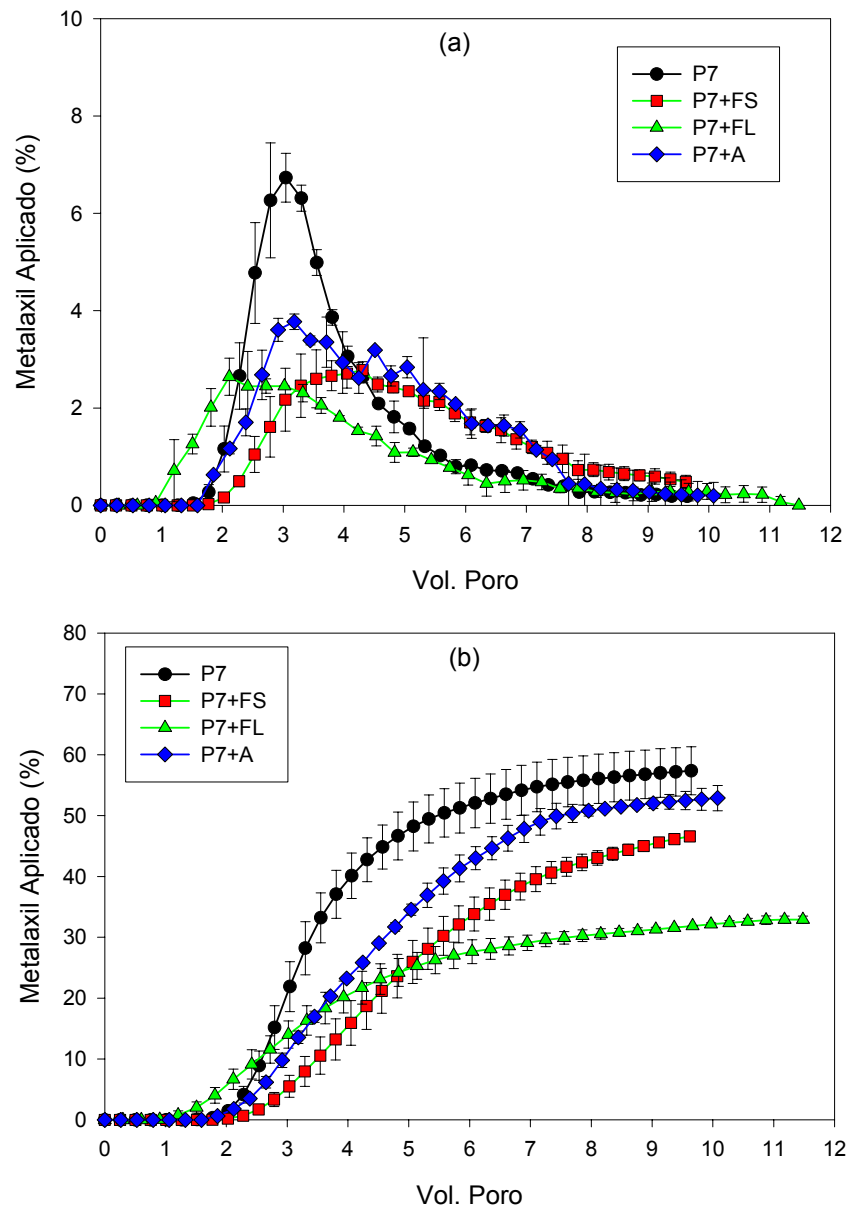


Figura III.2.27. Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metolaxil en el suelo P7 original y enmendado con FS, FL y A.



Tabla III.2.17. Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación (VPinicio), del máximo de concentración (VPmax) del 50% lixiviado (VP(50%)) y total de metalaxil detectado en los lixiviados de las columnas de suelo P2 y P7 original y enmendado con FS, FL y A.

Suelo	VP inicio	VP max	VP (50%)	Total lixiviado
P2	1.3	2.6	3.1	66.4 ± 2.9
P2+FS	1.8	3.6	8.4	52.3 ± 3.9
P2+FL	1.4	2.8	3.8	67.1 ± 1.3
P2+A	1.7	3.7	6.2	59.6 ± 3.2
P7	1.5	3.0	5.8	57.4 ± 4.0
P7+FS	1.7	4.3	--	46.6 ± 0.4
P7+FL	0.9	2.7	--	32.0 ± 0.6
P7+A	1.9	3.2	7.7	52.9 ± 2.1

En lo que respecta al máximo de la curva de elución, la inversión que se observa entre en suelo P2+FS y P2+A, este último de menor capacidad de adsorción de metalaxil que el P2+FS, se puede explicar por la mayor cantidad de poros de pequeño tamaño de P2+A en comparación con P2+FS como hemos visto anteriormente en los estudios de porosidad (Tabla III.2.7). Al tener más poros de menor tamaño, el retraso observado se debe a fenómenos de difusión del fungicida en el interior de estos poros, aumentando el tiempo de residencia en ellos y, por lo tanto, pudiendo favorecerse el proceso de adsorción. También la concentración máxima de metalaxil en los lixiviados es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción de metalaxil, corroborando la contribución de la adsorción en la movilidad del fungicida. Por otro la, mientras que la curva de elución en el suelo P2 es simétrica, sin presentar una cola, para los suelos enmendados se observa una asimetría de las mismas, con la altura y longitud de la cola aumentando en el orden: P2+FL < P2+FS ≤ P2+A. El cambio de la simetría se debe al diferente comportamiento de los suelos enmendados con respecto al suelo original

en la adsorción-desorción y a los cambios en la porosidad del suelo tras la enmienda (sección III.2.2), los cuales favorecen la difusión de metalaxil retrasando su lixiviación.

Las curvas de elución de metalaxil acumulativas en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A (Fig. III.2.26 (b)) muestran que el porcentaje de metalaxil lixiviado en los suelos enmendados con FS y A es menor que en el original, como se ha observado en otros estudios de movilidad de plaguicidas en suelos enmendados (Guo *et al.*, 1991 y 1993; Cox *et al.*, 1999a; Albarrán *et al.*, 2003 y 2004). Por el contrario, la cantidad de metalaxil lixiviado en el suelo P2+FL es similar a la del suelo original. Esto es debido a la menor adsorción y a la mayor desorción (Tabla III.2.11). También cabe destacar que el suelo P2+FL es el que posee menor volumen de poro en el rango más bajo estudiado (Tabla III.2.7). Esto hace que los fenómenos de difusión sean menos importantes, y por lo tanto la permanencia del fungicida en contacto con el suelo, lo cual favorecería los procesos de degradación, es menor.

La movilidad de metalaxil en el suelo P7 original y enmendado con FS, FL y A, sigue un comportamiento muy similar al del suelo P2, con excepción del suelo P7+FL. En la curva de elución relativa (Fig. III.2.27a), metalaxil aparece antes en los lixiviados en el suelo P7+FL que en el original y el VP del máximo de concentración es menor que el del original, siendo su concentración de la misma magnitud que la del suelo P7+FS. En la curva acumulativa (Fig. III.2.27b), al contrario de lo observado en el suelo P2, el suelo P7+FL lixivia un menor porcentaje de metalaxil en comparación con el suelo original y con los enmendados con FS y A.

La aparición del fungicida y del pico de mayor concentración en el suelo P7+FL a menores VP que en el suelo original P7 se puede explicar por su menor capacidad de adsorción (Tabla III.2.9). La menor concentración en la Fig. III.2.27a se debe probablemente a fenómenos de difusión del plaguicida de la disolución del suelo a la fase sólida donde se da la adsorción. Como podemos ver por los estudios de porosidad (Tabla III.2.7), el volumen de poros de radio 1.0-10  $\mu\text{m}$  para P7+FL es más del doble que el del suelo original y mayor que P7+FS y P7+A, mientras que el

volumen de poros de mayor radio (10-100  $\mu\text{m}$ ) es menor que en los demás suelos enmendados. En la enmienda FL prácticamente toda la MO se encuentra en forma soluble y, como hemos visto en la sección III.2.1.3 se adsorbe fácilmente a los coloides minerales, compitiendo con metalaxil por los mismos sitios de adsorción. El diferente comportamiento del P7 al compararlo con el P2, puede ser atribuido a la mayor cantidad de coloides minerales (más del doble de arcilla) del P7. También puede contribuir a este resultado el que durante el experimento se observara un retraso del flujo de agua en las columnas de P7+FL frente a las restantes columnas de suelo. Mientras que en suelo P7 en aproximadamente unas tres horas recuperábamos en el lixiviado el volumen de disolución de  $\text{CaCl}_2$  aplicado, en el caso de las columnas de P7+FL, después de dos semanas de lavado con  $\text{CaCl}_2$  0.01M hacían falta al menos 24 horas para recuperar en los lixiviados el volumen aplicado. Esto sin duda ha tenido que influir en los procesos adsorción y de degradación de metalaxil, favoreciéndose debido al mayor contacto del fungicida con el suelo en comparación con los suelos P7, P7+FS y P7+A, y explicaría la menor recuperación en los lixiviados de P7+FL. Los fenómenos de difusión también se favorecerán al moverse más lentamente el agua a través de las columnas de P7+FL.

Tras terminar el experimento de lixiviación, se procedió a la extracción del fungicida de las columnas de suelo P2 y P7 original y enmendados como se indica en la sección II.2.3.3. Los porcentajes extraídos vienen indicados en la Tabla III.2.18 junto con la cantidad total recuperada. La recuperación de metalaxil en la extracción del suelo con metanol debe corresponder a la mayor parte del fungicida adsorbido. El suelo P2+A es el que presenta un mayor porcentaje de metalaxil extraído debido al mayor tiempo de residencia en la columna, favoreciendo su adsorción a este suelo en comparación con el suelo P2+FS con mayor capacidad de adsorción. En el suelo P2 no se extrajo metalaxil debido al menor tiempo de vida media del fungicida en este suelo (48 días). Eso también puede explicar el menor porcentaje extraído en el suelo P2+FS, frente al suelo P2+FL. La cantidad total recuperada para P2+FL y P2+A es muy similar y mayor que la obtenida en los suelos P2 y P2+FS, debido probablemente a la mayor vida media en estos suelos. Para el suelo P7+FS, de mayor capacidad de adsorción,

hay un mayor porcentaje extraído en comparación con el suelo original. En ambos suelos se extrajo mayor cantidad que en P2 y P2+FS debido a la mayor adsorción y persistencia del plaguicida en los suelos más arcillosos. La cantidad total recuperada de metalaxil en los suelos P7 y P7+FS es muy similar en ambos suelos y menor que la obtenida en los suelos P2+FL y P2+A debido probablemente a la retención física del fungicida en los poros de menor tamaño (Tabla III.2.7)

Tabla III.2.18. Porcentajes de metalaxil extraídos recuperados en los estudios de lixiviación de los suelos P2 y P7 originales y enmendados con FS, FL y A.

Suelo	Total lixiviado	Total extraído	Total recuperado
P2	66.4 ± 2.9	0 ± 0.0	66.4 ± 2.9
P2+FS	52.3 ± 3.9	7.0 ± 0.0	59.3 ± 3.9
P2+FL	67.1 ± 1.3	7.4 ± 0.1	74.5 ± 1.3
P2+A	59.6 ± 3.2	14.2 ± 0.1	73.8 ± 3.2
P7	57.4 ± 4.0	5.9 ± 0.3	63.3 ± 4.0
P7+FS	46.6 ± 0.4	16.6 ± 0.6	63.2 ± 0.6
P7+FL	32.0 ± 0.6	(a)	(a)
P7+A	52.9 ± 2.1	(a)	(a)

(a) - no fue posible medir.

Podemos concluir que la movilidad de metalaxil es menor en suelos enmendados, principalmente en suelos con mayor proporción de arcilla. Petrovic *et al.*, (1996) también encontraron una reducción en la lixiviación de metalaxil en experimentos con lisímetros de suelo arenoso enmendado con turba.

### III.2.3.3.2. Suelos Lavados con MOS

La enmienda de suelos con residuos orgánicos conlleva a un aumento de la MOS (Zoltnay y Görlitz, 1994; Chantigny, 2003) debido a la presencia de material soluble en las enmiendas. En nuestro caso, las enmiendas en estudio, especialmente la líquida FL y la sólida A, poseen una gran cantidad de MOS. Por esa razón decidimos estudiar qué efectos tendría la MOS en la lixiviación de plaguicidas en columnas de suelo. Con este objetivo, se prepararon extractos de cada enmienda en la razón que existirían una vez en el suelo como MOS correspondiente a las enmiendas FS, FL y A, como fue indicado en la sección II.2.5 con la concentración en C orgánico de 222, 2843 y 3031 mg/l para FS, FL y A, respectivamente. Para metalaxil, se realizaron estudios del efecto de la MOS en un suelo más arcilloso (P7) y un suelo más arenoso (P2).

En la Figura III.2.28 vienen representados las curvas de lixiviación de metalaxil en las columnas empaquetadas con suelo P2, lavados con los extractos de FS, FL, A y una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0.01M. En la Tabla III.2.19 vienen indicados los valores de metalaxil recuperados en los lixiviados y el volumen de poro del inicio de lixiviación y del 50 % del metalaxil aplicado. En estas columnas a pesar de haber sido extraídas con metanol, no se obtuvo metalaxil recuperado para el suelo lavado con MOS-FS, que presentó el porcentaje de lixiviación más bajo.

Las curvas de elución relativas de metalaxil (Figura III.2.28 a) en el suelo P2 no presentan diferencias significativas en cuanto a la forma, tiempo de detección en los lixiviados o posición de los máximos de concentración. La principal diferencia se detecta en las concentraciones máximas de metalaxil lixiviadas, que son ligeramente mayores en las columnas lavadas con MOS-FL y MOS-A, mientras que no hay diferencias significativas cuando son lavadas con 0.01M  $\text{CaCl}_2$  y MOS-FS.

Las curvas de elución acumulativas muestran que el suelo tratado con MOS-A es el que mayor porcentaje de metalaxil lixivia seguido del MOS-FL y la misma cantidad para el suelo tratado con MOS-FS y  $\text{CaCl}_2$  (Tabla III.2.19). Al igual que en nuestro

estudio, Andrades *et al.* (2004) obtuvieron un aumento de lixiviación de metalaxil en suelos lavados con enmiendas líquidas de vinaza.

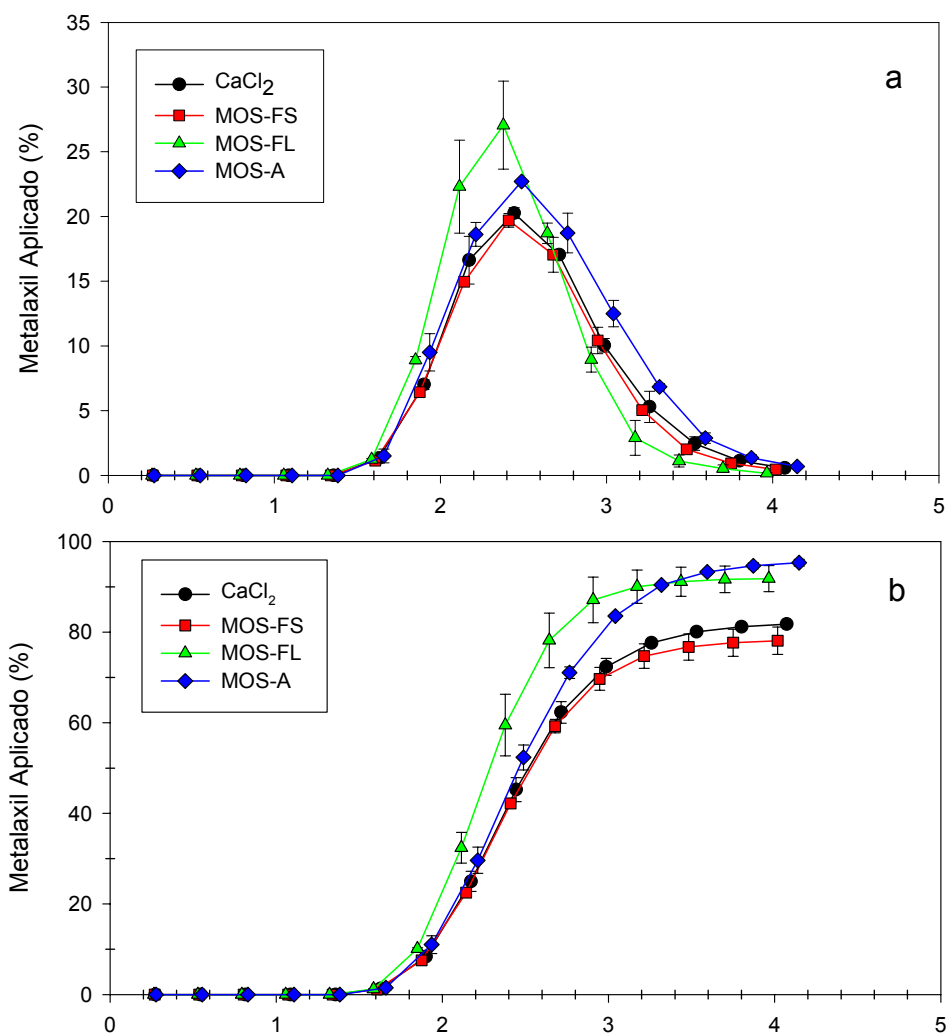


Figura III.2.28. Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de metalaxil en suelo P2, lavadas con la MOS de las enmiendas FS (222 mg C orgánico/l), FL (2843 mg C orgánico/l) y A (3031 mg C orgánico/l) y 0.01M CaCl<sub>2</sub>.

Tabla III.2.19. Cantidad de metalaxil lixiviado y volúmenes de poro para el inicio de la lixiviación (VP inicio) y para el 50% lixiviado obtenidos (VP(50%)) en los estudios de movilidad de metalaxil en las columnas de suelo P2 lavadas con MOS-FS, MOS-FL, MOS-A y 0.01M CaCl<sub>2</sub>.

Solución de lavado	VP inicio	VP (50%)	Total lixiviado
CaCl <sub>2</sub>	1.6	2.5	81.8 ± 0.3
MOS-FS	1.6	2.5	78.1 ± 3.0
MOS-FL	1.6	2.3	91.8 ± 2.9
MOS-A	1.7	2.5	95.3 ± 0.8

Para el suelo P7, no se representan las gráficas de lixiviación ya que al final de cerca de una semana (135 ml aplicados) se empezó a observar que algunas columnas (las lavadas con MOS de FL y A) se quedaban atascadas. Este fenómeno resultó probablemente de la saturación de los poros por la MOS existente en los extractos que, como hemos visto en la sección III.2.1.3, tiene mayor afinidad por el suelo arcillosos P7. Se interrumpió el lavado de la columna y se separó cada columna en fracciones de 5 cm con el objetivo de extraer el fungicida metalaxil del suelo. Los resultados obtenidos vienen indicados en la Tabla III.2.20 y representados en la Fig. III.2.29.

Como se puede ver por la Fig. III.2.29, la movilidad de metalaxil en el suelo arcilloso (P7) se dio en el siguiente orden MOS-A>MOS-FL>MOS-FS  $\cong$  CaCl<sub>2</sub>, indicando que en presencia de la MOS de las enmiendas de mayor contenido en C orgánico soluble hay un movimiento a lo largo de la columna más rápido que cuando las columnas son lavadas con cloruro cálcico. En estudios de campo, Graber *et al.* (1995) observaron una mayor movilidad de atrazina en suelos irrigados con aguas residuales en comparación con los irrigados con agua. Del mismo modo, Businelli (1997) realizó estudios de desorción de algunas s-triazinas adsorbidas a un suelo con la MOS de estiércol de cerdo y obtuvo una mayor desorción que cuando fue realizado con cloruro

cálcico 0.01M. Baskaran *et al.* (1996) obtuvieron un aumento de la movilidad de 2,4-D y atrazina en columnas tratadas con COS en relación con las tratadas con CaCl<sub>2</sub>.

Tabla III.2.20. Porcentaje de metalaxil recuperado en la extracción de las columnas empaquetadas con suelo P7, lavadas con la MOS de las distintas enmiendas en estudio y cloruro cálcico (135 ml aplicados).

Solución de lavado	Metalaxil recuperado (%)				
	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	Total
CaCl <sub>2</sub>	10.7 ± 6.9	29.8 ± 0.3	36.6 ± 5.8	8.6 ± 5.8	85.7 ± 15.4
MOS-FS	2.8 ± 10.9	43.4 ± 18.6	36.7 ± 17.1	3.9 ± 11.1	86.8 ± 18.2
MOS-FL	0.0 ± 0.0	2.1 ± 2.9	38.0 ± 0.7	30.6 ± 9.4	70.6 ± 5.8
MOS-A	0.0 ± 0.0	2.0 ± 2.8	22.9 ± 11.0	44.4 ± 11.1	69.3 ± 2.7

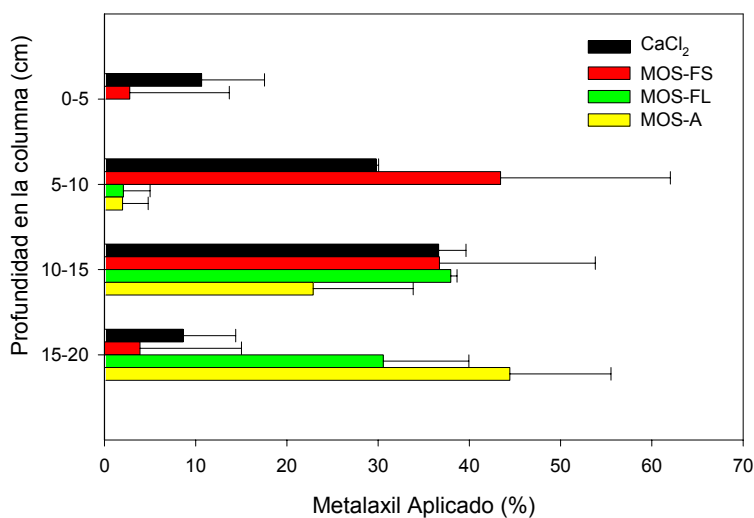


Figura III.2.29. Porcentaje de metalaxil recuperado a diferentes profundidades de las columnas de suelo P7 empaquetadas manualmente.



El aumento de movilidad de un plaguicida se puede explicar por: (i) aumento de su solubilidad en presencia de MOS de las enmiendas; (ii), competencia de la MOS por los sitios de adsorción del suelo y (iii) formación de complejos del plaguicida con las moléculas de la MOS. Teniendo en cuenta que metalaxil es un compuesto polar bastante soluble en agua, parece que la opción (i) no es plausible para explicar la mayor movilidad en presencia de MOS, ya que este fenómeno es más frecuente en compuestos muy hidrofóbicos o poco solubles en agua (Nkedl-Kizza *et al.*, 1987, Dunnivant *et al.*, 1992, Santos-Buelga *et al.*, 1992; Kalbitz *et al.*, 1997, Flores-Céspedes *et al.*, 2002). En lo que se refiere a la hipótesis (iii), estudios de diálisis con membranas de 3 500 dalton (Da) no han puesto de manifiesto la existencia de interacciones en solución. Por el contrario, los resultados obtenidos en el capítulo anterior, muestran que la competencia por los sitios de adsorción de la MOS de FL y A, especialmente en los suelos arcillosos, dan lugar a una reducción en la adsorción y pueden explicar el aumento en la movilidad de metalaxil cuando el suelo se lava con la MOS de FL y A. Estos efectos son más significativos en los suelos más arcillosos, como es el caso del suelo P7.

### III.2.4. Estudio de Comportamiento de Triasulfurón

#### III.2.4.1. Adsorción-Desorción

En la Fig. III.2.30 viene representado el cromatograma del patrón de 10  $\mu\text{M}$  de triasulfurón en  $\text{CaCl}_2$  0.01M y en materia orgánica soluble (MOS) de FL y A. La fase móvil usada fue de 80% de tampón fosfato pH2 y 20% de acetonitrilo.

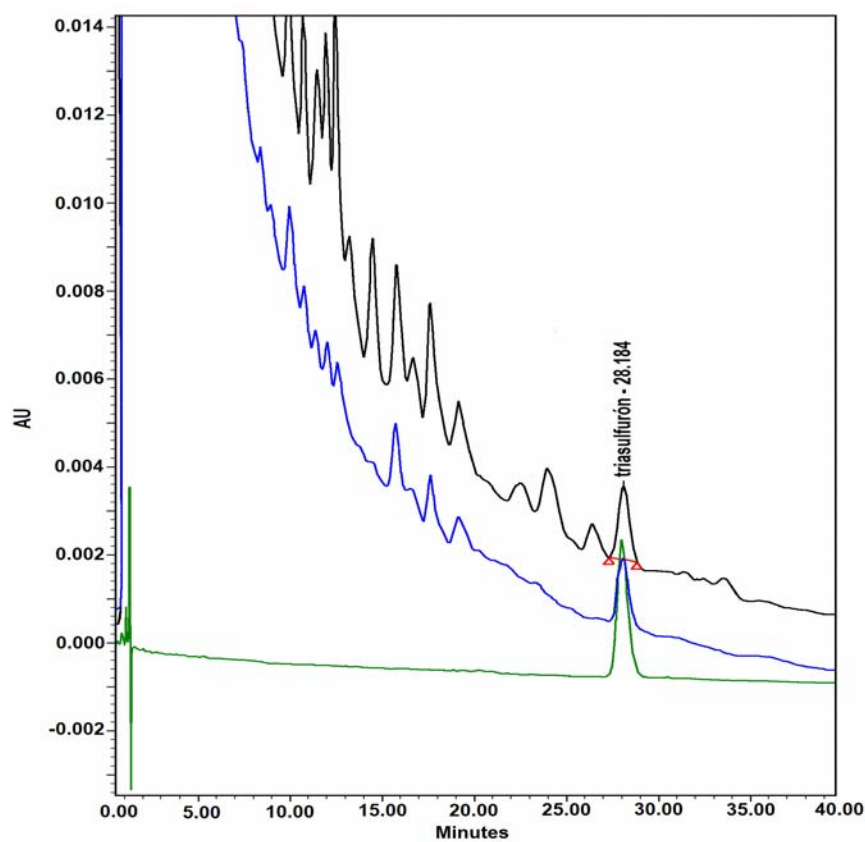


Figura III.2.30. Cromatograma del análisis de patrón de 10  $\mu\text{M}$  de triasulfurón en  $\text{CaCl}_2$  0.01M (verde) y en MOS de FL (azul) y de A (negro), con fase móvil tampón fosfato pH2 y acetonitrilo (80:20).

En el método de análisis para los suelos enmendados, el tiempo de retención del herbicida cambia a 31.6 min. También se observan claramente los picos correspondientes a la materia orgánica soluble (MOS) de FL y A.

#### **III.2.4.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción**

Las isotermas de adsorción de triasulfurón de los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A están representadas en la Fig. III.2.31, junto con las isotermas del suelo original. Los coeficientes de Freundlich obtenidos tras el ajuste a la ecuación, la adsorción a la concentración de equilibrio de 20  $\mu\text{M}$  ( $C_s20$ ) y el coeficiente de adsorción normalizado para la materia orgánica ( $K_{OC}$ ) están indicados en la Tabla III.2.21.

La mayoría de los suelos enmendados al igual que los suelos sin enmendar (Sección II.1.2.1) son el tipo L ( $nf < 1$ ) según la clasificación de Giles *et al.* (1960) y son típicas de solutos ionizables y superficie de cargas opuestas. El suelo P7 (original y enmendado) cambia el tipo de isoterma tras la enmienda (L $\rightarrow$ C) y también el suelo P2+A es del tipo C. El cambio de la forma de la isoterma de L para C cuando el suelo está enmendado puede resultar del aumento de la MO y/o cambios en el pH en comparación con el suelo original (Tabla III.2.8), indicando que hay una partición de triasulfurón por la materia orgánica. Opong y Sagar (1992) al añadir turba a arena de cantera en diferentes proporciones observaron una reducción de la actividad fitotóxica y de la movilidad de triasulfurón con el aumento del contenido en MO, lo que sugiere que hay una mayor retención del herbicida en los suelos con más MO.

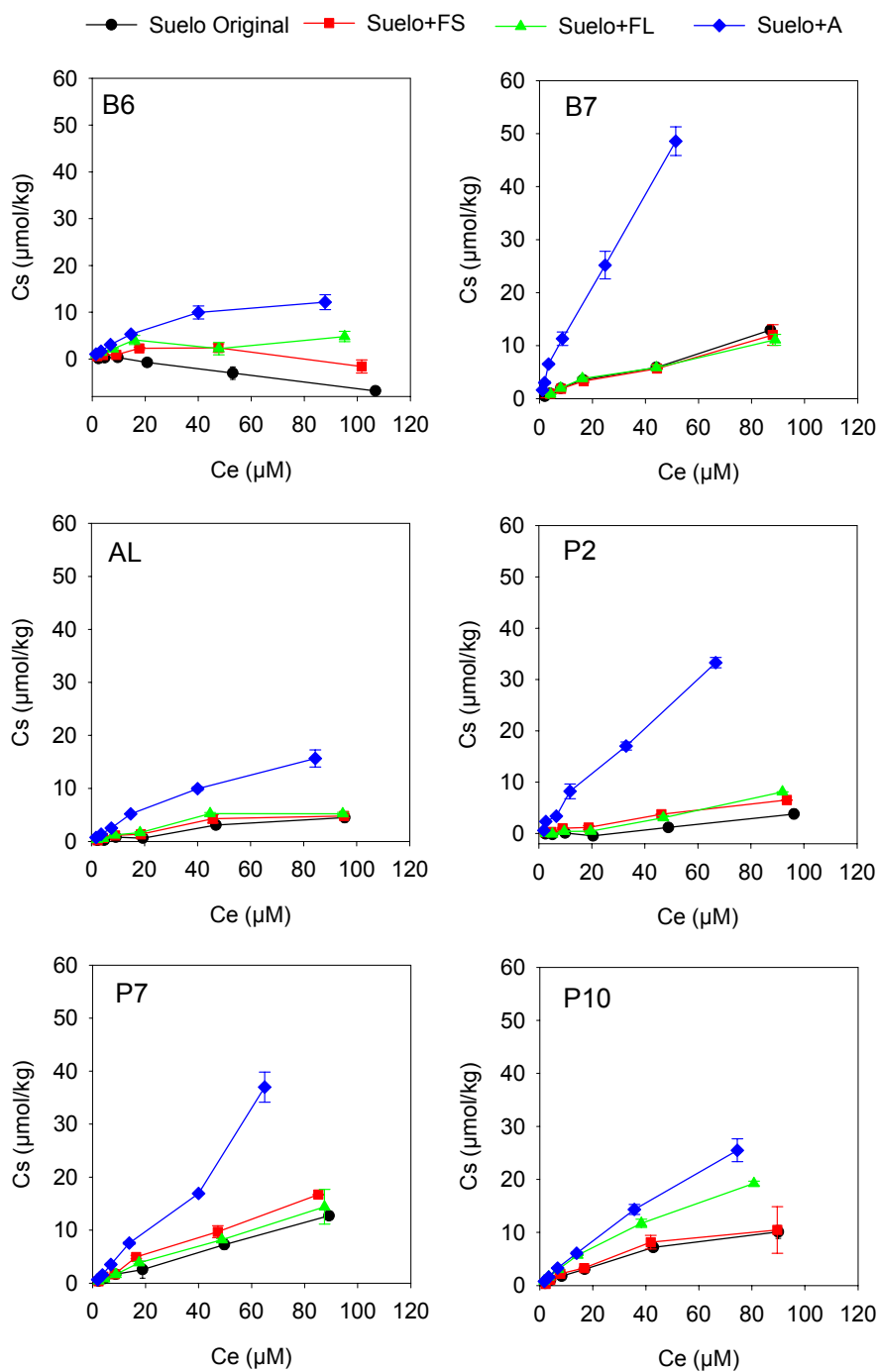


Figura III.2.31. Isothermas de adsorción de triasulfurón en los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.21. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para  $C_e=20\mu\text{M}$  y  $K_{OC}$  para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$	$K_{oc}$
B6	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
B6+FS	0.440 (0.342-0.568)*	$0.46 \pm 0.10^{**}$	0.863	1.7	25
B6+FL	1.006 (0.755 - 1.340)	$0.33 \pm 0.10$	0.719	2.7	44
B6+A	0.849 (0.758-0.951)	$0.63 \pm 0.04$	0.984	5.7	25
B7	0.299 (0.262-0.342)	$0.84 \pm 0.05$	0.987	3.7	28
B7+FS	0.327 (0.279-0.383)	$0.79 \pm 0.05$	0.988	3.5	19
B7+FL	0.342 (0.264-0.444)	$0.79 \pm 0.08$	0.967	3.6	17
B7+A	1.381 (1.517-1.929)	$0.86 \pm 0.06$	0.986	21.5	42
AL	0.075 (0.051-0.110)	$0.90 \pm 0.13$	0.920	1.1	9
AL+FS	0.145 (0.104-0.201)	$0.82 \pm 0.11$	0.931	1.7	10
AL+FL	0.218 (0.177-0.269)	$0.77 \pm 0.07$	0.965	2.2	15
AL+A	0.505 (0.459-0.555)	$0.78 \pm 0.03$	0.993	5.2	16
P2	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
P2+FS	0.082 (0.050-0.136)	$0.92 \pm 0.20$	0.984	1.3	4
P2+FL	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
P2+A	0.309 (0.244-0.392)	$1.01 \pm 0.09$	0.972	6.3	9
P7	0.212 (0.191 - 0.235)	$0.90 \pm 0.04$	0.994	3.2	15
P7+FS	0.229 (0.180 - 0.293)	$0.99 \pm 0.09$	0.971	4.4	13
P7+FL	0.207 (0.189 - 0.226)	$0.96 \pm 0.07$	0.996	3.7	10
P7+A	0.369 (0.320 - 0.427)	$1.09 \pm 0.05$	0.991	9.8	10
P10	0.274 (0.237-0.318)	$0.84 \pm 0.05$	0.985	3.4	57
P10+FS	0.234 (0.166-0.329)	$0.91 \pm 0.12$	0.936	3.6	18
P10+FL	0.604 (0.563-0.648)	$0.81 \pm 0.03$	0.996	6.8	37
P10+A	0.515 (0.484-0.548)	$0.92 \pm 0.02$	0.998	8.2	16

(a) - No fue posible de calcular.

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.

No existen diferencias significativas entre los suelos originales B7, AL, P7 y P10 y los suelos enmendados con FS, FL, a pesar del incremento en materia orgánica y en algunos casos (B7+FL) de la reducción del pH (Tabla III.2.8). Por el contrario, sí existen diferencias significativas en el suelo B6 y P2, en los que debido a la baja adsorción en los suelos originales no pudo medirse. En estos suelos, el comportamiento en la adsorción con la enmienda de FS y FL es diferente. Mientras que en el suelo B6 la adsorción es mayor en B6+FL que en B6+FS, en el caso del P2+FL al igual que en el suelo P2 original, tampoco se pudo medir la adsorción, a pesar de que en ambos suelos (B6+FL y P2+FL) se produce un incremento en el contenido en materia orgánica y un descenso del pH.

Todos los suelos enmendados con A presentan la mayor adsorción de triasulfurón (Fig. III.2.31). Este comportamiento parece estar asociado a la cantidad de materia orgánica de estos suelos (mayor para los suelos enmendados con A) y a la disminución del pH respecto al suelo original (Tabla III.2.8). Como vimos en el estudio con los suelos sin enmendar, la adsorción de triasulfurón es mayor a pH más bajos debido al grupo imídico ácido que posee. A la concentración de equilibrio de 20  $\mu\text{M}$  ( $C_{s20}$ ) el aumento de la adsorción también es más significativo en los suelos enmendados con A. Este comportamiento se distingue al de metalaxil, en que observamos que con la adición de FS y A hay un aumento significativo en la adsorción tanto a bajas como a altas concentraciones. Walker *et al.* (1989) también observaron un aumento en la adsorción de clorsulfurón y metsulfurón-metil en suelos con mayor contenido en MO y con la disminución del pH.

La variabilidad de los valores normalizados para la materia orgánica ( $K_{OC}$ ) para el triasulfurón es mucho menor que la observada en el caso de metalaxil ( $K_{OC}$  medio es igual a  $139 \pm 227$  y a  $21 \pm 14$  para metalaxil y triasulfurón, respectivamente). Esta menor variabilidad, especialmente en los suelos enmendados de AL, P2 y P7, indica que la MO es una de las propiedades de los suelos que más afecta la adsorción de triasulfurón, y que afecta en mayor medida en el caso de triasulfurón que en el caso de metalaxil.

### III.2.4.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo

En la Tabla III.2.22 vienen indicados los coeficientes de correlaciones lineales ( $r$ ) obtenidos en el análisis de regresiones simples entre  $K_{fa}$  y  $C_{s20}$  de triasulfurón frente a distintas propiedades de los suelos cuando se tienen en cuenta los suelos originales y enmendados (SO+SE) y en las Figuras III.2.32 y III.2.33 las respectivas representaciones gráficas.

Tabla III.2.22. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción coeficiente de adsorción  $K_{fa}$  y  $C_{s20}$  de triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos cuando se analizan los suelos originales y los suelos enmendados (SO+SE).

Propiedad	$K_{fa}$	$C_{s20}$
pH	-0.500 <sup>++</sup>	-0.518 <sup>++</sup>
MO (%)	0.554 <sup>+++</sup>	0.613 <sup>+++</sup>
Arcilla(%)	0.026	-0.030
Ilita (%)	-0.482 <sup>++</sup>	-0.012
Montmorillonita (%)	0.562 <sup>+++</sup>	0.141
Caolinita (%)	-0.449 <sup>++</sup>	-0.270

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

Al contrario de lo observado con metalaxil, la MO es la propiedad de los suelos que más influye en la adsorción de triasulfurón en los suelos SO+SE. El pH sigue estando inversamente correlacionado con la adsorción de triasulfurón tanto a bajas como a altas concentraciones, al igual que lo observado en los suelos originales a bajas concentraciones (Sección III.1.2). A menores concentraciones del herbicida, la montmorillonita es igualmente significativa que la MO y la ilita y caolinita están inversamente correlacionados con la adsorción al igual que el pH. La correlación

positiva con la montmorillonita, se puede explicar por su mayor afinidad por la MOS de las enmiendas por este componente de la fracción mineral del suelo, lo cual da lugar a nuevas superficies orgánicas disponibles para la adsorción de triasulfurón

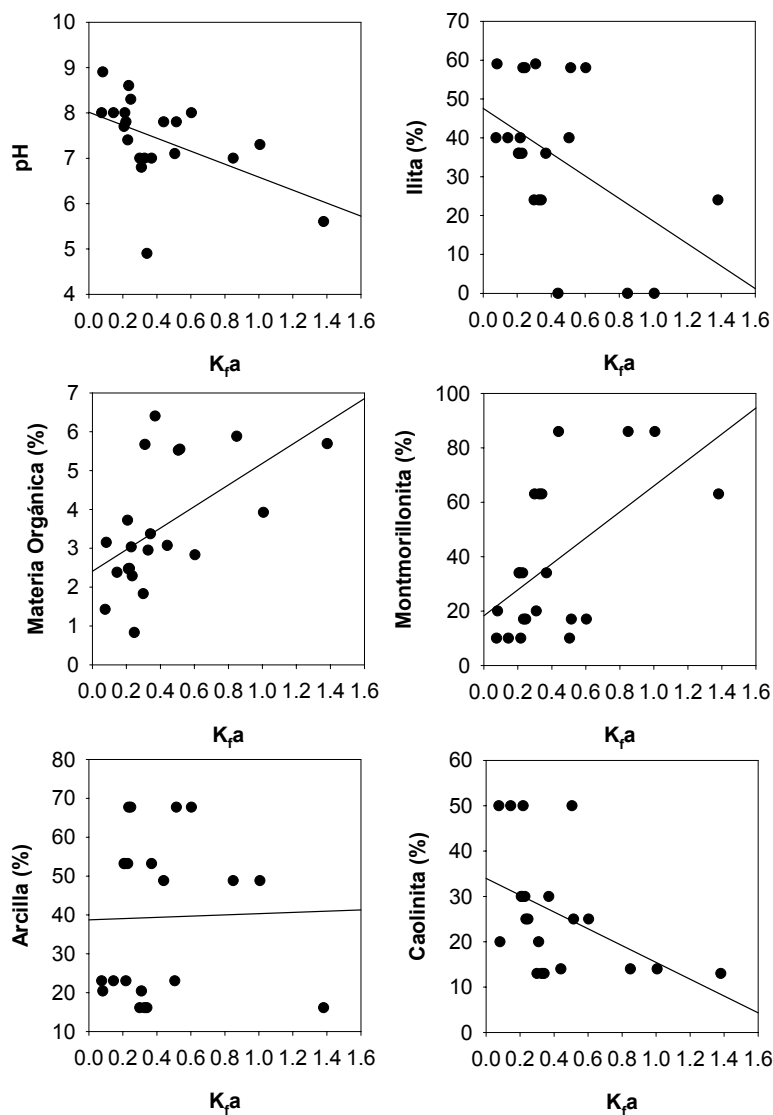


Figura III.2.32. Rectas de regresión entre  $K_p$  de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y el contenido en materia orgánica, arcilla, Iilita, montmorillonita y pH de los suelos.



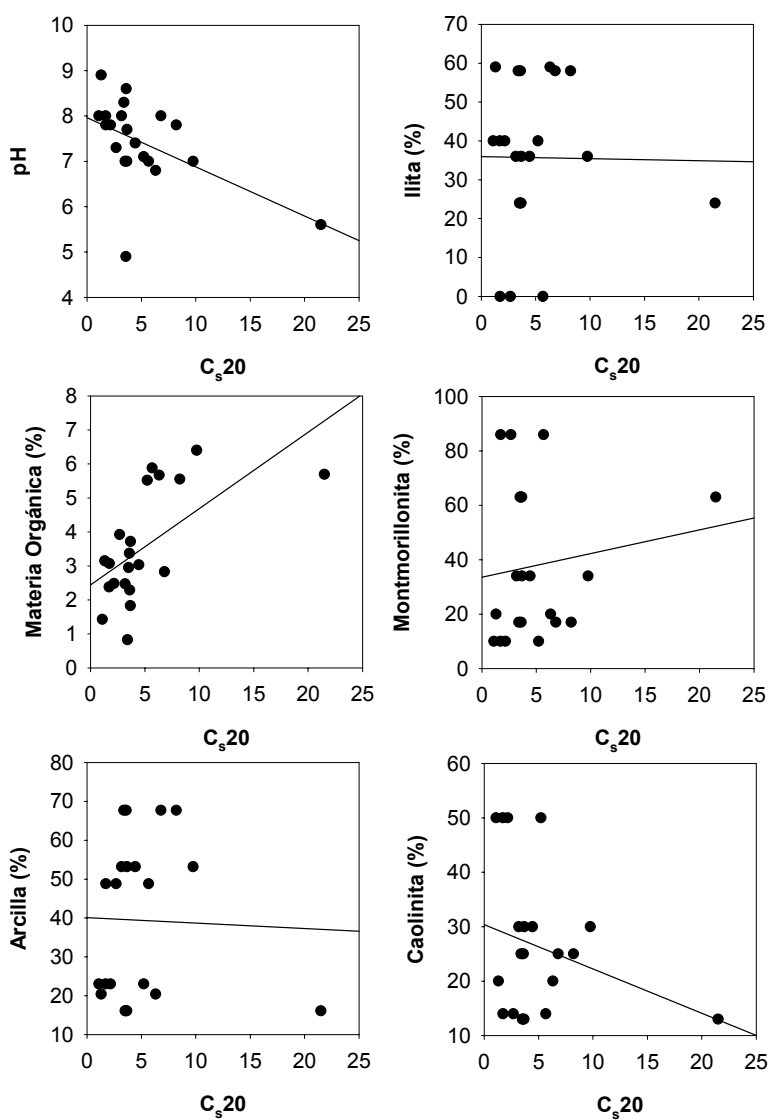


Figura III.2.33. Rectas de regresión entre C<sub>s</sub>20 de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y el contenido en materia orgánica, arcilla, illita, montmorillonita y pH de los suelos.

#### III.2.4.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción

Las isotermas de desorción de triasulfurón para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A vienen representadas en las Fig. III.2.34, III.2.35 y III.2.36. Tras el ajuste a la ecuación de Freundlich se calcularon los coeficientes de desorción,  $K_d$  y  $n_d$ , que vienen indicados en la Tabla III.2.23, junto con el coeficiente de determinación, porcentaje de desorción al final del estudio y el coeficiente de histéresis.

Al igual que lo observado en los suelos sin enmendar, la desorción de triasulfurón en los suelos enmendados, con excepción de los suelos B7, B7+FS y B7+FL, es muy reversible y negativa. El porcentaje de desorción de triasulfurón en los suelos enmendados, con excepción de los suelos enmendados de B7, es mayor que lo observado para metalaxil. Con excepción de los suelos A+FL y P7+FL, el porcentaje de desorción en los suelos enmendados fueron menores o no sufrieron alteración significativa con el observado en los respectivos suelos originales. En la mayoría de los suelos enmendados que tienen una desorción negativa, el valor de H es menor que 100, siendo superior a 200 en los suelos que presentan una desorción positiva. Estos resultados indican que, si bien la adsorción se ve incrementada con la adición de enmiendas orgánicas, las interacciones son débiles.

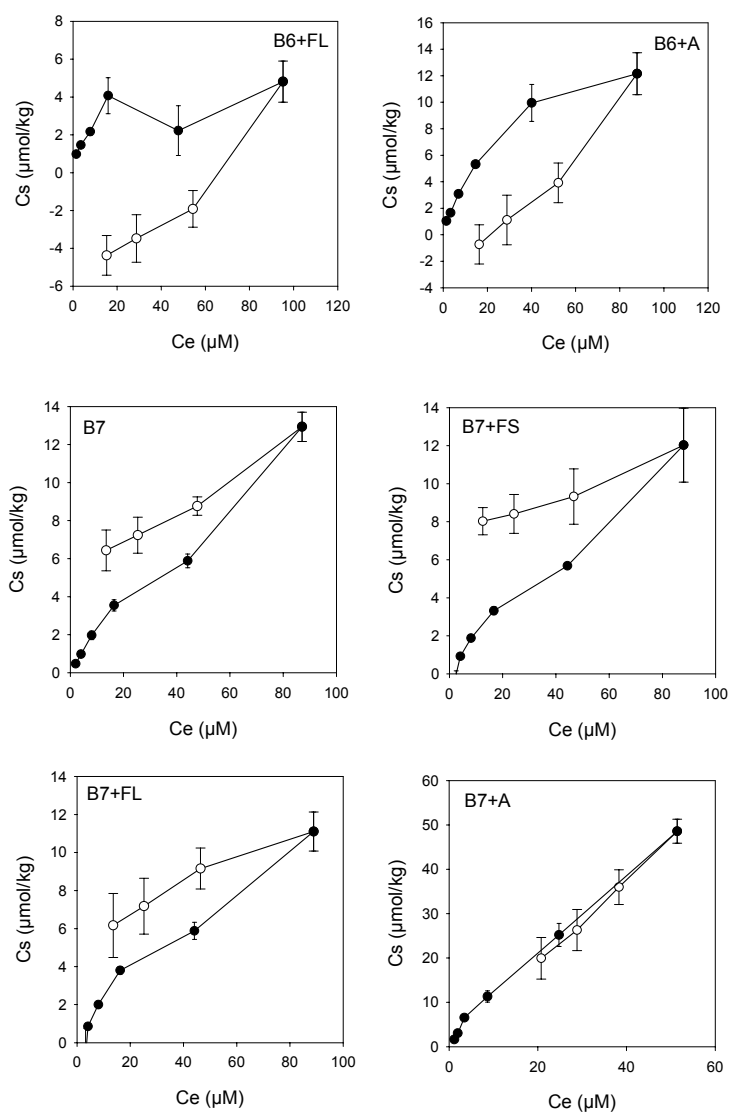


Figura III.2.34. Isothermas de adsorci3n-desorci3n de triasulfur3n para el suelo B6+FL y B6+A y B7 original y enmendado con FS, FL y A.

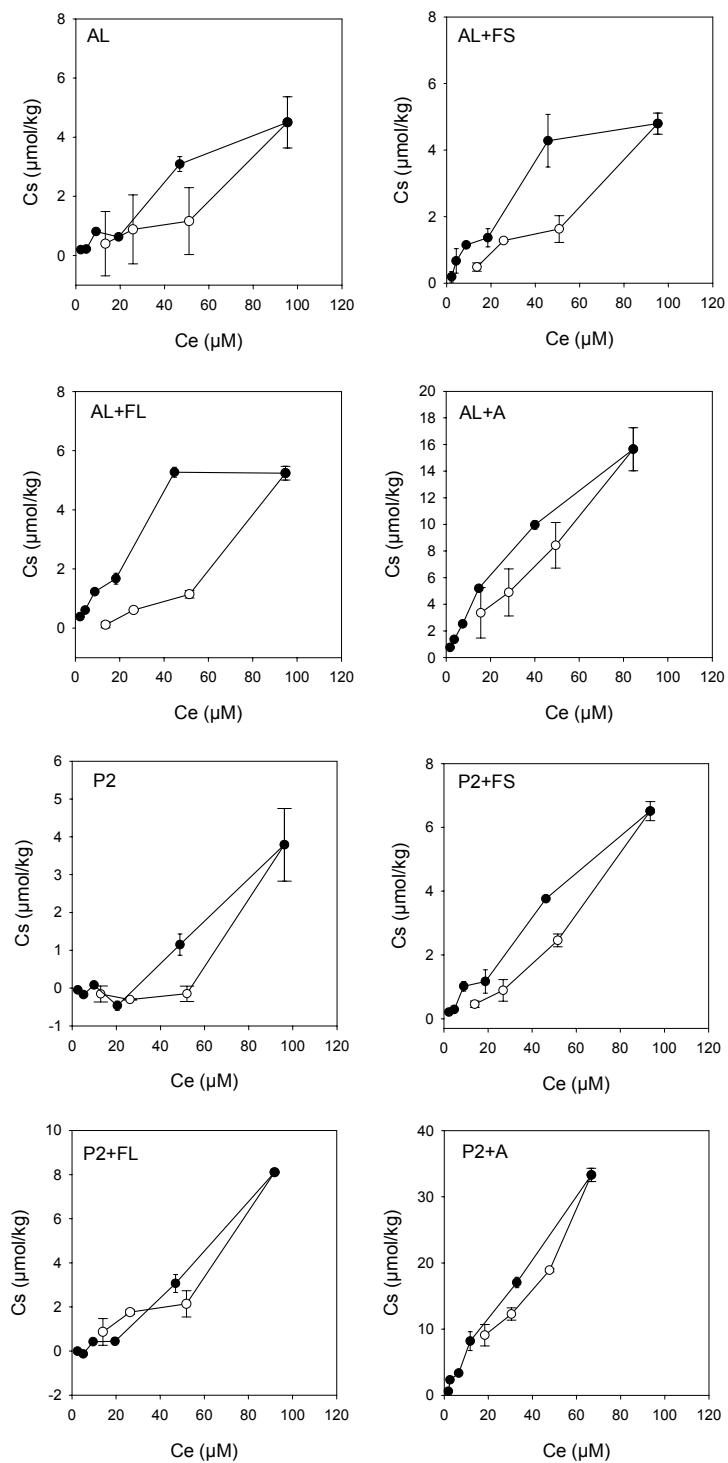


Figura III.2.35. Isothermas de adsorción-desorción de triasulfurón en el suelo AL y P2 originales y enmendados con FS, FL y A.

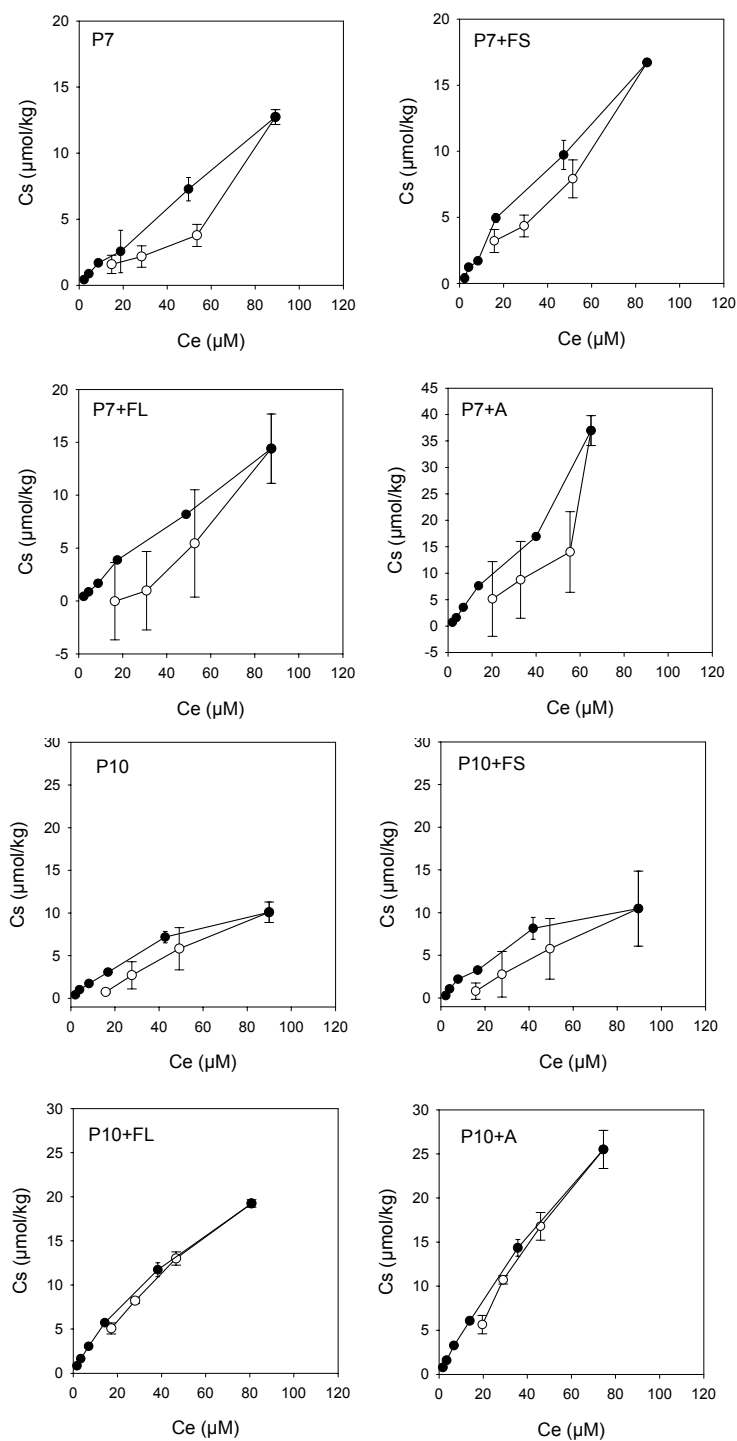


Figura III.2.36. Isothermas de adsorci3n-desorci3n de triasulfur3n en el suelo P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.23. Coeficientes de desorción ( $K_d$  y  $n_d$ ) de triasulfurón obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y el coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_d$	$n_d$	$r^2$	%D	H
B6	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
B6+FS	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
B6+FL	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
B6+A	$8.0 \times 10^{-4}$ ( $7.6 \times 10^{-4}$ - $8.4 \times 10^{-4}$ )*	$2.15 \pm 0.01^{**}$	0.991	106	30
B7	2.331 (1.788 - 3.040)	$0.37 \pm 0.07$	0.925	50	229
B7+FS	4.696 (3.804 - 5.554)	$0.20 \pm 0.05$	0.878	33	392
B7+FL	2.621 (2.811 - 2.444)	$0.32 \pm 0.02$	0.993	44	243
B7+A	0.964 (0.843 - 1.102)	$0.99 \pm 0.04$	0.997	47	92
AL	0.019 (0.008-0.045)	$1.14 \pm 0.23$	0.924	91	78
AL+FS	0.030 (0.015-0.058)	$1.09 \pm 0.18$	0.946	90	76
AL+FL	$8.8 \times 10^{-4}$ ( $3.8 \times 10^{-4}$ - $2.1 \times 10^{-3}$ )	$1.89 \pm 0.23$	0.970	98	41
AL+A	0.248 (0.184 - 0.336)	$0.92 \pm 0.08$	0.984	79	85
P2	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
P2+FS	0.052 (0.046 - 0.839)	$1.41 \pm 0.10$	0.990	93	65
P2+FL	0.047 (0.042 - 0.052)	$1.08 \pm 0.27$	0.891	89	( <sup>a</sup> )
P2+A	0.471 (0.265 - 0.839)	$0.98 \pm 0.16$	0.951	73	103
P7	0.065 (0.023 - 0.186)	$1.10 \pm 0.28$	0.883	88	82
P7+FS	0.189 (0.106 - 0.338)	$0.98 \pm 0.16$	0.951	81	92
P7+FL	$1.5 \times 10^{-4}$ ( $3.4 \times 10^{-5}$ - $6.6 \times 10^{-4}$ )	$2.59 \pm 0.38$	0.979	100	35
P7+A	0.057 (0.049 - 0.067)	$1.46 \pm 0.41$	0.862	86	74
P10	0.015 (0.007 - 0.035)	$1.49 \pm 0.23$	0.955	93	56
P10+FS	0.017 (0.008 - 0.036)	$1.46 \pm 0.20$	0.964	92	63
P10+FL	0.450 (0.383 - 0.529)	$0.86 \pm 0.04$	0.995	74	94
P10+A	0.231 (0.150 - 0.357)	$1.11 \pm 0.12$	0.978	78	83

(a) - No fue posible de calcular.

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_d$ .

\*\* - valor medio de  $n_d \pm$  desviación estándar.

#### III.4.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo

En la Tabla III.2.24 están indicados los coeficientes de correlación lineal ( $r$ ) de la capacidad de desorción ( $K_d$ ), el porcentaje de desorción (%D) y el coeficiente de histéresis (H) frente a las distintas propiedades de los suelos cuando se analizan los suelos SO+SE y en las Fig. III.2.37, III.2.38 y III.2.39 se muestran las respectivas representaciones gráficas.

Tabla III.2.24. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre  $K_d$ , %D y H de triasulfurón frente a las propiedades seleccionadas de los suelos cuando se analizan los suelos SO+SE.

Propiedad	$K_d$	%D	H
pH	-0.475 <sup>++</sup>	0.633 <sup>+++</sup>	-0.453 <sup>++</sup>
MO (%)	-0.092	-0.150	-0.146
Arcilla(%)	-0.441 <sup>+</sup>	0.382 <sup>+</sup>	-0.553 <sup>++</sup>
Ilita (%)	-0.410 <sup>+</sup>	0.324	-0.311
Montmorillonita (%)	0.574 <sup>+++</sup>	-0.494 <sup>++</sup>	0.474 <sup>++</sup>
Caolinita (%)	-0.493 <sup>++</sup>	0.446 <sup>++</sup>	-0.452 <sup>+</sup>

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.

La capacidad de desorción ( $K_d$ ) tiene una correlación (positiva) bastante significativa con la cantidad de montmorillonita y en menor proporción, de forma negativa, con el pH, caolinita, ilita y arcilla. La correlación entre el pH y el porcentaje de desorción es bastante significativa, al igual que lo observado con los suelos sin enmendar corroborando que el pH no solo determina la adsorción de triasulfurón sino también la fuerza de las interacciones. La correlación entre el porcentaje de desorción es menos significativa, de forma negativa, con la cantidad de montmorillonita y de forma positiva con la caolinita y arcilla. El coeficiente de histéresis, al igual que  $K_d$ , esta

inversamente correlacionado con el pH, cantidad de arcilla y caolinita y de forma positiva con la montmorillonita.

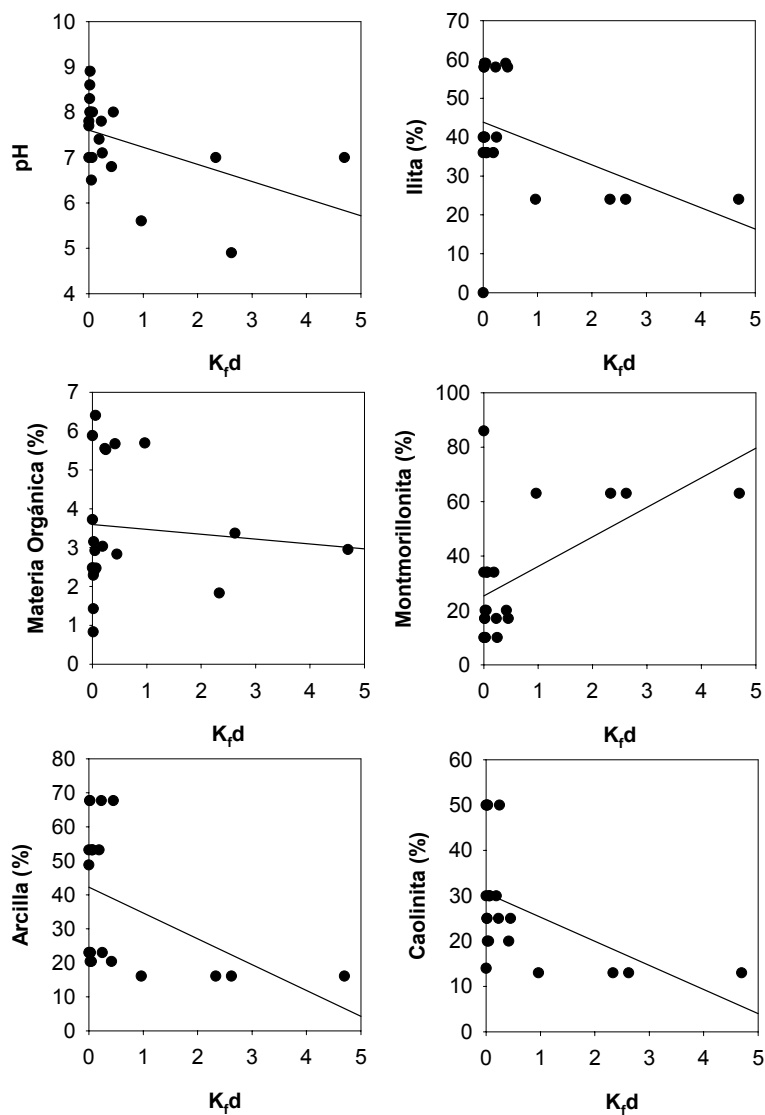


Figura III.2.37. Rectas de regresión entre  $K_d$  de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.



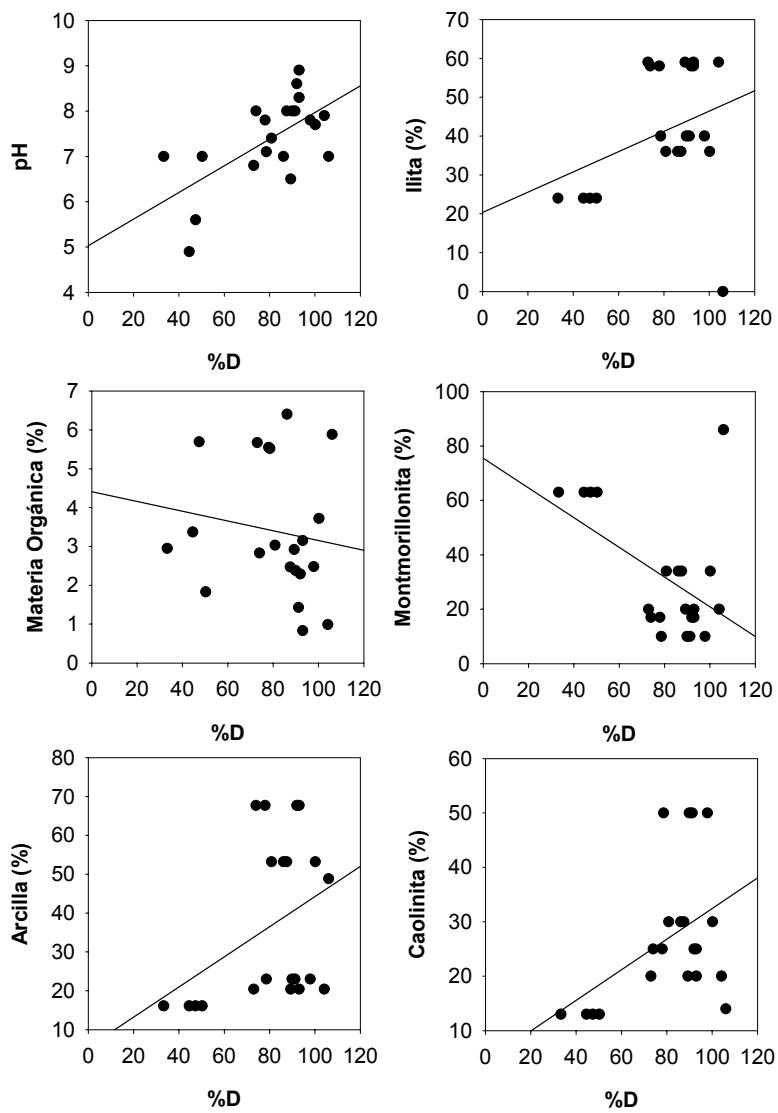


Figura III.2.38. Rectas de regresión entre porcentaje de desorción de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.

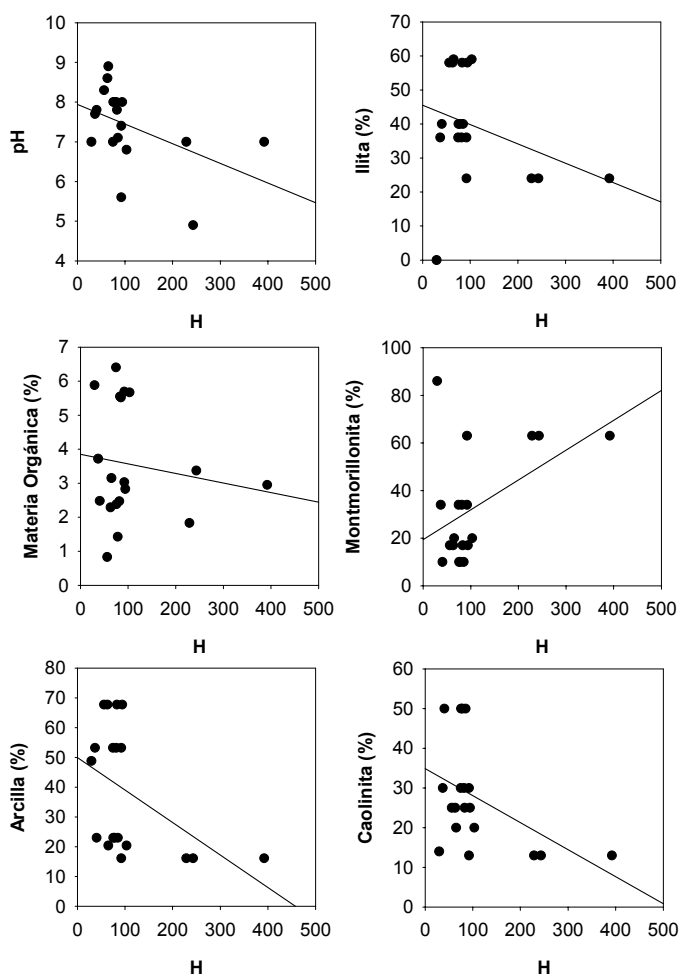


Figura III.2.39. Rectas de regresión entre coeficiente de histéresis de triasulfurón en los suelos originales y enmendados y las distintas propiedades de los suelos.

No se encontró ninguna relación significativa entre el porcentaje de desorción e histéresis con la capacidad de adsorción, siendo los coeficientes de correlación -0.317 y -0.041 para %D y H, respectivamente, lo cual es indicativo de la complejidad de las interacciones de triasulfurón con el suelo.

Como se indicó en la sección II.2.2, se realizaron estudios de disipación de triasulfurón con los suelos P2 y P7 enmendados. Después de la extracción, en el análisis de las

muestras fue imposible detectarse el triasulfurón debido al elevado ruido de fondo observado en los cromatogramas al extraer con tampón fosfato pH2 y acetonitrilo (80:20). Por este motivo, tampoco se realizaron los estudios de movilidad de triasulfurón en suelos enmendados.

### III.2.5. Estudio de Comportamiento de Triciclazol

#### III.2.5.1. Adsorción-Desorción

En la Fig. III.2.40 viene representado el cromatograma obtenido en el análisis de triciclazol tras la interacción con el suelo B6+A aplicando el método en gradiente indicado en la sección II.2.4.

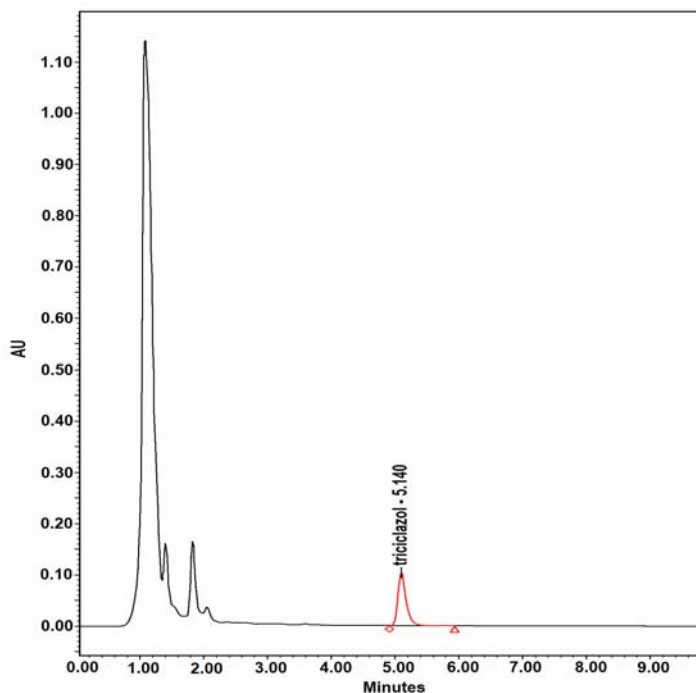


Figura III.2.40. Cromatograma del análisis de adsorción de triciclazol en el suelo B6+A, con método en gradiente (sección II.2.4) y columna C<sub>18</sub>.

Se observan algunos picos de menor tiempo de retención correspondientes a la MOS de B6+A. Con este método de análisis, no hay un cambio significativo del tiempo de retención en comparación con el método utilizado con los suelos originales (de 5.6 a 5.1 min.), pero se consigue una separación del pico de interés (triciclazol) de los restantes picos.

#### **III.2.5.1.1. Isotermas de adsorción y cálculo de coeficientes de adsorción**

Las isotermas de adsorción de los suelos enmendados se presentan juntamente con el suelo original en la Fig. III.2.41 para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10. Los coeficientes de Freundlich,  $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ , calculados están indicados en la Tabla III.2.25 junto con el ajuste a la ecuación de Freundlich, la capacidad de adsorción a la concentración de equilibrio de 20  $\mu\text{M}$  ( $C_s20$ ) y los valores de  $K_{OC}$ .

Las formas de las isotermas son para la mayoría de los suelos enmendados del tipo L, siendo del tipo C para los suelos B6+A y P10+FL, y del tipo S para el suelo P2+FL. Se puede decir que una vez enmendados, la mayoría de estos suelos mantienen el mismo tipo de comportamiento, en lo que se refiere a la forma de la isoterma, cuando se comparan con los suelos originales. Las isotermas tipo L indican una fuerte atracción entre el soluto y el adsorbente y poca competencia entre el fungicida y el agua por los sitios de adsorción.

Para los suelos originales la capacidad de adsorción de triciclazol es:  $P2 < B7 = AL < B6 < P10 < P7$  ya que, como vimos en la sección III.1.3, la capacidad de adsorción en los suelos sin enmendar depende de la cantidad de arcilla y también de la cantidad de MO.

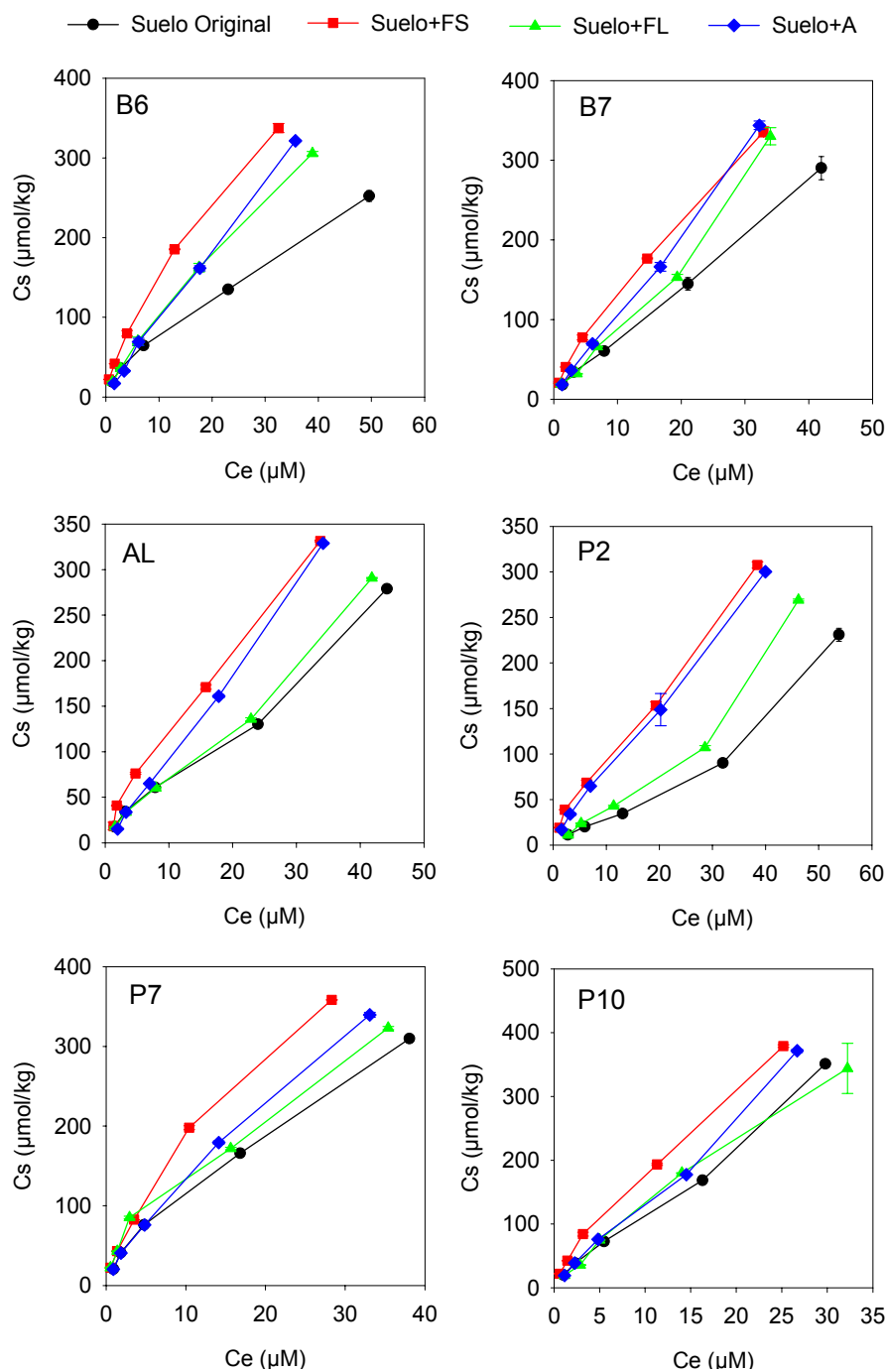


Figura III.2.41. Isotermas de adsorción de triclicazol en los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.25. Coeficientes de adsorción ( $K_{fa}$  y  $n_{fa}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y coeficiente de determinación del ajuste, capacidad de adsorción para  $C_e=20\mu\text{M}$  y  $K_{OC}$  para los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales, y enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_{fa}$	$n_{fa}$	$r^2$	$C_s(20)$	$K_{OC}$
B6	17.7 (17.3 – 18.1)*	$0.66 \pm 0.01^{**}$	0.999	127	1577
B6+FS	31.0 (30.3 – 31.8)	$0.69 \pm 0.01$	0.999	242	1739
B6+FL	15.7 (15.4 – 16.0)	$0.81 \pm 0.01$	1.000	180	689
B6+A	10.8 (10.0 – 11.7)	$0.95 \pm 0.03$	0.996	187	317
B7	13.3(11.9 – 14.8)	$0.80 \pm 0.05$	0.991	148	1250
B7+FS	24.6 (24.1 – 25.2)	$0.75 \pm 0.01$	0.999	232	1435
B7+FL	13.8 (11.1 – 17.0)	$0.85 \pm 0.09$	0.966	177	703
B7+A	14.3 (13.5 – 15.0)	$0.90 \pm 0.03$	0.997	212	432
AL	13.3 (11.8 – 14.9)	$0.77 \pm 0.05$	0.989	132	1597
AL+FS	19.5 (16.4 – 23.2)	$0.81 \pm 0.08$	0.970	221	1409
AL+FL	11.5 (10.2 – 13.0)	$0.85 \pm 0.05$	0.989	149	798
AL+A	11.5 (10.2 – 12.9)	$0.92 \pm 0.05$	0.992	183	359
P2	3.6 (2.7 – 4.7)	$0.98 \pm 0.10$	0.968	67	620
P2+FS	18.3 (16.5 – 20.2)	$0.75 \pm 0.04$	0.990	174	998
P2+FL	3.3 (2.7 – 4.0)	$1.12 \pm 0.07$	0.988	94	194
P2+A	11.2 (10.2 – 12.4)	$0.90 \pm 0.04$	0.994	166	340
P7	24.3 (22.7 – 26.0)	$0.70 \pm 0.03$	0.994	198	1694
P7+FS	34.3 (33.2 – 35.4)	$0.72 \pm 0.02$	0.998	293	1946
P7+FL	35.8 (32.8 – 39.2)	$0.61 \pm 0.04$	0.986	225	1656
P7+A	23.1 (22.2 – 24.1)	$0.77 \pm 0.02$	0.998	233	621
P10	18.9 (17.2 – 20.7)	$0.83 \pm 0.04$	0.994	222	3917
P10+FS	32.5 (31.3 – 43.0)	$0.70 \pm 0.02$	0.998	160	2441
P10+FL	16.4 (14.8 – 18.1)	$0.89 \pm 0.04$	0.993	234	997
P10+A	17.4 (16.0 – 18.8)	$0.92 \pm 0.04$	0.994	274	539

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fa}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fa} \pm$  desviación estándar.

La adsorción de triciclazol en suelos enmendados con FS, en general, es superior a la de los suelos enmendados con FL y A y a la del suelo original. Este comportamiento en el caso de los suelos enmendados con FS se mantiene tanto a bajas como a altas concentraciones del fungicida y se debe, además de al aumento de la MO, a la calidad de la MOS de esta enmienda, que como vimos en la sección III.2.1.1, es más humificada que la de FL y A. Esto se puede confirmar por el elevado valor de  $K_{OC}$  en comparación con los respectivos suelos enmendados con las enmiendas FL y A.

Para los suelos enmendados con FL, a bajas concentraciones de triciclazol la adsorción disminuye ligeramente o no se ve afectada en los suelos enmendados B6, B7, AL, P2 y P10, aumentando significativamente en el suelo P7. A mayores concentraciones de triciclazol, hay un aumento de la adsorción en todos los suelos enmendados con FL si bien este aumento es menor en el suelo P10. La MOS de FL es poco humificada, de bajo peso molecular y altamente polar, como vimos en la sección III.2.1.1, pudiendo competir por los sitios de adsorción en las superficies minerales del suelo (Cox *et al.*, 2000b), lo que podría explicar la menor adsorción en algunos suelos enmendados con FL frente al suelo original a bajas concentraciones.

Todos los suelos enmendados con A adsorben más que el suelo original a altas concentraciones de triciclazol, mientras que a concentraciones bajas de triciclazol tan sólo hay un aumento de la adsorción en el suelo P2, de menor contenido en arcilla y MO. La adsorción no se ve afectada significativamente en el suelo B7+A, mientras se observa un decrecimiento para los restantes suelos siendo éste bastante significativo para el suelo B6+A. Las moléculas de MOS de esta enmienda también son de bajo peso molecular y menos humificadas que las de FL (Tabla III.2.2), pudiendo competir también por los sitios de adsorción en la fracción mineral de los suelos. Esto podría explicar la disminución en la adsorción de B6+A, de alto contenido en arcilla siendo esta de tipo montmorillonítico.

La gran variabilidad de los valores de  $K_{OC}$  observada en los suelos originales sin enmendar [desde 632 (P2) a 4083 (P10)] y en los suelos enmendados (desde 194

(P2+FL) a 2444 (P10+FS)) ponen de manifiesto la heterogeneidad de la materia orgánica tanto endógena como exógena, así como la contribución de la fracción mineral de los suelos en la adsorción de triciclazol, como se observó con metalaxil. También con triciclazol hay una mayor capacidad de adsorción en los suelos enmendados con FS (con excepción de los suelos AL y P10, este último muy rico en arcilla), y una disminución de los valores de  $K_{OC}$  en los suelos enmendados con FL y A, de alto contenido en C orgánico pero con una MOS muy poco humificada.

### III.2.5.1.2. Correlaciones de la adsorción con las propiedades del suelo

El análisis por regresión lineal de la adsorción de triciclazol a bajas ( $K_f a$ ) y altas ( $C_s 20$ ) concentraciones viene indicado en la Tabla III.2.26 y en las Fig. III.2.42 y III.2.43 las respectivas representaciones gráficas de las rectas de regresión.

Tabla III.2.26. Coeficientes de correlación simple ( $r$ ) entre la capacidad de adsorción a bajas ( $K_f a$ ) y altas ( $C_s 20$ ) concentraciones de triciclazol de suelos originales y enmendados (SO+SE) frente a las propiedades seleccionadas de los suelos.

Propiedad	$K_f a$	$C_s 20$
pH	0.317	0.047
MO (%)	-0.030	0.376 <sup>++</sup>
Arcilla(%)	0.533 <sup>+++</sup>	0.489 <sup>++</sup>
lilita (%)	-0.154	-0.103
Montmorillonita (%)	0.114	0.033
Caolinita (%)	0.014	0.033

<sup>+</sup> - 0.05 < P < 0.1; <sup>++</sup> - 0.01 < P < 0.05; <sup>+++</sup> - 0.001 < P < 0.01; <sup>++++</sup> - P < 0.001.



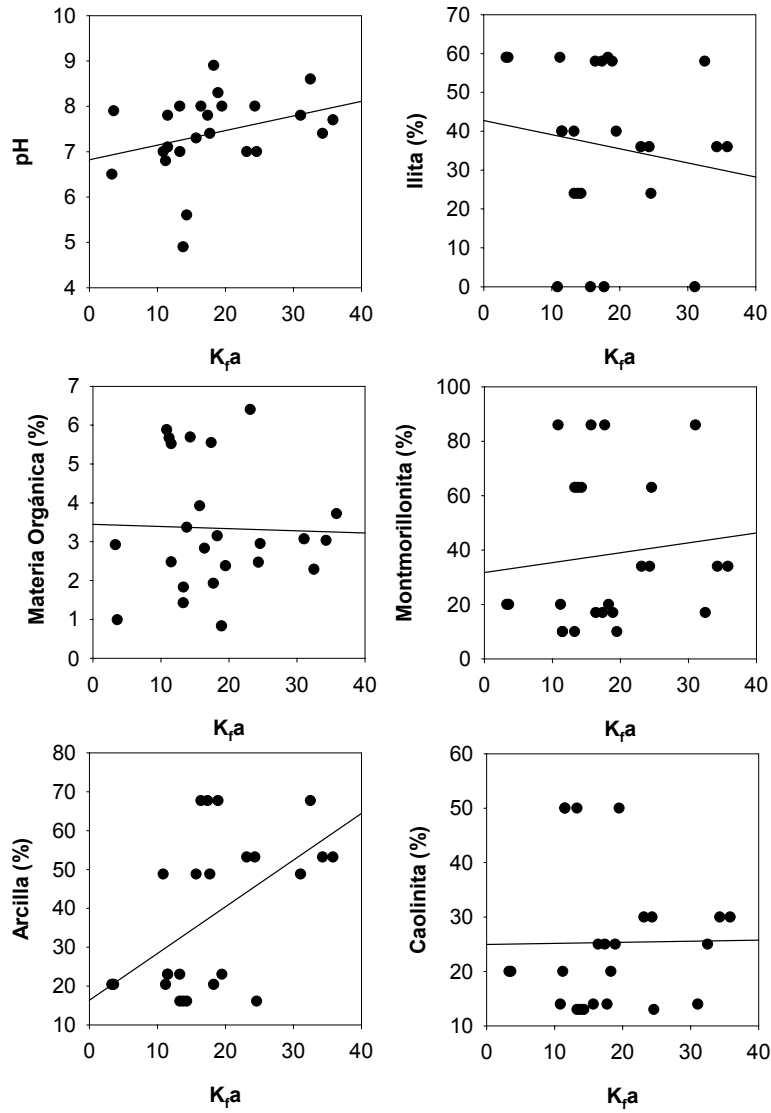


Figura III.2.42. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones de triclozol ( $K_a$ ) con las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.

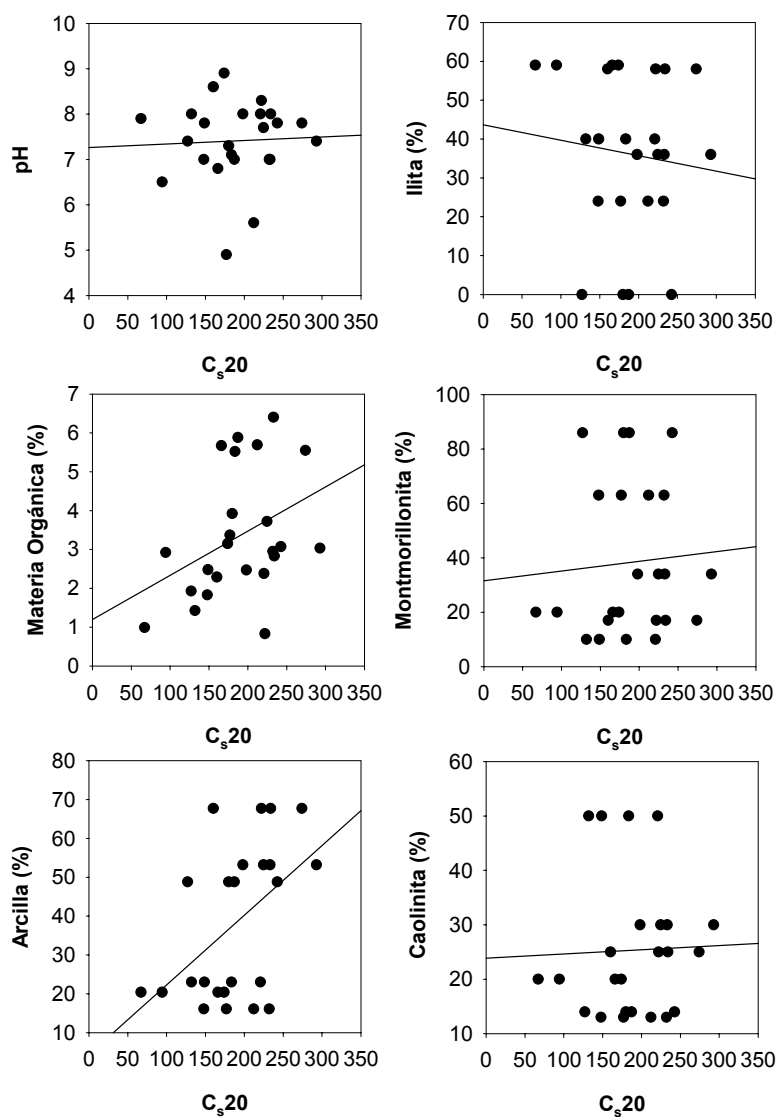


Figura III.2.43. Regresiones lineales de la capacidad de adsorción a la concentración de equilibrio de 20 μM de triciclozazol (C<sub>s20</sub>) con las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.

Se observa una preferencia de triciclazol por la fracción mineral cuando la concentración de triciclazol es baja, existiendo una correlación bastante significativa con la cantidad de arcilla. Estos resultados difieren de los obtenidos con los suelos originales sin enmendar (Tabla III.1.16), en los que a bajas concentraciones ( $K_f a$ ) se observaba también una correlación significativa con la MO, y ponen de manifiesto la mayor heterogeneidad de la materia orgánica cuando se consideran los suelos enmendados. A concentraciones más elevadas ( $C_s 20$ ) las superficies orgánicas si adquieren relevancia en la adsorción de triciclazol, y la adsorción se correlaciona significativamente con la materia orgánica y la arcilla. En estudios con suelos Roldán *et al.* (1993) también obtuvieron una correlación significativa entre la capacidad de adsorción y la cantidad de arcilla en suelos de bajo contenido en MO.

#### **III.2.5.1.3. Isotermas de desorción y cálculo de coeficientes de desorción**

En las Figuras III.2.44 a III.2.46 vienen representadas las isotermas de desorción de los suelos B6, B7, AL, P2, P7 y P10 originales y cuando están enmendados con FS, FL y A. Tras ajustar las curvas a la ecuación de Freundlich se calcularon los coeficientes de desorción,  $K_d$  y  $n_d$  que se indican en la Tabla III.2.27 juntamente con el coeficiente de determinación del ajuste ( $r^2$ ), porcentaje de desorción y coeficiente de histéresis.

Todas las isotermas de desorción de los suelos enmendados presentaron histéresis, estando las isotermas de desorción por encima de las de adsorción, al contrario de lo observado para triasulfurón en la mayoría de los suelos enmendados. Los suelos enmendados con FS, con excepción del suelo P10+FS, presentaron el mayor coeficiente de histéresis y la menor desorción, ya sea comparando con los suelos originales o con los respectivos suelos enmendados con FL y A.

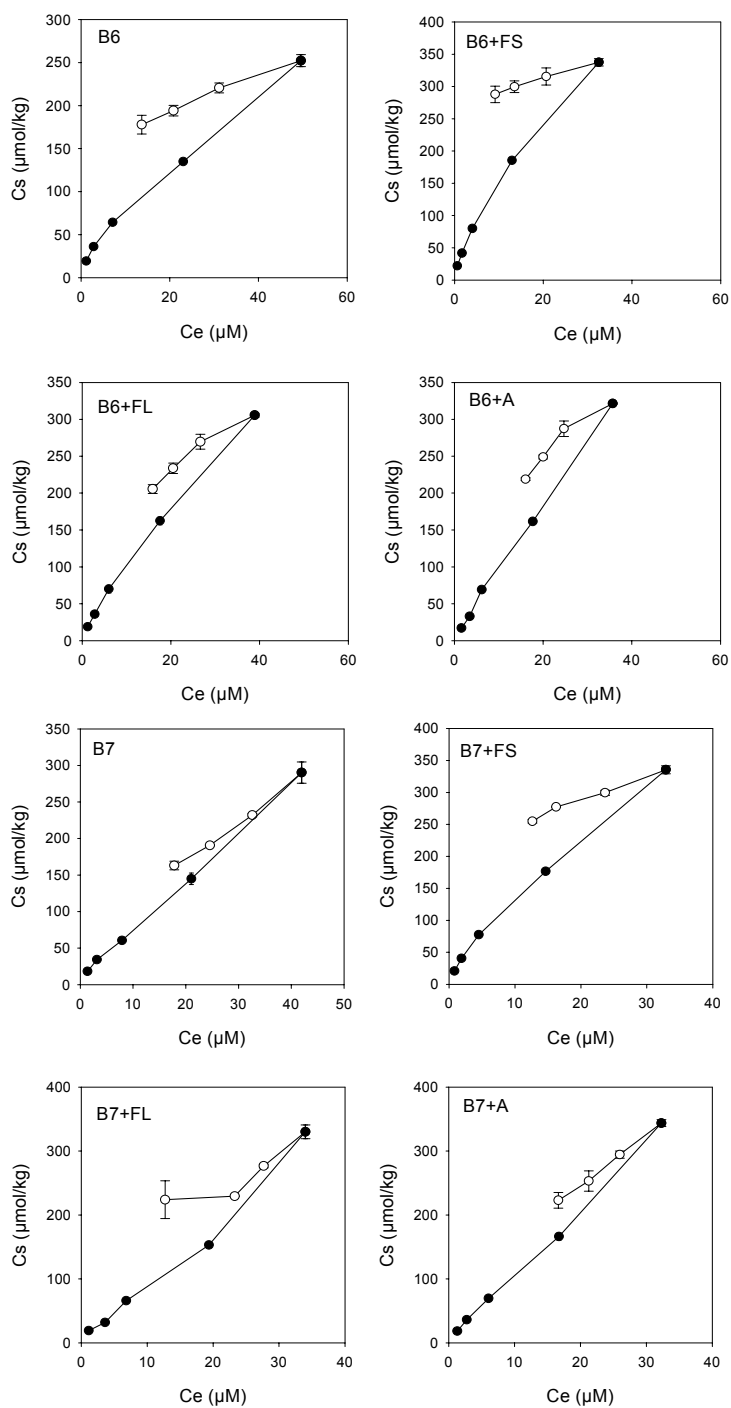


Figura III.2.44. Isothermas de adsorción-desorción de triclicazol para el suelo B6 y B7 originales y enmendados con FS, FL y A.

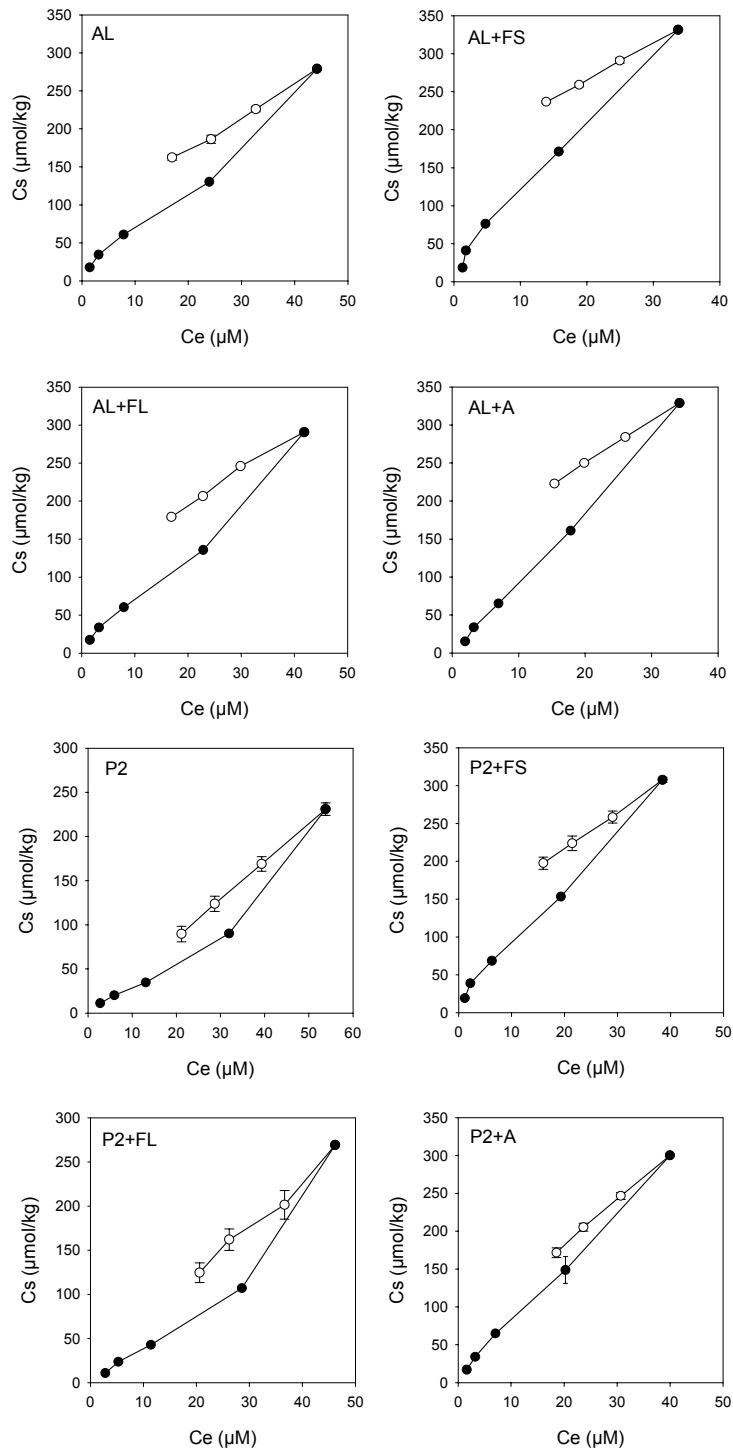


Figura III.2.45 Isothermas de adsorción-desorción de triciclozól para el suelo AL y P2 originales y enmendados con FS, FL y A.

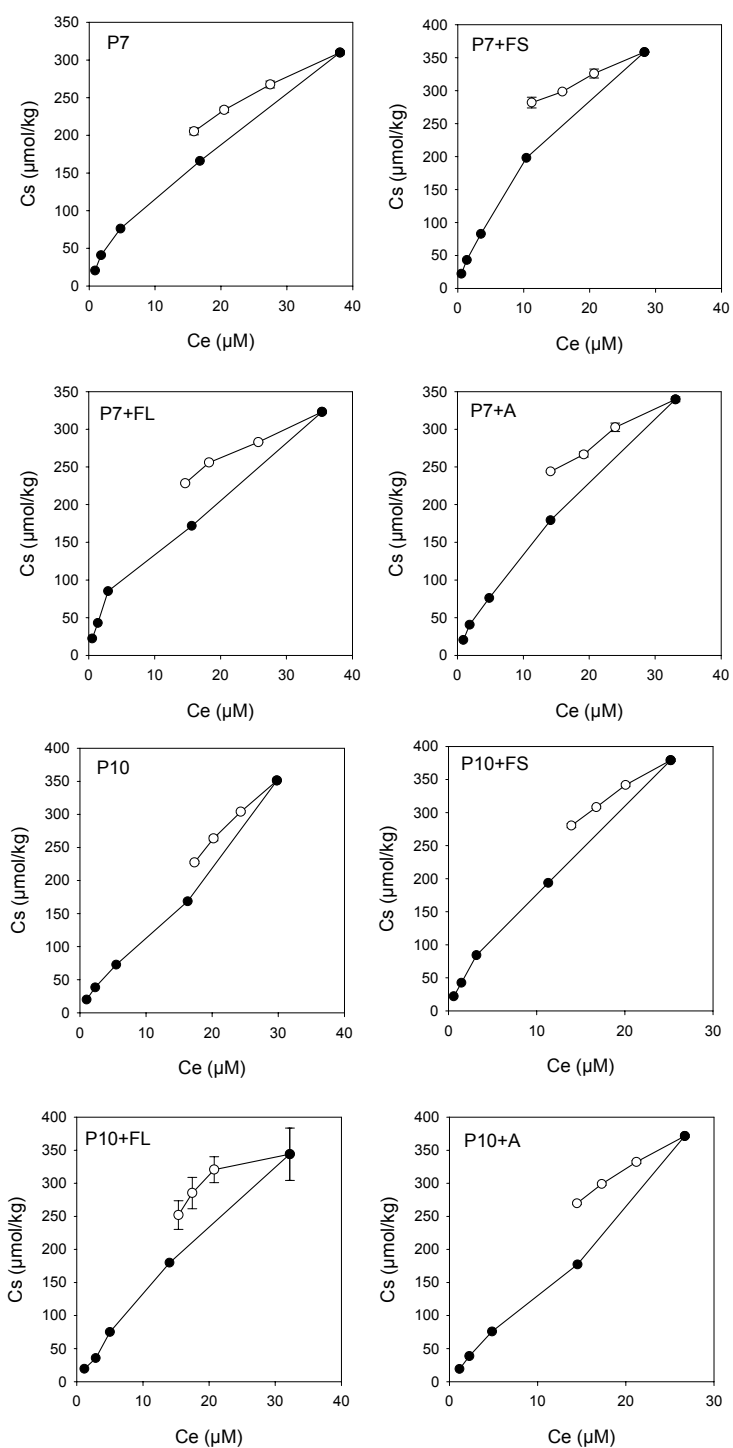


Figura III.2.46. Isothermas de adsorción-desorción de triclicazol para el suelo P7 y P10 originales y enmendados con FS, FL y A.

Tabla III.2.27. Coeficientes de desorción ( $K_{fd}$  y  $n_{fd}$ ) de triciclazol obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich y el coeficiente de determinación del ajuste, porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) para los suelos originales, B6, B7, AL, P2, P7 y P10 y respectivos suelos enmendados con FS, FL y A.

Suelo	$K_{fd}$	$n_{fd}$	$r^2$	%D	H
B6	85.5 (80.3 - 91.1)*	$0.28 \pm 0.02^{**}$	0.993	30	238
B6+FS	217.3 (212.7 - 221.9)	$0.12 \pm 0.01$	0.993	15	549
B6+FL	66.8 (58.0 - 77.0)	$0.42 \pm 0.04$	0.979	33	193
B6+A	61.1 (50.3 - 74.3)	$0.48 \pm 0.06$	0.967	32	200
B7	23.1 (18.7 - 28.6)	$0.67 \pm 0.06$	0.982	44	120
B7+FS	126.8 (119.2 - 134.8)	$0.28 \pm 0.02$	0.989	24	270
B7+FL	45.8 (24.1 - 87.2)	$0.545 \pm 0.20$	0.789	32	156
B7+A	34.3 (30.4 - 38.7)	$0.66 \pm 0.04$	0.993	38	136
AL	31.5 (26.1 - 37.9)	$0.57 \pm 0.06$	0.981	42	135
AL+FS	85.7 (79.7 - 92.2)	$0.38 \pm 0.02$	0.992	29	212
AL+FL	30.0 (29.3 - 30.7)	$0.61 \pm 0.01$	1.000	40	139
AL+A	43.0 (37.6 - 49.3)	$0.55 \pm 0.04$	0.988	36	168
P2	4.1 (3.9 - 4.3)	$1.01 \pm 0.01$	1.000	59	97
P2+FS	48.6 (44.1 - 53.7)	$0.50 \pm 0.03$	0.993	36	150
P2+FL	8.0 (6.1 - 10.5)	$0.91 \pm 0.08$	0.985	52	123
P2+A	30.4 (23.1 - 40.0)	$0.65 \pm 0.08$	0.968	38	138
P7	56.2 (54.4 - 58.1)	$0.47 \pm 0.01$	0.999	34	149
P7+FS	146.9 (135.3 - 159.4)	$0.26 \pm 0.03$	0.978	21	271
P7+FL	98.2 (90.6 - 106.4)	$0.38 \pm 0.03$	0.991	29	162
P7+A	83.4 (75.3 - 92.3)	$0.40 \pm 0.03$	0.987	28	192
P10	23.8 (21.1 - 26.8)	$0.80 \pm 0.04$	0.995	35	102
P10+FS	72.3 (69.1 - 75.6)	$0.52 \pm 0.02$	0.998	26	135
P10+FL	63.2 (52.2 - 76.6)	$0.53 \pm 0.08$	0.970	27	179
P10+A	67.4 (64.6 - 70.4)	$0.52 \pm 0.02$	0.998	27	177

\* - número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $K_{fd}$ .

\*\* - valor medio de  $n_{fd} \pm$  desviación estándar.

Los suelos enmendados con FL y A presentaron mayor valor de histéresis y menor porcentaje de desorción que en el suelo original con excepción de los suelos enmendados de B6. Este comportamiento sugiere que la adición de estas enmiendas además de aumentar la adsorción del fungicida, hace que las interacciones sean más fuertes. Este comportamiento, por lo contrario a lo observado con triasulfurón también se observó en el estudio de metalaxil, con la mayoría de los suelos enmendados FS y AL.

#### **III.2.5.1.4. Correlaciones de la desorción con las propiedades del suelo**

La correlación de las propiedades de los suelos con la desorción fue realizada por estudio de regresión lineal simple. En la Tabla III.2.28 vienen indicados los coeficientes de correlación ( $r$ ) obtenidos entre la capacidad de desorción ( $K_d$ ), porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) frente a las distintas propiedades de los suelos, respectivamente y las rectas de regresión se representan en la Fig. III.2.47, III.2.48 y III.2.49.

La capacidad de desorción se correlaciona significativamente con la ilita y montmorillonita de forma negativa y positiva, respectivamente y en menor proporción con el contenido de  $\text{CaCO}_3$ . El porcentaje de desorción tiene una correlación bastante significativa de forma negativa con el contenido de la arcilla y  $\text{CaCO}_3$  y en menor proporción con el contenido de la ilita. El coeficiente de histéresis está inversamente correlacionado con la ilita de forma bastante significativa y con la montmorillonita de forma positiva en menor grado. Al igual que ocurriera con los suelos sin enmendar, los componentes minerales del suelo parecen ser determinantes de la cantidad de triciclazol que puede desorberse una vez adsorbido por los coloides tanto orgánico como inorgánicos



Tabla III.2.28. Coeficientes de correlación simple (r) entre la capacidad de desorción ( $K_d$ ), porcentaje de desorción (%D) y coeficiente de histéresis (H) de triciclazol de suelos originales (SO) más los suelos enmendados (SE).

Propiedad	$K_d$	%D	H
pH	0.132	-0.119	0.040
MO (%)	0.088	-0.245	0.084
Arcilla(%)	0.343	-0.540 <sup>+++</sup>	0.177
Ilita (%)	-0.471 <sup>++</sup>	0.357 <sup>+</sup>	-0.560 <sup>+++</sup>
Montmorillonita (%)	0.413 <sup>++</sup>	-0.301	0.504 <sup>++</sup>
Caolinita (%)	-0.128	0.062	-0.185
CaCO <sub>3</sub> (%)	0.365 <sup>+</sup>	-0.551 <sup>++</sup>	0.165

<sup>+</sup> - 0.05<P<0.1; <sup>++</sup> - 0.01<P<0.05; <sup>+++</sup> - 0.001<P<0.01; <sup>++++</sup> - P<0.001.

Igualmente se estudió por medio de regresiones simples si existe alguna relación entre los valores de  $K_a$  y los porcentajes de desorción y histéresis siendo de -0.796 ( $P<0.001$ ) y 0.492 ( $0.001<P<0.01$ ) para %D y H, respectivamente. En la Fig. III.2.50 se muestran las representaciones gráficas. El porcentaje de desorción está inversamente correlacionado con la capacidad de adsorción de triciclazol muy significativamente, mientras que el coeficiente de histéresis es directamente proporcional a la capacidad de adsorción. Al igual que lo observado anteriormente con el fungicida metalaxil, una mayor adsorción de triciclazol también implica una mayor irreversibilidad de ésta.

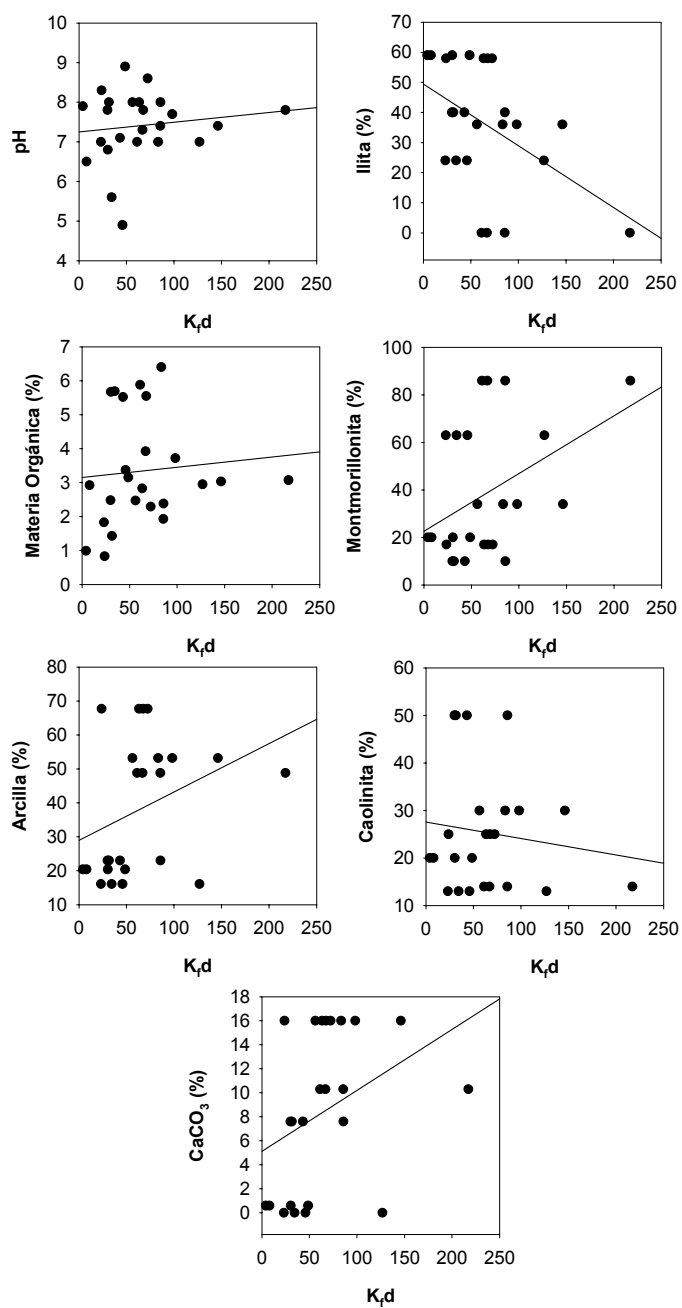


Figura III.2.47. Rectas de regresión entre la capacidad de desorción ( $K_d$ ) triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.

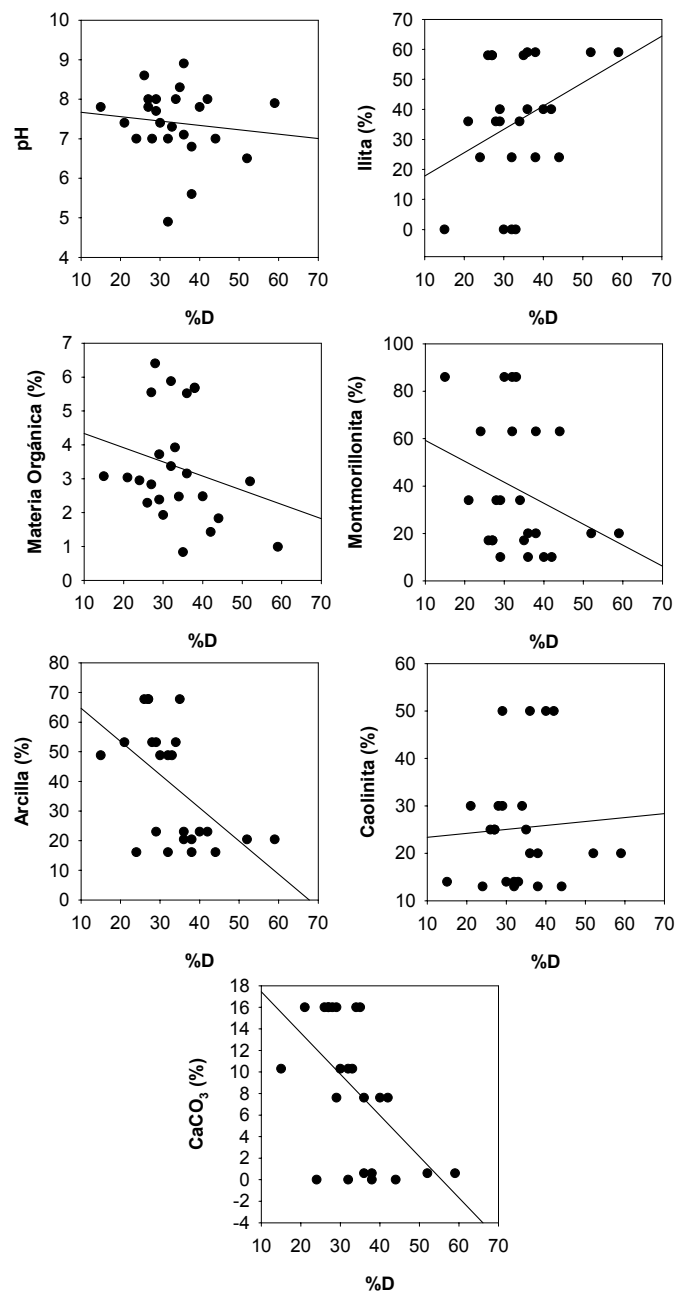


Figura III.2.48. Rectas de regresión entre el porcentaje de desorción (%D) triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.

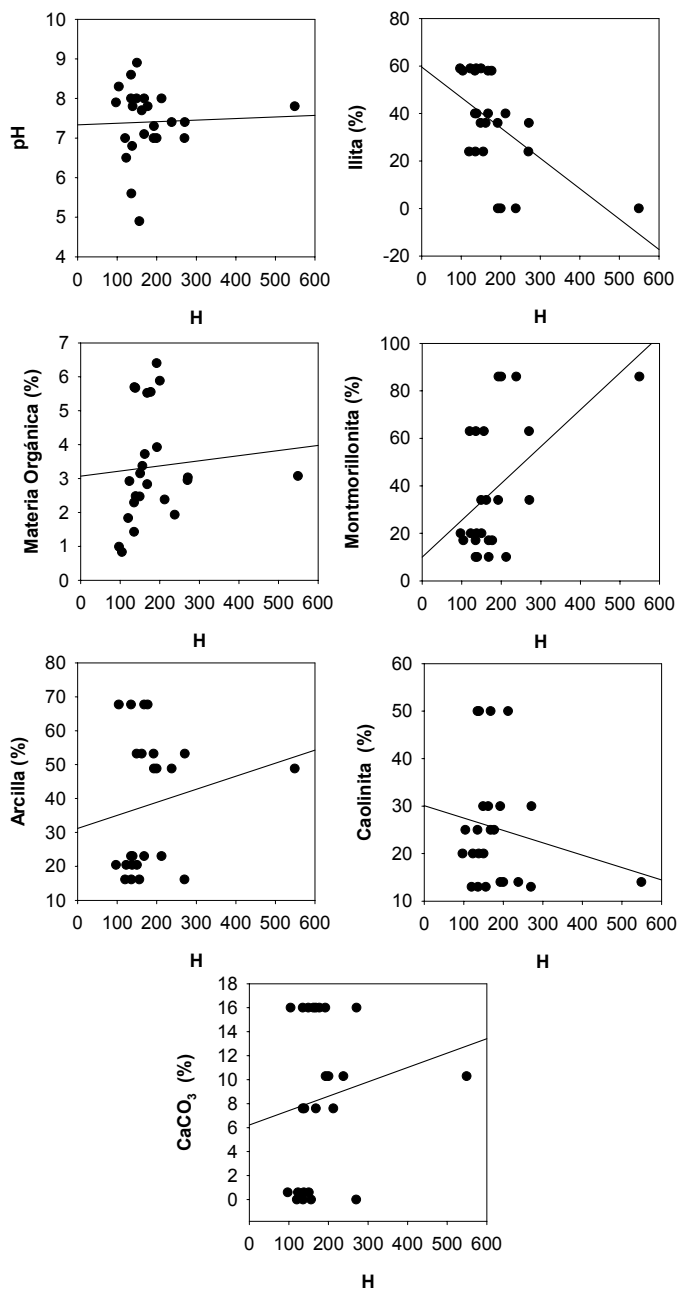


Figura III.2.49. Rectas de regresión entre el coeficiente de histéresis (H) de triciclazol y las distintas propiedades de los suelos originales y enmendados.

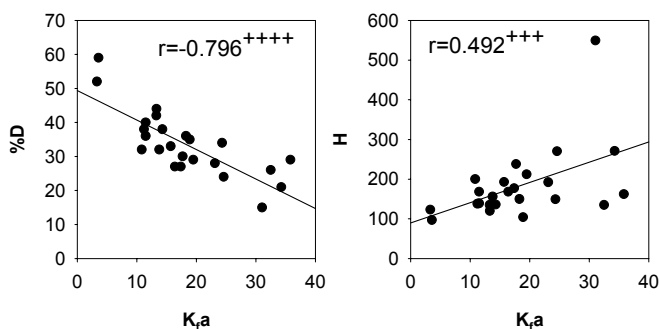


Figura III.2.50. Rectas de regresión entre coeficiente de adsorción ( $K_{fa}$ ) de triciclazol y los porcentajes de desorción (%D) y coeficientes de histéresis (H) para SO+SE.

### III.2.5.2. Disipación

Para realizar los estudios de disipación de triciclazol con los suelos enmendados se seleccionó el suelo P2, ya que es el suelo en el que la persistencia de triciclazol es menor (sección III.1.3.2). En la Fig. III.2.51 vienen representados las curvas de disipación del suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A, y en la Tabla III.2.29 viene indicados los valores calculados de vida media tras el ajuste de la curva a una cinética de primer orden.

Se puede ver por la Figura III.2.51 que el P2+FS tiene una curva de disipación muy semejante a la del suelo original. Los suelos P2+FL y P2+A no siguieron una cinética de primer orden presentando valores de tiempo de vida media muy superiores al del suelo P2 y P2+FS (Tabla III.2.29), pero con unos valores de  $r^2$  muy bajos por lo que no son estadísticamente significativos. La adsorción de triciclazol en los suelos P2+A y P2+FS es mayor y más irreversible, siendo la adsorción más pronunciada para el P2+A, lo que podría explicar la menor degradación en este suelo y la mayor persistencia de P2+FS con respecto al suelo original. Al igual que lo observado con

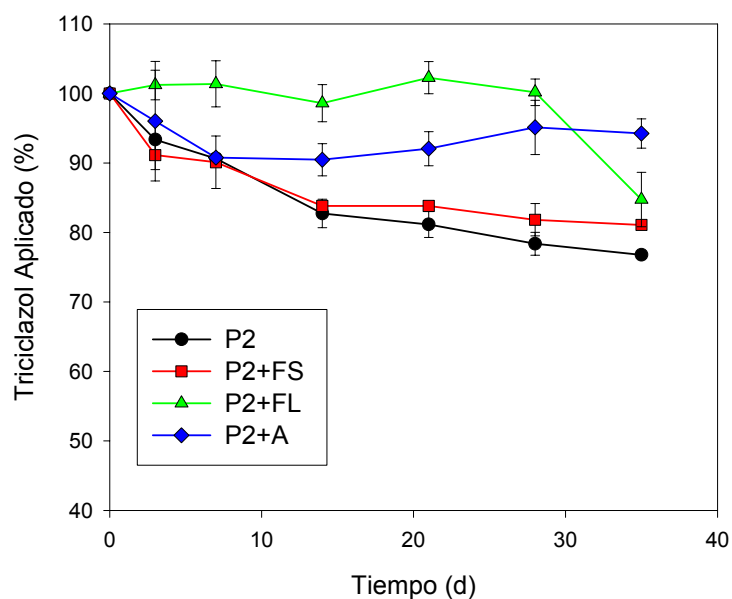


Figura III.2.51. Curvas de disipación de triciclazol en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.

Tabla III.2.29. Tiempos de vida media de triciclazol ( $t_{1/2}$ ) calculados después del ajuste de la curva de disipación a una cinética de primer orden y algunas características del suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.

Suelo	$t_{1/2}$ (d)	$r^2$	$K_a$	$C_s20$	%D
P2	97 (85 - 112)*	0.912	3.6	67	59
P2+FS	135 (110 - 174)	0.792	18.3	174	36
P2+FL	215 (140 - 461)	0.413	3.3	94	52
P2+A	913 (361 - 1732)	0.079	22.9	241	38

\*- número en paréntesis es el rango de variación del valor medio de  $t_{1/2}$ .

metalaxil, también parece existir un efecto tóxico de FL sobre los microorganismos del suelo responsables de la degradación ya que P2+FL tiene una capacidad de adsorción y porcentaje de desorción muy similares a los del suelo original. El hecho de que

apenas en el último punto de la curva de disipación presentara un menor porcentaje de recuperación de triciclazol, indica que probablemente después de una larga fase de adaptación parece haber una degradación. También se observa un efecto tóxico de A, ya que después de aproximadamente 7 días no se observa reducción significativa de la cantidad de triciclazol en el suelo P2+A.

Se puede decir que, al igual que lo observado con metalaxil, la mayor adsorción de triciclazol en los suelos enmendados lo protege de la degradación, y que posibles efectos tóxicos de FL y A podrían contribuir a la ausencia de degradación del fungicida en los respectivos suelos enmendados.

### **III.2.5.3. Movilidad**

#### **III.2.5.3.1. Suelos Enmendados**

Los estudios de movilidad de triciclazol en los suelos enmendados se hicieron sólo con el suelo P2 original y enmendado, ya que en el estudio con los suelos originales (sección III.1.3.3) no se observó lixiviación del fungicida en el suelo P7. Las curvas de elución relativas y acumulativas de triciclazol en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A están representadas en la Fig. III.2.52.

Triciclazol aparece en los lixiviados tanto en el suelo original como en los enmendados a volúmenes de poro superiores a la unidad y muy superiores a los de metalaxil, lo que es indicativo de que los fenómenos de adsorción en los coloides del suelo determinan la movilidad de triciclazol en mayor medida que para metalaxil y triasulfurón (Van Genuchten *et al.*, 1990; Beck *et al.*, 1993). La presencia del fungicida en los lixiviados de los suelos enmendados se da a volúmenes de poro mucho mayores (cerca del triple) que en el suelo original. Aparece primero en el suelo P2+FL, de menor

capacidad de adsorción y mayor porcentaje de desorción, seguido del suelo P2+A, como se puede ver en las curvas de elución relativas y acumuladas (Fig. III.2.52). En el suelo P2+FS, de mayor capacidad de adsorción y menor porcentaje de desorción, apenas se detecta la presencia de triciclazol en los lixiviados. La movilidad de triciclazol en los suelos enmendados, por tanto, está inversamente correlacionada con la capacidad de adsorción (Tabla III.2.25).

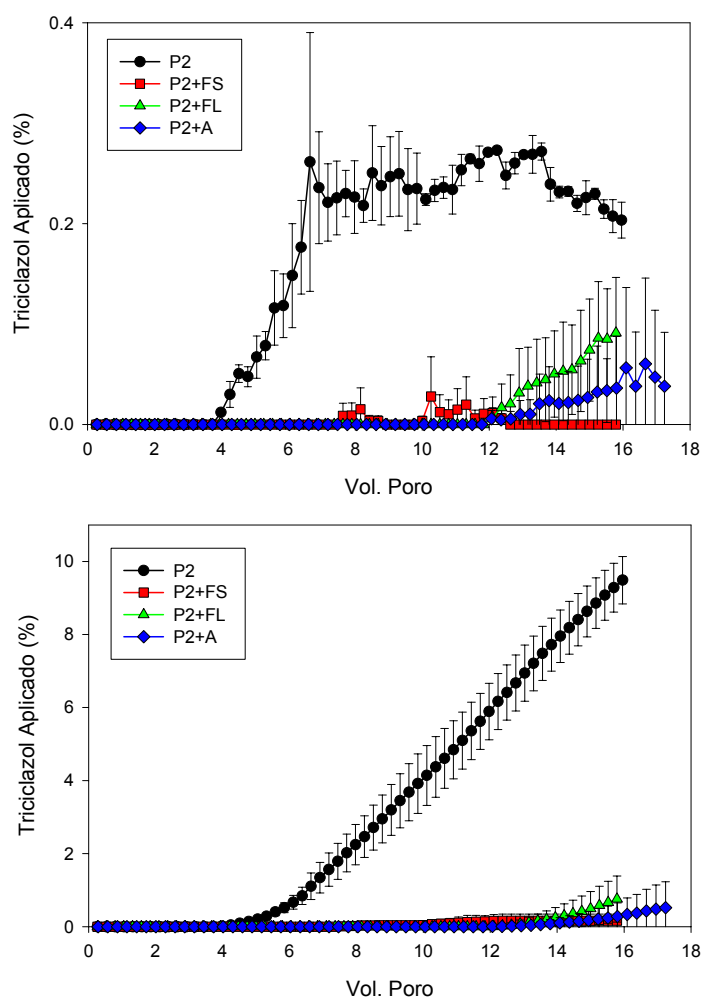


Figura. III.2.52. Curvas de elución relativas (a) y acumuladas (b) de triciclazol en el suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.



Al final del experimento las columnas fueron desmontadas y se realizó la extracción de triciclazol en los distintos anillos de cada columna. El porcentaje extraído para los suelos P2 original y enmendado con FS, FL y A para cada anillo así como la cantidad lixiviada y la cantidad total recuperada están indicados en la Tabla III.2.30. y en la Fig. III.2.53 la representación gráfica.

La movilidad de triciclazol en las columnas de suelos tiene lugar en el orden  $P2+FS < P2+A < P2+FL < P2$ . El porcentaje de extracción es menor para el suelo P2 que para los suelos enmendados, debido a la mayor lixiviación en este suelo. En los suelos enmendados las cantidades extraídas son muy similares, y mayores que en el suelo original, siendo ligeramente menores para el suelo P2+FL, que fue el que más lixivió.

Tabla III.2.30. Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de la columna empaquetada con suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A, a lo largo de la columna y balance total de triciclazol recuperado.

Profundidad (cm)	P2	P2+FS	P2+FL	P2+A
0-5	3.0 ± 0.2	22.3 ± 3.8	8.4 ± 1.7	9.9 ± 0.5
5-10	5.6 ± 0.0	19.6 ± 0.4	11.7 ± 5.0	19.8 ± 1.4
10-15	8.7 ± 0.5	5.0 ± 1.1	13.0 ± 0.2	15.2 ± 3.6
15-20	9.6 ± 1.0	0 ± 0	9.1 ± 4.5	6.5 ± 2.8
<b>Total Extraído (%)</b>	26.9 ± 1.3	46.9 ± 2.3	42.3 ± 2.4	51.5 ± 1.7
<b>Total Lixiviado (%)</b>	9.5 ± 0.5	0.2 ± 0.2	0.8 ± 0.6	0.5 ± 0.7
<b>Total Recuperado (%)</b>	36.4 ± 1.3	47.21 ± 2.3	43.1 ± 2.4	52.0 ± 1.7

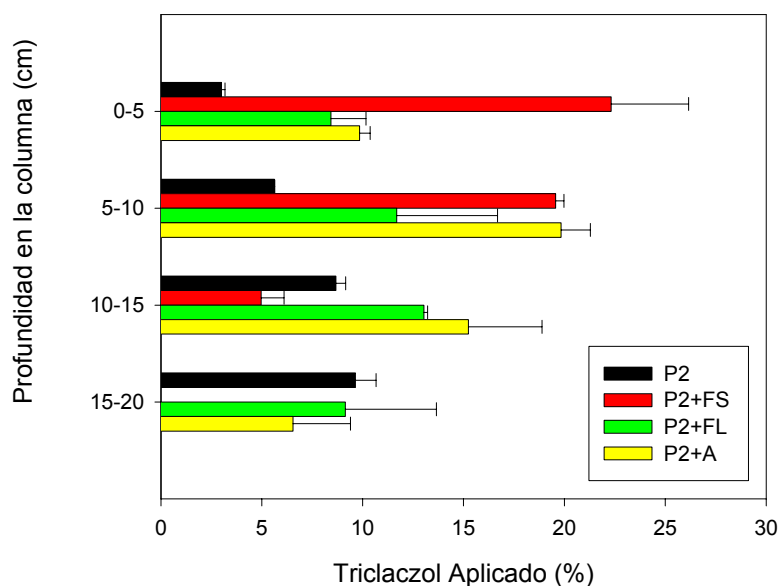


Figura. III.2.53. Representación gráfica del porcentaje de triciclazol extraído de las columnas del suelo P2 original y enmendado con FS, FL y A.

La cantidad total recuperada de triciclazol en los suelos enmendados es muy similar y ligeramente mayor que en el suelo original, estando en torno al 50% del aplicado. Esta baja recuperación puede deberse a: i) degradación del fungicida; ii) retención física en los poros de menor tamaño del suelo y iii) formación de residuos recalcitrantes. La cantidad total de triciclazol recuperada en este estudio es menor a la obtenida en los estudios de movilidad de metalaxil con el mismo suelo y las mismas enmiendas (Tabla III.2.18). De acuerdo con los resultados obtenidos en la disipación, es posible que una parte se haya degradado, especialmente en el suelo P2, con menor tiempo de vida media (97 días), lo que podría explicar el menor porcentaje obtenido en este suelo frente a los enmendados. Por otra parte, hay que tener en cuenta que el experimento de movilidad se realizó en el tiempo de 60 días para el caso de triciclazol y 38 días en el caso de metalaxil debido a la mayor movilidad de este último. Teniendo en cuenta que los suelos utilizados en ambos ensayos son los mismos, nos hace pensar que la diferencia en porcentaje recuperado no parece ser debido a retención física en poros de pequeño tamaño. Cox *et al.* (2003) mostraron

que triciclazol tiene mayor facilidad que metalaxil en formar residuos recalcitrantes con el tiempo de residencia en el suelo P2 debido a las interacciones más fuertes que establece con los componentes coloidales del suelo, lo que explicaría en parte la menor cantidad obtenida en el suelo P2 en los estudios de movilidad con triciclazol. Este comportamiento probablemente tenga lugar también en los suelos enmendados.

Estos resultados confirman que triciclazol queda más retenido en el suelo que metalaxil, debido a su mayor adsorción, y que su movilidad en los suelos enmendados es menor que la de metalaxil. Asimismo, se observan comportamientos distintos de estos dos fungicidas en lo que se refiere al tipo de enmienda utilizado. Por los estudios de extracción de metalaxil de las columnas de suelo tras la experiencia de lixiviación se observa que metalaxil (Tabla III.2.18) queda retenido de una forma más irreversible en el suelo P2+FS que en el suelo P2+A (7% y 14%, respectivamente), mientras que, en el caso de triciclazol los porcentajes recuperados son muy similares en los diferentes suelos enmendados (Tabla III.2.30).

#### **III.2.5.3.2. Suelos Lavados con MOS**

En los estudios de movilidad de triciclazol en el suelo P2 lavado con MOS de las enmiendas, solamente se detectó la presencia de triciclazol en los lixiviados de las columnas lavadas con MOS-A al final de 21 días, siendo la cantidad total lixiviada <1%, por lo que no se presentan las curvas de elución. Tras 25 días de experimento se desmontaron las columnas y se procedió a la extracción de triciclazol del suelo. Los resultados obtenidos vienen indicados en la Tabla III.2.31 y en la Fig. III.2.54 su representación gráfica.

Tabla III.2.31. Porcentaje de triciclazol recuperado en la extracción de la columna empacitada con suelo P2, a lo largo de la columna, cuando lavado con la MOS de las distintas enmiendas en estudio y con una disolución 0.01M de cloruro cálcico.

Solución de lavado (mg C orgánico/ml)	Triciclazol recuperado (%)				
	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	Total
0.01M CaCl <sub>2</sub>	19.5 ± 3.8	46.0 ± 1.3	16.2 ± 3.4	0 ± 0	81.7 ± 1.0
MOS-FS (222)	18.1 ± 1.2	45.4 ± 11.7	11.1 ± 7.1	0 ± 0	74.7 ± 3.3
MOS-FL (2843)	70.2 ± 8.3	10.8 ± 7.0	1.2 ± 0.7	0 ± 0	82.1 ± 0.6
MOS-A (3031)	16.4 ± 0.71	45.9 ± 4.3	4.8 ± 1.9	0 ± 0	67.1 ± 2.7

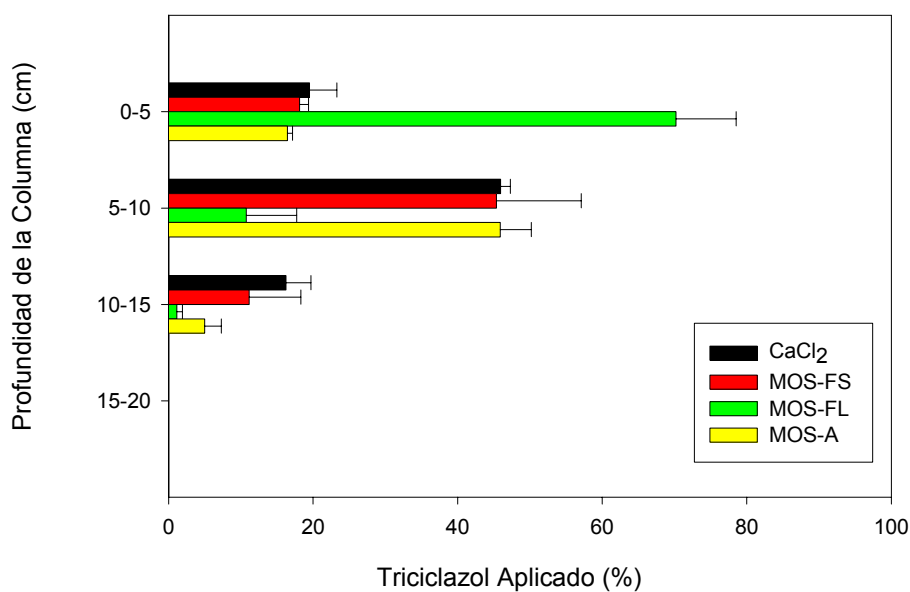


Figura III.2.54. Porcentaje de triciclazol recuperado a diferentes profundidades de las columnas de suelo P2 empacitadas manualmente y lavadas con 0.01M cloruro cálcico y MOS de FS, FL y A.

La movilidad de triciclazol a lo largo de la columna sigue el siguiente orden: MOS-FL<MOS-A<MOS-FS $\cong$ CaCl<sub>2</sub>. Este comportamiento es prácticamente el inverso al observado con metalaxil, donde no se observan diferencias significativas en la movilidad de metalaxil con las diferentes disoluciones de MOS en el suelo arenoso P2 y estando en el suelo arcilloso P7 favorecida la movilidad con la MOS de las enmiendas en comparación con el suelo lavado con cloruro cálcico. Este comportamiento puede ser debido a la mayor afinidad de triciclazol por las superficies adsorbentes orgánicas en comparación con metalaxil. La MOS de FL y A, al adsorberse a la superficie del suelo, forma un recubrimiento hidrofóbico que permite una mayor retención de triciclazol. Andrades *et al.* (2004), también encontraron una menor movilidad de penconazol, compuesto más hidrofóbico que metalaxil, en suelo lavados con residuos líquidos de vinaza, con un alto contenido en ácidos orgánicos, mientras que para metalaxil observaron un aumento de movilidad. Como vimos en la sección III.2.1.1, las MOS de FL y A contienen moléculas ácidas altamente polares. Por otra parte, Rav-Acha y Rebhun (1992) observaron que en sistemas en los que hay una fuerte adsorción de las sustancias húmicas solubles, la presencia de esa MOS aumenta la adsorción del compuesto orgánico. Liu y Amy (1993) también mostraron que la adsorción de COS en suelos puede retardar el movimiento de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

### **III.3. ESTUDIO EN SUELOS ENMENDADOS INCUBADOS DURANTE 2 MESES**

Los suelos enmendados con un 10% de las enmiendas FS, FL y A (P/P seco) fueron incubados durante dos meses, a un contenido en humedad idéntico al de los experimentos de disipación de plaguicidas, es decir, 40% de la capacidad máxima de retención de agua del suelo, a temperatura ambiente y en oscuridad. La humedad se mantuvo constante a lo largo del experimento mediante adición de agua.

#### **III.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MOS DE LOS SUELOS ENMENDADOS**

En la Fig. III.3.1 y III.3.2 vienen representados los espectros de fluorescencia obtenidos para los suelos B7, P2, P7 y P10 enmendados con FS, FL y A, para el tiempo cero ( $t=0$ ) es decir, suelos recién enmendados, y al final de dos meses de incubación ( $t=2$ ) a pH 2. En la Tabla III.3.1 vienen indicados los valores de carbono orgánico total (COT), carbono orgánico soluble (COS), índice de humificación HIX a pH 2 y el pH obtenido para los suelos B7, P2, P7 y P10 enmendados con FS, FL y A al tiempo cero y después de dos meses de incubación. A pesar de haberse recogido muestras al final de 1 mes y de caracterizarlas por espectroscopia de fluorescencia, los espectros obtenidos no se incluyen en este capítulo ya que no presentaron diferencias significativas con los suelos enmendados e incubados durante 2 meses.

En la Tabla III.3.1 se observa que el valor del pH al final de 2 meses de incubación, se acerca a 8, observándose un aumento en los suelos que al  $t=0$  tienen el  $pH < 8$  y en los suelos con  $pH > 8$  no hay alteración significativa.

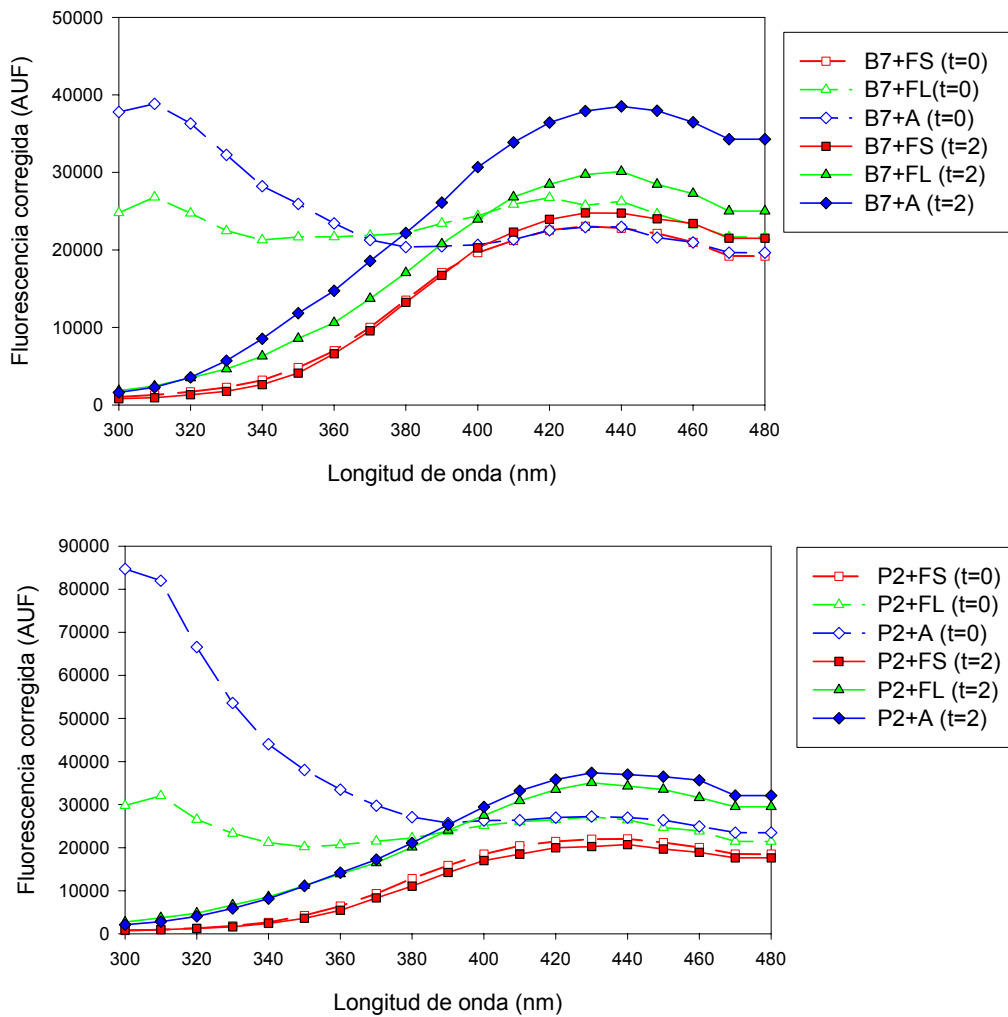


Figura III.3.1. Espectros de fluorescencia a pH 2 para los suelos B7 y P2 enmendados con FS, FL y A después de cero (t=0) y dos (t=2) meses de incubación.

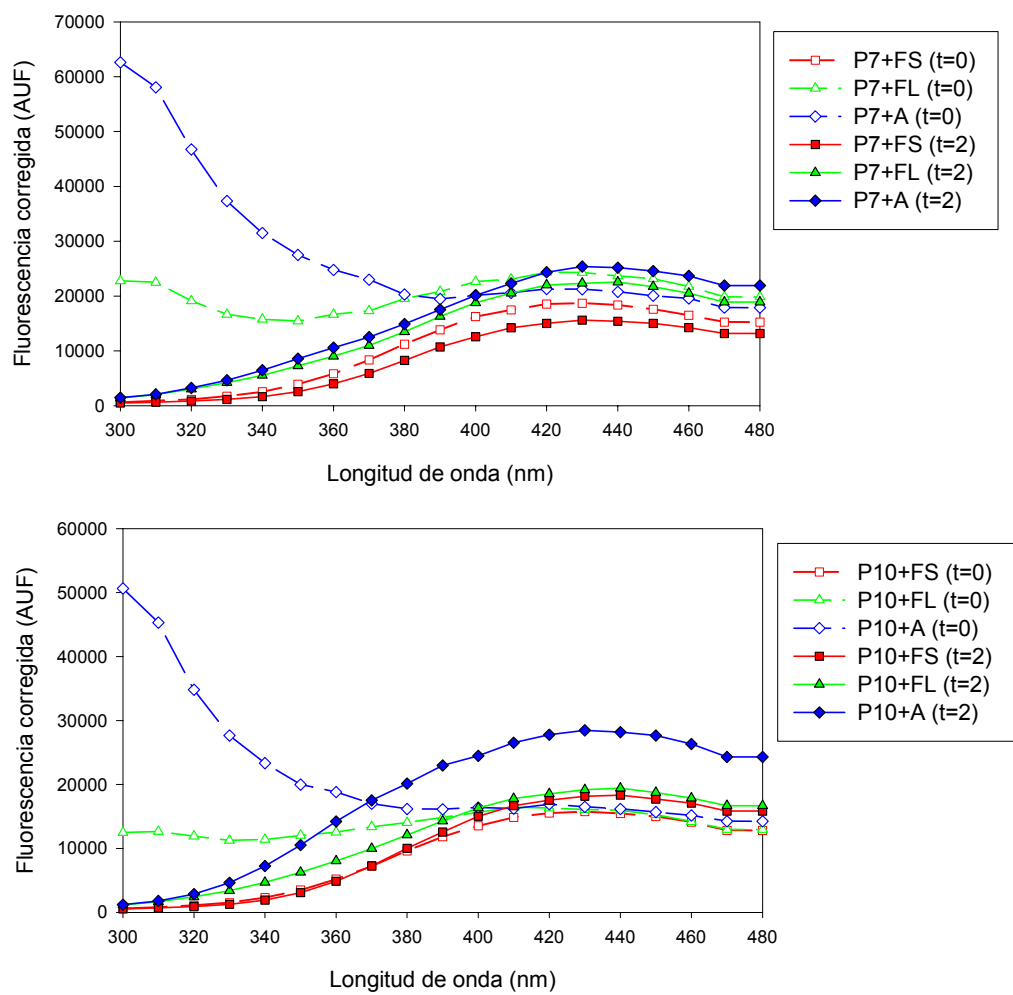


Figura III.3.2. Espectros de fluorescencia a pH2 para los suelos P7 y P10 enmendados con FS, FL y A después de cero (t=0) y dos (t=2) meses de incubación.



Tabla III.3.1. Cambio en carbono orgánico total (COT, %), carbono orgánico soluble (COS, mg C/l), índice de humificación (HIX) a pH 2 y pH de los suelos enmendados con el tiempo de incubación (t): t=0 (sin incubar) y t=2 (incubación durante 2 meses).

Suelo	pH		COT		COS		HIX	
	t= 0	t= 2	t= 0	t= 2	t= 0	t= 2	t= 0	t= 2
B7+FS	7.0	7.9	1.72 (± 0.01) <sup>a</sup>	1.21 (± 0.00)	96 (± 15) <sup>b</sup>	91 (± 10)	7.73 (± 0.63) <sup>b</sup>	10.17 (± 0.30)
B7+FL	4.9	8.0	1.96 (± 0.01)	1.19 (± 0.00)	1321 (± 162)	329 (±56)	0.75 (± 0.11)	5.01 (± 0.23)
B7+A	5.6	7.5	3.30 (± 0.01)	2.68 (± 0.00)	1349 (± 22)	401 (± 57)	0.53 (± 0.16)	5.12 (± 0.37)
P2+FS	8.9	8.5	1.83 (± 0.00)	1.77 (± 0.09)	73.8 (± 3.4)	88.0 (± 17)	8.41 (± 0.42)	9.79 (± 0.65)
P2+FL	6.5	7.9	1.70 (± 0.01)	0.97 (± 0.00)	1501 (± 75)	307 (±96)	0.85 (± 0.06)	4.87 (± 0.71)
P2+A	6.8	8.7	3.30 (± 0.00)	2.43 (± 0.00)	1654 (± 58)	467 (± 56)	0.34 (± 0.01)	4.82 (± 0.49)
P7+FS	7.4	8.3	1.76 (± 0.02)	1.72 (± 0.03)	73.4 (± 3.4)	58.0 (± 10)	7.61 (± 0.40)	9.72 (±0.60)
P7+FL	7.7	7.9	2.16 (± 0.03)	1.83 (± 0.01)	1199 (± 57)	220 (± 22)	0.98 (± 0.02)	4.51 (± 0.15)
P7+A	7.0	8.2	3.72 (± 0.00)	3.79 (± 0.00)	1343 (± 62)	515 (± 45)	0.37 (± 0.01)	4.60 (± 0.11)
P10+FS	8.6	8.6	1.33 (± 0.02)	1.14 (± 0.00)	68.3 (± 5.8)	76.0 (± 14)	7.76 (± 0.66)	10.57 (± 0.55)
P10+FL	8.0	8.1	1.65 (± 0.00)	1.31 (±0.00)	988 (± 77)	189 (± 8.0)	0.94 (± 0.09)	4.66 (± 0.05)
P10+A	7.8	8.5	3.23 (± 0.01)	3.24 (± 0.00)	1204 (± 86)	344 (± 20)	0.43 (± 0.08)	4.72 (± 0.05)

<sup>a</sup>- Desviación estándar de dos replicas; <sup>b</sup>- Desviación estándar de tres replicas.

Con excepción del suelo B7+FS, donde disminuye significativamente con el tiempo de residencia en el suelo, el COT de los suelos enmendados con FS no se ve significativamente afectado con la incubación. El COS de los suelos enmendados con FS tampoco se ve significativamente afectado por el tiempo de incubación (Tabla III.3.1), y los espectros de fluorescencia a pH2 son también muy parecidos (Fig. III.3.1 y III.3.2). Consecuentemente, los valores de HIX no se ven muy afectados, experimentando un pequeño aumento con el tiempo de residencia (Tabla III.3.1) que es más significativo en los suelos enmendados de B7 y P10.

Por el contrario, en el caso de los suelos enmendados con FL y A, se observa una disminución significativa de COT en todos los suelos enmendados con FL y en los suelos más arenosos (B7 y P2) enmendados con A. El COS desciende drásticamente en todos los suelos después de dos meses de incubación, y los espectros de fluorescencia de los suelos enmendados con FL y A, después de incubados, presentan, a diferencia de lo que ocurría con FS, características distintas a las obtenidas para el tiempo 0 (Fig. III.3.1 y III.3.2). El pico observado en la región de los 300 nm, de muy elevada intensidad para los suelos enmendados con A, desaparece en los suelos enmendados con FL y A después de dos meses de incubación. Esta alteración del espectro de fluorescencia de los suelos enmendados con FL y A, muestra que la MOS existente en estos suelos sufre un cambio con el tiempo de incubación, el cual implica una reducción en la fracción más pequeña y polar (menos humificada) de la MOS, aumentando por tanto la proporción de material más humificado. Esto resulta en un gran aumento del HIX de la MOS con la incubación (Tabla III.3.1).

Tres procesos pueden ser responsables de la gran disminución en MOS con el tiempo de incubación: (i) degradación microbiana de COS altamente polar (mineralización), (ii) aumento de la adsorción de COS con el tiempo de residencia de las enmiendas orgánicas en el suelo y/o (iii) polimerización (humificación) del COS dando origen a moléculas más complicadas que fluorescen a longitudes de onda mayores. Si (i) fuese la única causa de la elevada disminución de COS en los suelos enmendados con FL y

A con el tiempo de residencia en el suelo, un decrecimiento semejante se debería observar en el COT de los suelos incubados. Teniendo en cuenta que la reducción del COS (mg/l) entre 70-80% corresponde a un descenso de COT de 0.2-0.3%, la Tabla III.3.1 muestra que el decrecimiento de COT con el tiempo de incubación para B7+FL (0.77%) y B7+A (0.62%) y para el suelo P2+FL (0.73%) y P2+A (0.86%) es mayor que el descenso de COS para B7 (0.20 y 0.19 %, respectivamente para el suelo enmendado con FL y A ) y para P2 (0.24 y 0.23 %, respectivamente para el suelo enmendado con FL y A). Estos resultados sugieren que la mineralización de COS en la solución del suelo es seguida por la desorción de moléculas de C orgánico adsorbido hacia la solución del suelo, donde tiene lugar una posterior mineralización. En el caso de los suelos P7 y P10 enmendados con FL, la reducción de COT es similar a la disminución de COS ( $\approx 0.3$  %) lo que puede ser atribuido a la mineralización de la fracción polar de COS, como se ve refrendado en el espectro de fluorescencia de la Fig. III.3.2. Por el contrario, el COT de los suelos P7 y P10 enmendados con la enmienda sólida A, de alto contenido en MOS, permaneció constante después de la incubación, a pesar del gran descenso de COS. Estos resultados sugieren que el aumento de la adsorción de COS con el tiempo de residencia, puede en algunos casos, ser también responsable de la disminución de COS. Probablemente, el mayor tiempo necesario para que el carbono orgánico de la enmienda sólida A pase a la solución del suelo durante el periodo de incubación, comparado con la enmienda líquida FL, explique este diferente comportamiento de A respecto de FL, ambos con un alto contenido en COS. El COS de A estaría protegido de la degradación microbiana, permitiendo un aumento de la adsorción con el tiempo.

### **III.3.2. EFECTOS EN LA ADSORCIÓN DE METALAXIL**

Las isotermas de adsorción de metalaxil en los suelos B7, P2, P7 y P10 sin enmendar y enmendados, sin incubar ( $t=0$ ) e incubados durante dos meses ( $t=2$ ) vienen

representadas en las Figuras III.3.3 y III.3.4, y los coeficientes de adsorción después de ajustarse a la ecuación de Freundlich en la Tabla III.3.2.

Para los suelos enmendados con FS, después de 2 meses de incubación, se observa que la adsorción de metalaxil a bajas concentraciones aumenta significativamente en los suelos B7, P2 y P7, especialmente en el suelo B7. En estos suelos no se observan alteraciones significativas a concentraciones mayores. Por el contrario, en el suelo P10 se observa tanto a bajas como a altas concentraciones un aumento en la adsorción. Por la Tabla III.3.1 se puede ver que los valores de COT, para  $t=0$  y  $t=2$ , para el suelo B7 disminuyen en 0.5 % mientras que para los suelos P2 y P7 no hay alteración significativa y, en el caso de P10, hay una pequeña disminución (0.2 %). Los valores de COS no sufren alteración significativa para los suelos B7 y P2, disminuye para P7 y aumenta para P10. El hecho de haber una disminución de COT sin alteración del COS en el suelo B7 sugiere desorción de MOS de potenciales sitios de adsorción para metalaxil ocupados por el carbono orgánico adsorbido, dando lugar a un aumento en la adsorción de metalaxil, a bajas concentraciones, en comparación con el suelo recién enmendado. En el caso del suelo P7, el COT no varía y el COS baja ligeramente al final de 2 meses lo que explicaría el pequeño aumento a bajas concentraciones y la no alteración a altas concentraciones. Para el suelo P10, con el tiempo de incubación hay una disminución significativa del COT. Como vimos anteriormente, este suelo P10 tiene una alta superficie mineral de gran capacidad de adsorción de compuestos polares como el metalaxil. Esta reducción en COT daría lugar a una "liberación" de superficie mineral favoreciendo la adsorción de metalaxil. Como vimos en la sección III.1.1.1.2, el tratamiento de este suelo con  $H_2O_2$  para la eliminación del carbono orgánico de la fracción arcilla aumentó la adsorción de metalaxil, lo que corrobora la importancia de las superficies minerales en la adsorción de metalaxil.

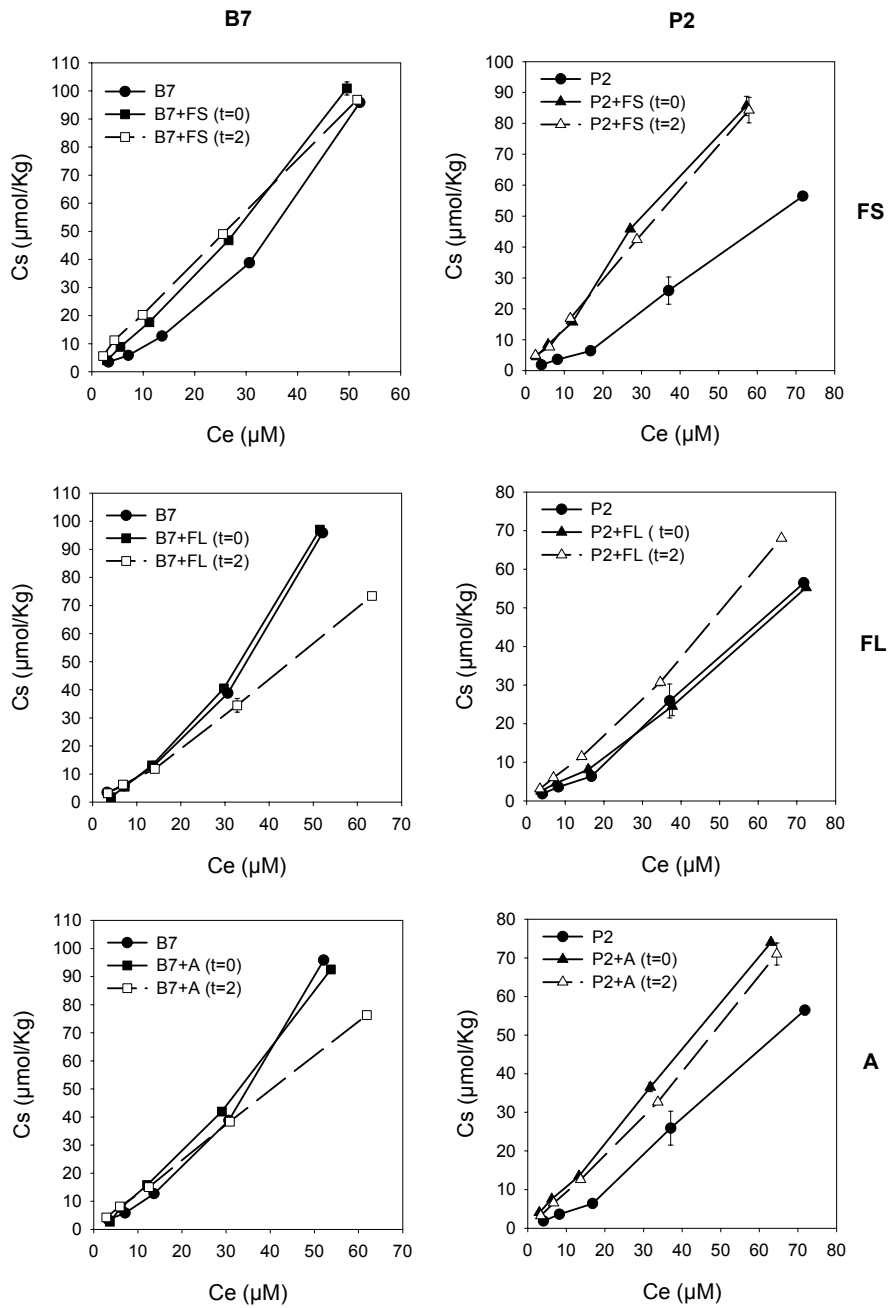


Figura III.3.3. Isotermas de adsorción de metalaxil en los suelos B7 y P2 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero ( $t=0$ ) y 2 meses ( $t=2$ ).

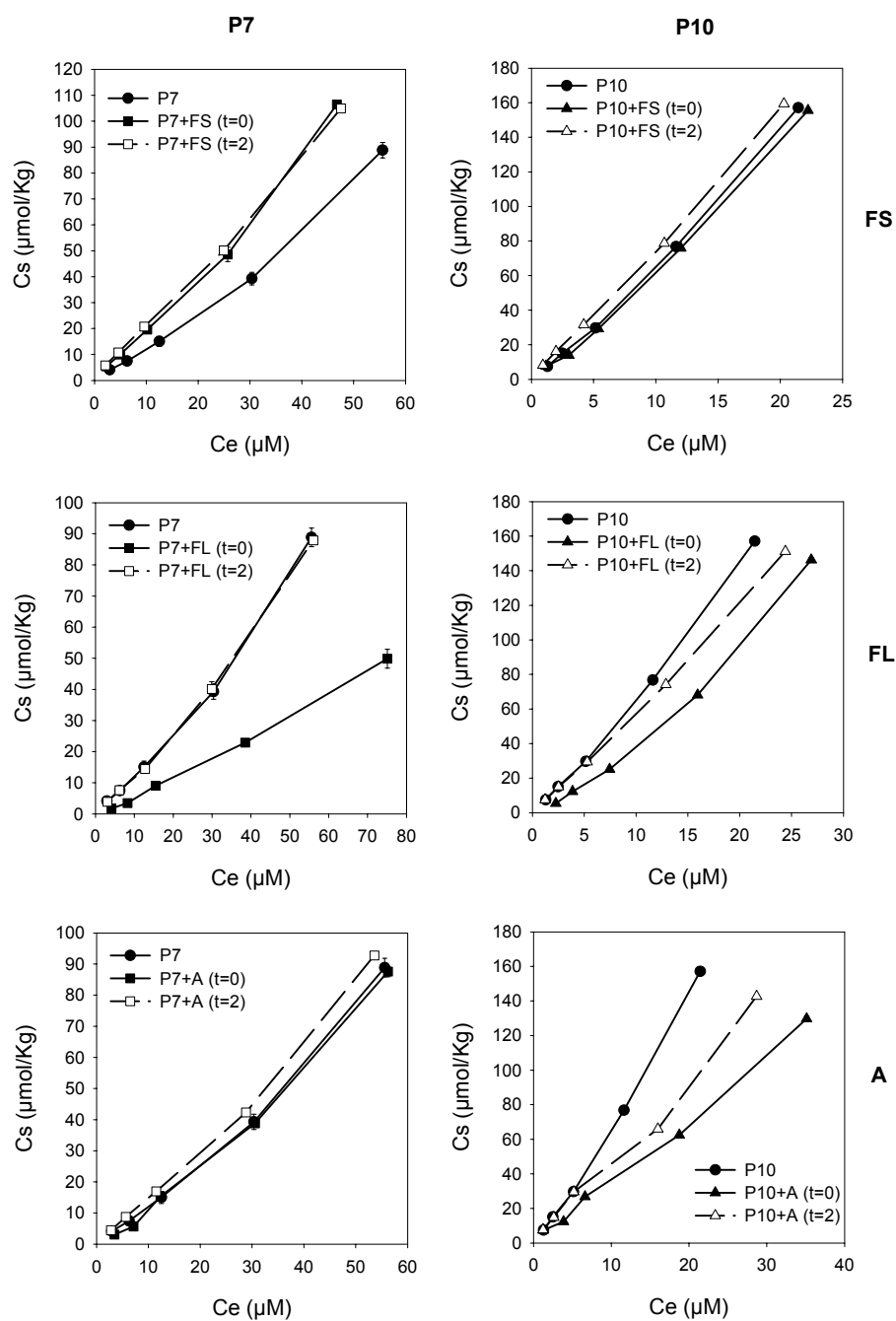


Figura III.3.4. Isothermas de adsorción de metalaxil en los suelos P7 y P10 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero (t=0) y 2 meses (t=2).

Tabla III.3.2. Coeficientes de adsorción de metalaxil en suelos (B7, P2, P7 y P10) sin enmendar y enmendados no incubados (t=0) e incubados (t=2),  $C_s(30)$  y coeficiente de determinación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich.

Suelo	no incubado (t=0)				incubado (t=2)			
	$K_f$	$n_f$	$r^2$	$C_s(30)$	$K_f$	$n_f$	$r^2$	$C_s(30)$
B7	0.64 (0.47 - 0.87)	1.22 (± 0.11)	0.98	40.6	--	--	--	--
B7+FS	1.21 (1.14 - 1.28)	1.13 (± 0.02)	1.00	56.5	2.78 (2.62 - 2.95)	0.89 (± 0.02)	1.00	57.4
B7+FL	0.21 (0.18 - 0.26)	1.56 (± 0.06)	1.00	42.3	0.77 (0.68 - 0.87)	1.08 (± 0.04)	1.00	30.3
B7+A	1.52 (1.45 - 1.59)	1.02 (± 0.02)	1.00	48.8	1.51 (1.41 - 1.61)	0.94 (± 0.02)	1.00	36.9
P2	0.26 (0.22 - 0.32)	1.25 (± 0.08)	0.99	18.2	--	--	--	--
P2+FS	1.61 (1.38 - 1.87)	0.97 (± 0.06)	0.99	43.6	1.73 (1.43 - 2.1)	0.94 (± 0.08)	0.98	42.3
P2+FL	0.30 (0.24 - 0.38)	1.16 (± 0.07)	0.99	15.5	0.80 (0.72 - 0.89)	1.04 (± 0.04)	1.00	27.5
P2+A	1.12 (0.95 - 1.44)	1.02 (± 0.08)	0.98	36.0	0.88 (0.82 - 0.94)	1.04 (± 0.02)	1.00	30.2
P7	1.31 (1.20 - 1.42)	0.99 (± 0.03)	1.00	38.0	--	--	--	--
P7+FS	2.22 (1.96 - 2.52)	0.98 (± 0.05)	0.99	62.2	2.76 (2.52 - 3.02)	0.92 (± 0.03)	0.99	63.1
P7+FL	0.33 (0.29 - 0.37)	1.17 (± 0.04)	1.00	17.6	1.08 (0.95 - 1.22)	1.07 (± 0.04)	0.99	41.1
P7+A	1.32 (1.05 - 1.65)	0.99 (± 0.08)	0.98	37.0	1.51 (1.38 - 1.65)	1.01 (± 0.03)	1.00	46.9
P10	5.48 (5.21 - 5.75)	1.08 (± 0.03)	1.00	215.8	--	--	--	--
P10+FS	5.42 (4.64 - 6.32)	1.05 (± 0.08)	0.98	192.7	8.50 (8.14 - 8.87)	0.95 (± 0.02)	1.00	215.1
P10+FL	1.94 (1.80 - 2.09)	1.30 (± 0.03)	1.00	161.5	5.97 (5.70 - 6.24)	1.00 (± 0.02)	1.00	179.1
P10+A	4.98 (4.10 - 6.04)	0.88 (± 0.08)	0.97	99.3	6.30 (5.81 - 6.92)	0.90 (± 0.09)	0.99	134.5

La adsorción de metalaxil en el suelo B7+FL aumentó con el tiempo de incubación a bajas concentraciones siendo la adsorción a altas concentraciones menor que en el suelo recién enmendado y que el suelo original. En los restantes suelos enmendados con FL, la adsorción aumentó con el tiempo de incubación ( $t=2$ ) y una vez más, el aumento más significativo fue observado en el suelo arcilloso P10, a pesar de que la adsorción sigue siendo menor (a altas concentraciones) que en el suelo original. Todos los suelos tienen una mayor disminución en el COT que en el COS, especialmente B7 y P2 (0.77 y 0.73% reducción en COT para B7+FL y P2+FL, respectivamente frente a 0.22 y 0.24% en COS para B7+FL y P2+FL respectivamente), lo que indica que después de la mineralización de COS en la solución del suelo tiene lugar un proceso de desorción del carbono orgánico adsorbido que, posteriormente, sufre mineralización, haciendo que el COS disminuya cerca del 75 y 80 % en comparación con el COS presente en el suelo B7+FL y P2+FL, respectivamente, sin incubar. Este COS tiene un mayor índice de humificación, como se muestra en la Tabla III.3.1, y el máximo del espectro desplazado a longitudes de onda mayores de 400 nm. En consecuencia, esta materia orgánica soluble es más estable a la mineralización y debe tener una menor tendencia a adsorberse a la superficie mineral, disminuyendo la competencia con metalaxil, lo cual explicaría el aumento en la adsorción en la mayoría de los suelos.

Para los suelos enmendados con A, se observa que la adsorción no se ve afectada a bajas concentraciones y disminuye a altas concentraciones con el tiempo de incubación para los suelos B7 y P2, mientras que aumenta en los suelos más arcillosos, P7 y P10 tanto a altas como a bajas concentraciones. En los suelos menos arcillosos, al igual que ocurrió con FL, la reducción del COT (B7=0.63 y P2=0.86 %) es mayor que del COS (B7=0.19 y P2=0.23), lo que indica desorción del carbono orgánico adsorbido. Para P7 y P10 no hay alteración de COT con el tiempo de incubación, pero el COS disminuye bastante (P7=80 % y P10=70 %), lo cual sugiere un aumento en la adsorción del COS con el tiempo de residencia en el suelo. Este aumento de adsorción del COS favorece la adsorción de metalaxil, sugiriendo que la MOS de A al contrario de lo que ocurría con la MOS de FL en los suelos recién



enmendados, contribuye a generar nuevos sitios de adsorción más que ocupar "potenciales" sitios de adsorción de metalaxil. El aumento del HIX observado en los suelos enmendados con el tiempo de incubación indica que esta MOS cambia con el tiempo haciéndose más estable.

### **III.3.3. EFECTOS EN LA ADSORCIÓN DE TRICICLAZOL**

Las isotermas de adsorción de triciclazol en los suelos B7, P2, P7 y P10 sin enmendar, enmendados (t=0) y enmendados e incubados (t=2) vienen representadas en las Figuras III.3.5 y III.3.6, y los coeficientes de adsorción después de ajustarse a la ecuación de Freundlich en la Tabla III.3.3.

La adsorción de triciclazol aumenta en general con el tiempo de incubación (t=2) para los cuatro suelos enmendados con FS (Fig. III.3.5 y 6, Tabla III.3.3), a pesar de no haber alteraciones significativas en COT y COS después de 2 meses de incubación en los suelos P2 y P7 y del decrecimiento del COT observado en los suelos B7 y P10 enmendados con FS (Tabla III.3.1). Estos cambios pueden ser atribuidos a alteraciones en la calidad de la MO, aumentando la capacidad de adsorción para las moléculas orgánicas. Como se ve en la Tabla III.3.1, hay un aumento significativo del HIX con el tiempo de incubación del COS de B7 y P10+FS, indicando que, a pesar de la disminución en el COT, esta materia orgánica será más humificada y tendrá mayor capacidad de adsorción para el triciclazol.

Los cambios en la adsorción de triciclazol con el tiempo de residencia en el suelo de las enmiendas FL y A, de alto contenido de COS, difieren grandemente de los observados para metalaxil. Cuando los suelos enmendados con FL fueron incubados

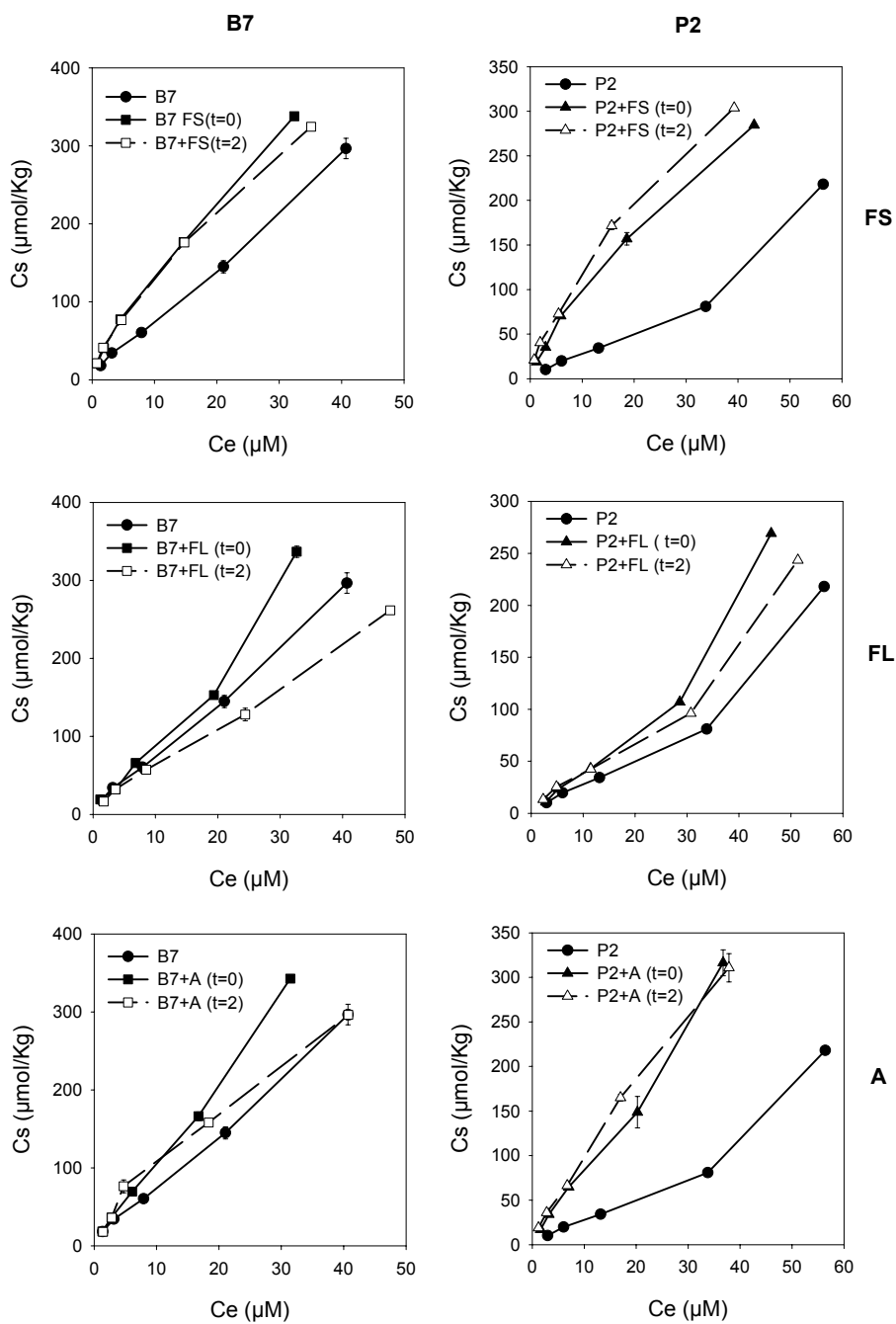


Figura III.3.5. Isothermas de adsorción de tricicazol en los suelos B7 y P2 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero (t=0) y 2 meses (t=2).

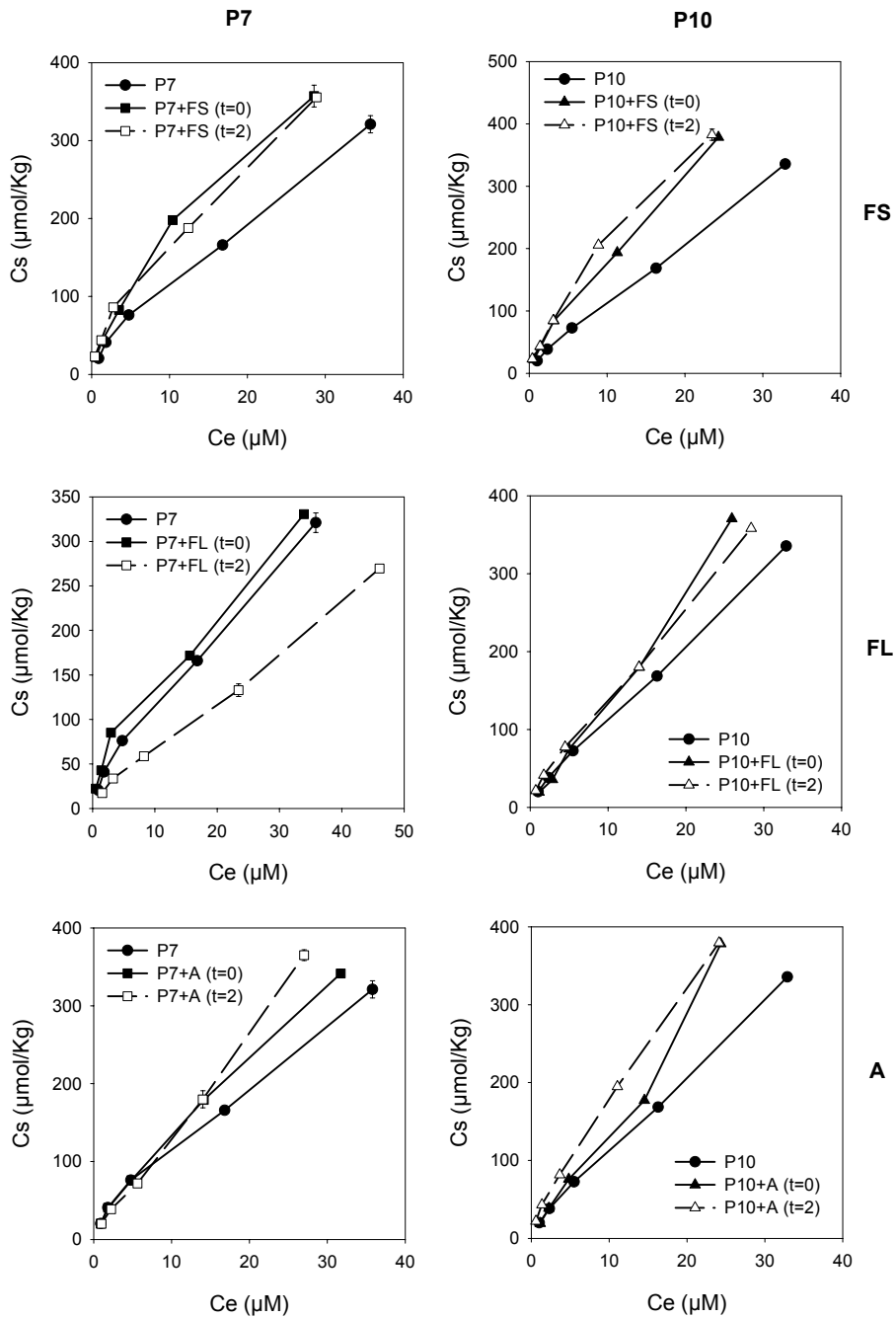


Figura III.3.6. Isothermas de adsorción de triciclazol en los suelos P7 y P10 sin enmendar y enmendados con FS, FL y A al tiempo cero (t=0) y 2 meses (t=2).

Tabla III.3.3. Coeficientes de adsorción de triclazol en suelos (B7, P2, P7 y P10) sin enmendar y enmendados no incubados (t=0) y incubados (t=2),  $C_s(30)$  y coeficiente de determinación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich.

Suelo	no incubado (t=0)				incubado (t=2)			
	$K_f$	$n_f$	$r^2$	$C_s(30)$	$K_f$	$n_f$	$r^2$	$C_s(30)$
B7	13.3 (12.0 - 14.8)	0.80 (± 0.04)	0.99	202	--	--	--	--
B7+FS	24.6 (24.1 - 25.2)	0.75 (± 0.02)	1.00	315	26.2 (25.6 - 26.9)	0.71 (± 0.01)	1.00	294
B7+FL	13.8 (11.1 - 17.0)	0.85 (± 0.09)	0.97	248	10.9 (10.0 - 11.8)	0.80 (± 0.03)	0.99	165
B7+A	14.2 (13.4 - 15.0)	0.90 (± 0.03)	1.00	303	16.1 (13.6 - 19.2)	0.80 (± 0.08)	0.97	245
P2	3.2 (2.4 - 4.2)	0.98 (± 0.09)	0.97	90	--	--	--	--
P2+FS	16.2 (15.3 - 17.2)	0.77 (± 0.03)	1.00	222	24.9 (23.8 - 26.0)	0.68 (± 0.02)	1.00	252
P2+FL	3.3 (2.7 - 4.0)	1.12 (± 0.07)	0.99	149	5.94 (4.68 - 7.55)	0.88 (± 0.09)	0.97	118
P2+A	11.3 (10.3-12.3)	0.90 (± 0.49)	0.99	241	15.5 (14.6 - 16.5)	0.82 (± 0.03)	1.00	252
P7	24.0 (22.4-25.8)	0.72 (± 0.03)	0.99	278	--	--	--	--
P7+FS	34.3 (33.1 - 35.5)	0.71 (± 0.02)	1.00	354	40.4 (38.5 - 42.4)	0.64 (± 0.02)	1.00	356
P7+FL	35.7 (32.6 - 39.1)	0.62 (± 0.04)	0.99	294	12.3 (11.3 - 13.5)	0.78 (± 0.02)	1.00	175
P7+A	23.0 (22.1 - 24.0)	0.78 (± 0.02)	1.00	327	19.1 (17.4 - 21.0)	0.86 (± 0.05)	0.99	356
P10	19.3 (18.4 - 20.2)	0.80 (± 0.02)	1.00	293	--	--	--	--
P10+FS	32.5 (31.3 - 33.7)	0.76 (± 0.02)	1.00	431	39.8 (36.9 - 42.8)	0.71 (± 0.04)	0.99	445
P10+FL	15.4 (13.8 - 17.1)	0.95 (± 0.5)	0.99	390	26.5 (25.2 - 27.9)	0.75 (± 0.03)	1.00	340
P10+A	17.2 (15.7 - 18.9)	0.93 (± 0.05)	0.99	407	32.5 (31.4 - 33.5)	0.76 (± 0.2)	1.00	430

durante 2 meses, la adsorción bajó en los suelos B7 y P7, siendo incluso menor que la del suelo sin enmendar. Esto puede deberse a la reducción del COT con el tiempo de incubación, disminuyendo de esta forma las interacciones hidrofóbicas entre el triciclazol y la MO adsorbida cuando ésta se desorbe hacia la disolución del suelo. Por el contrario, en el caso de metalaxil es más importante el aumento de la superficie mineral disponible para la adsorción que la reducción de superficie orgánica. En los suelos P2+FL y P10+FL hay un aumento a pequeñas concentraciones y una disminución a mayores concentraciones de triciclazol. El aumento observado en el suelo P2+FL, de muy baja capacidad de adsorción se debe al cambio de la MO, que al ser más humificada, favorece la adsorción de triciclazol a menores concentraciones, mientras que, a mayores concentraciones, la adsorción se ve afectada negativamente por el decrecimiento del COT frente al COS. El aumento en la adsorción de triciclazol en el suelo P10+FL una vez más revela la alta capacidad de adsorción de la superficie mineral del suelo P10 y la importancia de la "calidad" de la superficie del suelo en la adsorción, lo cual en este suelo parece compensar el decrecimiento de MO al menos a bajas concentraciones. Como vimos en la sección III.2.5.1.2 la capacidad de adsorción de triciclazol se correlaciona muy significativamente con la cantidad de arcilla en los suelos enmendados, mientras que a altas concentraciones depende igualmente de la cantidad de arcilla y MO.

La adsorción de triciclazol aumenta ligeramente en P2+A incubado ( $t=2$ ), al contrario de lo sucede con metalaxil, y aumenta en el suelo B7 (a bajas concentraciones), P7 (a altas concentraciones) y P10 (Tabla III.3.3). Como se vio anteriormente, el COT permanece inalterado en los suelos más arcillosos P7 y P10 mientras que el COS disminuye con el envejecimiento de A en los suelos, lo que puede ser atribuido al aumento en la adsorción de COS del A con el tiempo de incubación. En el caso de triciclazol que es menos polar, el aumento de adsorción de COS en vez de reducir la capacidad de adsorción, da lugar a un aumento en la adsorción. Las moléculas de COS "cubren" la superficie mineral produciendo un aumento de superficies hidrofóbicas que posteriormente adsorben triciclazol. Para los suelos B7 y P2 a pesar

de haber un decrecimiento del COT, que es más acentuado para B7+A, la mayor humificación de la MO da lugar a un aumento en la adsorción de triciclazol.

## ***IV. Discusión General***

---





El comportamiento de los plaguicidas en los suelos depende de las características del plaguicida en sí y de las propiedades de los suelos. En los estudios con los suelos sin enmendar se ha comprobado que los fungicidas metalaxil y triciclazol y el herbicida triasulfurón tienen comportamientos diferentes en lo que se refiere a procesos de adsorción–desorción, disipación y movilidad, que se ponen claramente de manifiesto al comparar las curvas de elución relativas y acumulativas para un mismo suelo, como se muestran en las Fig. IV.1 y IV.2 para los suelos P2 y P7, respectivamente. La lixiviación se ve afectada tanto por los procesos de adsorción–desorción como por la disipación. En estas figuras se observa claramente la mayor lixiviación de triasulfurón, seguido de metalaxil y por último de triciclazol.

El triasulfurón es un ácido débil con pKa igual a 4.64 lo que hace que su adsorción dependa del pH de los suelos. Teniendo en cuenta que el pH de los suelos estudiados varía de 7.0 a 8.2, la forma molecular mayoritariamente presente es la aniónica, originando una adsorción muy baja y muy reversible en la mayoría de los suelos estudiados. Como consecuencia, observamos una muy elevada movilidad en las columnas empaquetadas de suelo con los máximos de elución a volúmenes de poros cerca de 1.5, indicando poca relevancia de los procesos de adsorción–desorción. Por el contrario, para metalaxil y triciclazol estos procesos son bastante importantes. El menor porcentaje de triasulfurón en los lixiviados de los suelos se debe a su menor persistencia en comparación con metalaxil y triciclazol como han puesto de manifiesto los estudios de disipación. Por otra parte, la vida media es menor en los suelos más ácidos debido a la mayor hidrólisis de esta sulfonilurea a pH más bajos.

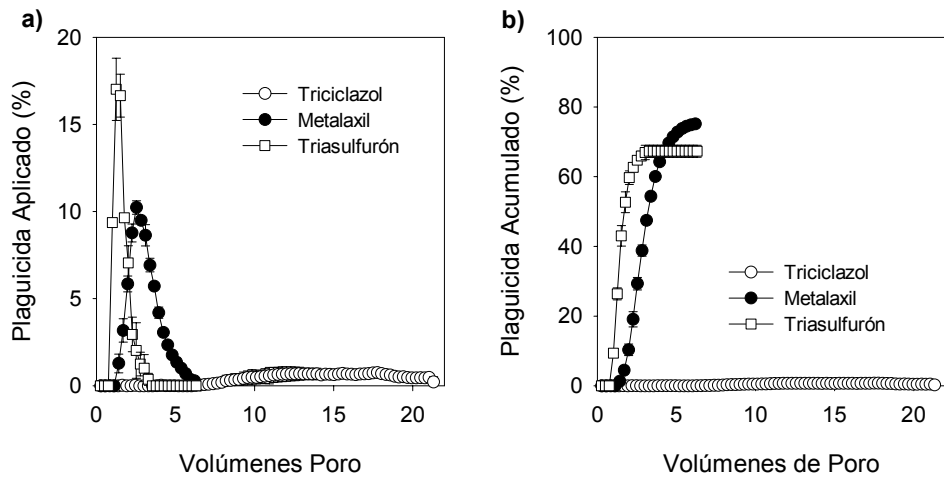


Figura IV.1. Curvas de elución relativas (a) y acumulativas (b) de triclazol, metalaxil y triasulfurón en el suelo P2.

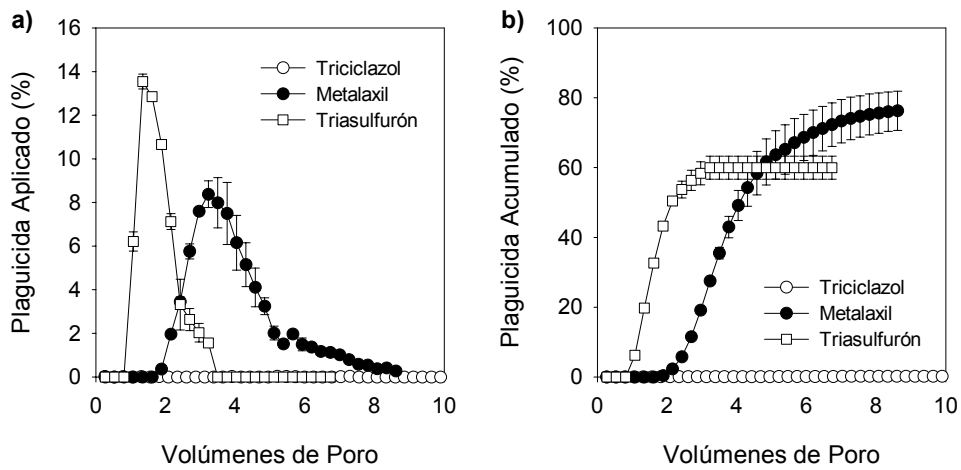


Figura IV.2. Curvas de elución relativas (a) y acumulativas (b) de triclazol, metalaxil y triasulfurón en el suelo P7.

El triciclazol y el metalaxil son compuestos no iónicos, siendo el primero más hidrofóbico y el segundo más polar. En los estudios de adsorción, las diferencias en las características químicas de estos compuestos se traducen en el tipo de isothermas que presentan. Triciclazol presenta en general isothermas de tipo L, con una capacidad de adsorción mucho mayor que triasulfurón mientras que metalaxil presenta, en general, un tipo de isothermas C o S, con una capacidad de adsorción moderada. Una excepción a este comportamiento es el caso del suelo arcilloso P10, al que el metalaxil se adsorbe muy fuertemente. Para ambos fungicidas, la adsorción depende de la fracción arcilla tanto a altas como a bajas concentraciones, pero a bajas concentraciones, la fase orgánica es igualmente importante para triciclazol mientras que para metalaxil, la fase orgánica parece también influir en la adsorción pero sólo cuando no consideramos el suelo P10. Estudios de adsorción de metalaxil con la fracción arcilla de los suelos P7 y P10, antes y después de ser eliminada parcialmente la MO, ponen de manifiesto la preferencia de metalaxil por la superficie mineral y la importancia de la calidad de ésta. Al contrario de lo que aparece indicado en la literatura, en nuestro estudio la cantidad de arcilla es más importante en la adsorción de triciclazol que la MO, debido a su bajo contenido en la mayoría de los suelos estudiados y al alto contenido en arcilla de los mismos.

Los estudios de desorción muestran que la adsorción es más irreversible para triciclazol que para metalaxil, manifestándose todas estas diferencias en una menor persistencia y mayor movilidad en el suelo para metalaxil que para triciclazol (Fig. IV.1 y IV.2). En los estudios con columnas empacetas de suelos, los máximos de lixiviación de metalaxil están inversamente relacionados con la capacidad de adsorción, y en el suelo más arcilloso (P7) se observa una ligera asimetría de la curva de elución relativa indicando que en este suelo predominan los procesos de difusión del fungicida a través de los poros de menor tamaño (Fig. IV.1). Para

triciclazol, sólo el suelo P2 (más arenoso) lixivió, en muy pequeñas cantidades, a volúmenes de poros muy superiores (6.3) que para metalaxil (1.3) (Fig. IV.2). La movilidad de triciclazol en los suelos también está inversamente relacionada con la capacidad de adsorción, corroborando la fuerte influencia de los procesos de adsorción-desorción en la movilidad de triciclazol en los suelos sin enmendar. La menor recuperación de triciclazol en los estudios de movilidad se debe a la formación de residuos recalcitrantes con el tiempo de residencia en el suelo, fenómeno de mayor relevancia que en el caso de metalaxil (Cox *et al.*, 2003), además de a la disipación del fungicida. La retención en poros de pequeño tamaño, más abundantes en el suelo P7 que en el suelo P2 (Tabla III.2.7) también debe influir en la mayor permanencia en los suelos arcillosos, y por lo tanto en la ausencia de lixiviación de triciclazol en este suelo.

La adición de enmiendas orgánicas y/o residuos orgánicos a suelos de bajo contenido en MO es una práctica común en los suelos de Andalucía y Bajo Alentejo, ya que en estos suelos hay un predominio de los procesos de mineralización frente a los de humificación y, consecuentemente, los niveles de materia orgánica son en general bajos. Además de mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo, suponen en el caso de los residuos, una vía "ecológica" de eliminación de los mismos. Sin embargo, esta actividad puede afectar al comportamiento de los plaguicidas en el suelo. Los resultados obtenidos en los estudios de adsorción-desorción, disipación y movilidad en suelos enmendados con FS, FL y A muestran que la adición de estas enmiendas afecta al comportamiento de los pesticidas estudiados de forma distinta debido a las diferentes características de los mismos, de las enmiendas y de los suelos a los que se les aplicó la enmienda.

Además de poseer un diferente contenido en materia orgánica, la caracterización de la MOS de las enmiendas FS, FL y del residuo A por espectroscopía de fluorescencia y FT-IR, mostró la existencia de diferencias cualitativas entre éstas. La MOS de FS (MOS-FS) está constituida por material orgánico de elevado peso molecular y aromático, con un índice de humificación muy elevado. Además, los espectros de IR-FT ponen de manifiesto una abundancia de grupos  $\text{COO}^-$  en la MOS-FS en comparación con las de FL y A, lo que explica su alto pH en comparación con FL y A. La MOS de FL y A, esta última de muy elevado contenido en C orgánico soluble, está constituida por moléculas polares de bajo PM, y los espectros de IR-FT muestran una gran cantidad de grupos carboxilos (COOH). El coeficiente de humificación (HIX), por tanto, para MOS-FL (0.70) y MOS-A (0.44) es bastante inferior al obtenido para MOS-FS (12.3). Por el contrario, la MOS de los suelos presentó espectros de fluorescencia muy similares entre sí y con las mismas características espectroscópicas que las observadas para la MOS-FS.

Cuando los suelos son enmendados con FS, FL y A, los espectros de fluorescencia de la MOS, tienen características espectroscópicas muy similares a las de la enmienda correspondiente, si bien existen diferencias cuantitativas: la MOS de todos los suelos enmendados presenta un valor menor de COS que el de la respectiva enmienda, indicando que hay adsorción de parte de la MOS a los suelos, siendo esta adsorción mayor en el caso de los suelos más arcillosos. Los resultados de los estudios de fluorescencia han revelado que es la fracción más pequeña y polar la que se adsorbe en mayor medida, sobre todo al suelo P10, de alto contenido en arcilla y alta capacidad de adsorción de compuestos polares. Los estudios de adsorción MOS de FL y A indican una preferencia por la superficie mineral, mientras que la MOS-FS que se adsorbe es la fracción más aromática. Las isotermas de adsorción de MOS-FS a los suelos seleccionados mostraron que

no hay un único mecanismo de adsorción y que no hay relación directa entre la adsorción y el contenido en MO de los suelos.

La presencia de materia orgánica no soluble así como la soluble de las enmiendas no sólo afecta a la retención de plaguicidas por las superficies del suelo, sino que también se ha visto que alteran la estructura del suelo. Esto se ve reflejado en los estudios de porosidad. El suelo P7, de alto contenido en arcilla, posee mayor cantidad de microporos (0-0.10  $\mu\text{m}$ ) que el suelo P2, de alto contenido en arena, mientras que el P2 tienen mayor cantidad de macroporos (10-100  $\mu\text{m}$ ). Las diferencias encontradas tanto en los suelos como en las enmiendas ponen de manifiesto la gran complejidad de las interacciones enmienda-suelo y su efecto en la porosidad. La adición de A a estos dos suelos provoca un aumento de volúmenes de poro debido al incremento de macroporos (10-100  $\mu\text{m}$ ). Por el contrario, en el suelo arenoso tanto la enmienda sólida (FS), como la líquida (FL) reducen la porosidad bloqueando los poros de mayor tamaño. Estas mismas enmiendas, y especialmente la líquida (FL) aumenta el VP de mayor tamaño en el caso del suelo arcilloso, en este caso debido a la generación de nuevos agregados con mayor porosidad.

El efecto de la adición de enmiendas orgánicas a los suelos en la adsorción de triasulfurón, metalaxil y triciclazol pone de manifiesto la heterogeneidad de la materia orgánica exógena tanto en los que respecta a asociación al suelo como a su diferente efecto en compuestos orgánicos con propiedades físicas y químicas diferentes. La adsorción de triasulfurón sufre un aumento substancial en todos los suelos enmendados con A, no habiendo, en general, diferencias significativas en la adsorción para los suelos enmendados con FS y FL. Este comportamiento parece estar asociado a la cantidad de MO de estos suelos, que es mayor en el caso de los

suelos enmendados con A, y a la disminución del pH respecto al suelo original, ambos factores determinantes de la adsorción de triasulfurón.

La materia orgánica de FS, de menor componente soluble y mayor índice de humificación, tiene una mayor capacidad de adsorción de metalaxil. Por el contrario, la elevada cantidad de MOS de FL y A, de bajo índice de humificación y la alta afinidad por las superficies minerales del suelo da lugar a una reducción de éstas, lo que conlleva a una reducción de sitios disponibles para la adsorción de metalaxil. En el caso del triciclazol, también hay un aumento de la adsorción en suelos enmendados con FS pero, al igual que en los suelos enmendados con FL y A, a altas concentraciones triciclazol. En el caso de metalaxil, la adsorción en los suelos enmendados (sin incluir los suelos P10 enmendados) depende esencialmente de la cantidad de arcilla y de componentes de ésta (ilita y montmorillonita); para el triciclazol la adsorción depende de la cantidad arcilla a bajas concentraciones, mientras que a concentraciones más elevadas las superficies orgánicas adquieren mayor relevancia. En general, la desorción es más irreversible en suelos enmendados para ambos pesticidas, ya que en ambos casos la desorción está inversamente relacionada con la capacidad de adsorción.

El comportamiento en lo que se refiere a adsorción-desorción de metalaxil en los suelos enmendados con P10, con elevada capacidad de adsorción para este fungicida, se distingue del de los demás suelos enmendados. Esto es debido a la gran superficie mineral que posee este suelo de marisma en que la ilita, componente mayoritario de su fracción arcilla, está altamente alterada. La capacidad de adsorción de la superficie mineral del P10 es tan elevada que el incremento en MO tras la enmienda con FS apenas tiene efecto. En el caso de los suelos enmendados con FL y A, de alto contenido en MOS y de mayor grado de

interacción con el suelo, la superficie mineral disponible para la adsorción se ve altamente reducida afectando por tanto a la adsorción.

La adición de enmiendas orgánicas al suelo se ha visto que también afecta a la persistencia de los plaguicidas. El incremento en la adsorción de los dos fungicidas y su mayor irreversibilidad en los suelos enmendados con FS y A se refleja, en general, en una mayor persistencia de los fungicidas en los suelos enmendados. El tiempo de vida media de los fungicidas se ve especialmente incrementado tras la enmienda con A, lo cual puede sugerir un cierto efecto tóxico de este residuo sobre los microorganismos del suelo responsables de la degradación de estos fungicidas.

En lo que respecta a la movilidad en los suelos enmendados, además de los cambios en la adsorción-desorción de metalaxil, los cambios en la porosidad resultantes tras la adición de FS, FL y A a los suelos P2 y P7 llevaron en general a una reducción de la movilidad en los suelos enmendados, los cuales presentan curvas de elución con una mayor asimetría en comparación con el suelo original. También se observa la influencia de la disipación de metalaxil en las cantidades lixiviadas de los suelos enmendados, especialmente los arcillosos (P7). Al igual que en los suelos sin enmendar, la movilidad en los suelos enmendados es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción tanto en el suelo P2 como en el suelo P7 enmendados. Mientras en el suelo arenoso P2 todas las enmiendas retrasan la aparición del máximo de concentración de metalaxil, en el suelo arcilloso P7 enmendado con FL el máximo aparece antes que en el suelo original, lo cual se ha atribuido a la reducción en la adsorción de metalaxil en P7+FL, debido a competencia entre la MOS de FL y moléculas de metalaxil. Cabe destacar que aunque en general existe una relación inversa entre la movilidad y adsorción, también la porosidad y el efecto que la adición de enmiendas tiene en la misma afectan a la lixiviación. Así, por ejemplo, en el caso del suelo P2+FS la máxima



concentración de metalaxil detectada en los lixiviados aparece antes que en P2+A, a pesar de la mayor adsorción de metalaxil en P2+FS. La difusión del fungicida a poros de menor tamaño, más abundantes en este suelo (Tabla III.2.7) puede explicar este resultado. También en el suelo arcilloso P7 el menor porcentaje de metalaxil lixiviado en P7+FL comparado con el P7+FS, se debe, en parte, al mayor volumen de poros de radio 1-10  $\mu\text{m}$  de P7+FL que en los suelos P7, P7+FS y P7+A (Tabla III.2.7) y al movimiento del agua más lento en las columnas de P7+FL durante el experimento, lo cual favorece el contacto del plaguicida con el suelo y, por lo tanto, la mayor disipación de metalaxil. La movilidad de triciclazol en los suelos enmendados fue menor que en el suelo original y mucho menor que la movilidad de metalaxil, debido a la mayor adsorción de triciclazol. Apenas lixiviaron en cantidades apreciables el suelo P2 (13.8%) y P2+FL (6.1%) en comparación con el valor medio lixiviado para metalaxil en las columnas de P2 enmendados (60%). Las extracciones de triciclazol de las columnas de suelo muestran que la movilidad en los suelos P2 enmendados es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción. Asimismo, las extracciones de las columnas de suelo enmendados ponen de manifiesto una mayor retención de triciclazol en comparación con metalaxil en los suelos enmendados, corroborando los estudios de adsorción, y comportamiento diferente de estos dos fungicidas en los suelos dependiendo del tipo de enmienda.

Los estudios de la influencia de la MOS de las enmiendas en la movilidad de triciclazol y metalaxil en columnas de suelo, no mostraron grandes diferencias en la movilidad de metalaxil en el suelo P2 entre las distintas MOS de enmiendas y el control lavado con 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ . Por el contrario, la movilidad de metalaxil en el suelo P7 fue mayor en los suelos lavados con MOS-FL y MOS-A, de elevado contenido en COS, que en los suelos lavados con MOS-FS y 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , debido a la competencia de la MOS por los sitios de adsorción en el suelo P7. La

movilidad de triciclazol en las columnas de suelo P2 lavadas con MOS siguió el orden MOS-FL<MOS-A<MOS-FS $\cong$ 0.01M CaCl<sub>2</sub>, debido a la mayor afinidad de triciclazol por las superficies adsorbente orgánicas en comparación con metalaxil. La MOS de FL y A, al adsorberse a la superficie mineral del suelo, forma un recubrimiento hidrofóbico que favorece la retención de triciclazol, por lo que su efecto es el contrario al observado con metalaxil.

Los estudios de adsorción en los suelos enmendados incubados durante 2 meses ponen de manifiesto el diferente efecto de cada combinación enmienda/suelo en el comportamiento de metalaxil y triciclazol. Tras la incubación de los suelos enmendados con FS, FL y A durante 2 meses, se observa, que en general, en los suelos enmendados con FS no hay un cambio significativo del carbono orgánico total (COT), ni del carbono orgánico soluble (COS). Por el contrario, en los suelos enmendados con FL y A el COT disminuye significativamente y el COS baja drásticamente en todos los suelos. El decrecimiento del COT es mayor que del COS para los suelos arenosos (B7 y P2) enmendados con FL y A, mientras que para los suelos arcillosos (P7 y P10) enmendados con FL son de la misma magnitud y para los enmendados con A el decrecimiento del COS es mayor que el COT, la cual indica un incremento en la adsorción de la MOS-A con el tiempo de incubación. Los espectros de fluorescencia de los suelos enmendados también se vieron afectados por el tiempo de residencia en el suelo en el caso de las enmiendas FL y A: se produjo una reducción en la fracción más pequeña y polar que fluoresce a menores longitudes de onda y un aumento proporcional de material más humificado que fluoresce a mayores longitudes de onda, aumentando consecuentemente los HIX de la MOS de los suelos enmendados con FL y A.

Los cambios observados en la calidad de la MOS de los suelos enmendados con el tiempo de incubación ponen de manifiesto la importancia de la materia orgánica

exógena y endógena, así como de la asociación de ésta a las superficies del suelo, en la adsorción de metalaxil y triciclazol. La adsorción de triciclazol aumenta en los suelos enmendados con FS incubados durante 2 meses ( $t=2$ ), mientras que en el caso de metalaxil solamente aumenta la adsorción en el suelo P10+FS, debido al decrecimiento del COT con el tiempo de incubación, que se traduce en un aumento significativo de la superficie mineral por la cual metalaxil tiene preferencia. Para los suelos enmendados con FL incubados ( $t=2$ ), la adsorción de metalaxil aumenta en todos los suelos y en mayor proporción para el suelo P10+FL, debido a la disminución de MOS-FL menos humificada que compite con metalaxil por los sitios de adsorción de la superficie mineral. En el caso de triciclazol el comportamiento diferente. El decrecimiento de la MOS-FL en algunos suelos da lugar a una disminución en la adsorción de triciclazol en estos suelos, mientras que en los suelos P2+FL y P10+FL incubados, la adsorción aumenta a bajas concentraciones debido al cambio de la MOS-FL con el tiempo de incubación, y a altas concentraciones la adsorción baja por la disminución del COT. En los suelos enmendados con A incubados ( $t=2$ ), se observa una disminución, de la adsorción en los suelos arenosos, mientras que, en los suelos arcillosos hay un aumento de la adsorción. Por el contrario a lo observado con FL, en los suelos arcillosos el incremento en la adsorción de la MOS-A al final de 2 meses de incubación contribuye a la generación de nuevos sitios de adsorción. Para triciclazol se observa un aumento en la adsorción en todos los suelos enmendados, por la mayor afinidad de triciclazol a la MOS-A más humificada. La diferencia con metalaxil se hace notar fundamentalmente en los suelos arenosos, donde la mayor humificación de la MO parece compensar la desorción de la MOS-A de las superficies del suelo.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el comportamiento de plaguicidas en los suelos enmendados depende de las características físico-químicas de los mismos, de la naturaleza de la enmienda orgánica, de la calidad de

la superficie de los suelos, de las interacciones entre la materia orgánica exógena y las superficies del suelo y de las alteraciones en la MO con el tiempo de residencia en el suelo. Los cambios en la adsorción de triasulfurón y de los fungicidas metalaxil y triciclazol, que se diferencian principalmente en los componentes más importantes que afectan su adsorción (superficie mineral, en el caso de metalaxil y superficie orgánica, en el caso de triciclazol) dependen de las características del suelo, de las interacciones entre el COS y la superficie mineral y de los cambios en la calidad y cantidad del COT y COS que se producen con el tiempo de residencia en el suelo.

## ***V. Conclusiones***

---



Las conclusiones del presente trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- 1- Los fungicidas metalaxil y triciclazol se adsorben de forma importante en los suelos estudiados, mientras que el herbicida triasulfurón lo hace de una forma más débil. Los valores de  $K_f$  de ecuación de Freundlich indican una mayor capacidad de adsorción por los suelos de triciclazol en comparación con metalaxil.
- 2- La mayoría de las isotermas de adsorción de triasulfurón en suelos sin enmendar son del tipo L según la clasificación de Giles, típica de compuestos iónicos y superficies de carga opuesta. La capacidad de adsorción está inversamente relacionada con el pH y es altamente reversible.
- 3- Las isotermas de adsorción para metalaxil, en los suelos sin enmendar, son mayoritariamente de tipo C y S, indicando que no existe un único mecanismo de interacción de metalaxil con el suelo. Metalaxil tiene preferencia por la MO cuando la superficie disponible para la adsorción es elevada, si bien cuando la superficie disponible se ve reducida otros componentes como la arcilla determinan en mayor medida su adsorción.
- 4- El suelo P10, de elevada superficie específica y comportamiento especial por tratarse de un suelo de marisma con alto contenido en arcilla y muy alterada, adsorbe metalaxil en cantidades más elevadas que los restantes suelos estudiados y que los citados en la literatura.
- 5- Los estudios de adsorción con la fracción mineral de los suelos P7 (mayor contenido en MO) y P10 (mayor contenido en arcilla), con y sin MO, ponen de

manifiesto la importancia de la calidad de las superficies minerales del suelo en la adsorción de metalaxil. La adsorción de metalaxil, a altas concentraciones, aumenta cerca de 20 veces en la arcilla de P10 sin MO, mientras que para la arcilla de P7 no se altera, poniéndose de manifiesto una vez más la alta capacidad de adsorción de la arcilla alterada del P10.

- 6- La desorción de metalaxil, en los suelos sin enmendar, es irreversible. El porcentaje de desorción es menor que para triasulfurón y los suelos que retienen más cantidad de metalaxil además lo hacen más fuertemente que los que adsorben menor cantidad.
- 7- Las isothermas de adsorción de triciclazol en los suelos sin enmendar, son del tipo L, según la clasificación de Giles indicando una alta afinidad de los suelos por este fungicida y una disminución de los sitios específicos de adsorción a medida que aumenta la concentración. La capacidad de adsorción es muy superior a la de triasulfurón y de metalaxil, y se correlaciona muy significativamente con la cantidad de arcilla y, en menor medida con la MO.
- 8- La desorción de triciclazol en los suelos sin enmendar es más irreversible que la observada en metalaxil. Los suelos con contenido en  $MO < 1.2\%$  tienen un coeficiente de histéresis  $H \leq 100$ ; y los que tienen  $MO > 1.2\%$ , el  $H > 100$ . Al igual que con metalaxil, cuanto mayor sea la capacidad de adsorción del suelo, menor es el porcentaje de desorción y mayor el H.
- 9- La disipación de triasulfurón en los suelos sin enmendar es más rápida que en el caso de metalaxil y triciclazol. Tanto la adsorción como el pH determinan la disipación de triasulfurón en los suelos. El tiempo de vida media de triciclazol



es mayor que el de metalaxil, y en ambos casos la adsorción protege al plaguicida de la disipación.

- 10- La movilidad de metalaxil, en columnas de suelos sin enmendar empacadas manualmente, es menor que la de triasulfurón y mayor que la de triciclazol. Para triasulfurón no existe diferencia en la movilidad en los suelos estudiados, pero para triciclazol y metalaxil la movilidad está inversamente relacionada con la adsorción.
- 11- La enmienda FS tiene un bajo contenido en COS y alto valor de pH. Su espectro de fluorescencia indica que está constituida por moléculas complejas y aromáticas, siendo el índice de humificación HIX muy elevado. Por el contrario, las enmiendas FL y A tienen un elevado contenido en COS y bajo pH. Los espectros de fluorescencia indican que está constituida por moléculas polares de bajo PM y poco humificadas. El valor de HIX de estas enmiendas es mucho menor que el de FS. Estudios de IR-FT revelan que las diferencias en pH son debidas a la mayor presencia de grupos  $\text{COO}^-$  en la MOS de FS y la mayor presencia de  $\text{COOH}$  en la MOS de FL y A. Sin embargo, la diferente reducción en la fluorescencia al acidificar los extractos de FL y A ponen de manifiesto también la existencia de diferencias cualitativas entre las dos MOS.
- 12- El COS de suelos recién enmendados es menor que el de las respectivas enmiendas indicando una adsorción de parte de la MOS por los suelos. Los estudios de fluorescencia indican una mayor adsorción de la fracción más pequeña y polar de la MOS-FL que flourece a menor longitud de onda.

- 13- Los estudios de adsorción de MOS de las enmiendas FS, FL y A en los suelos ponen de manifiesto la preferencia de la MOS por las superficies minerales de los mismos, siendo mayor la capacidad de adsorción de la MOS-FS.
- 14- Los estudios de porosidad muestran que el suelo P7 (arcilloso) posee mayor cantidad de microporos (0-0.10  $\mu\text{m}$ ) en comparación con el suelo P2 (arenoso). La adición de A a estos suelos provoca un aumento de volúmenes de poro debido al incremento de macroporos (10-100  $\mu\text{m}$ ) en ambos suelos. Sin embargo, la adición de la enmienda sólida (FS) y líquida (FL) reduce la porosidad bloqueando los poros de mayor tamaño en el suelo arenoso P2 mientras que aumentan (especialmente FL) el VP de mayor tamaño en el caso del suelo arcilloso P7.
- 15- La adsorción de metalaxil en suelos recién enmendados no muestra un único tipo de isothermas. Con excepción del suelo P10, las enmiendas incrementan la adsorción de metalaxil, y el orden es el siguiente:  $S+FL < S \text{ original} < S+A < S+FS$ . Cuando se excluyen los suelos enmendados de P10, la adsorción es directamente proporcional a la cantidad de arcilla y montmorillonita e inversamente proporcional a la cantidad de illita. Con excepción de los suelos enmendados de P10, la desorción de metalaxil es más irreversible en los suelos enmendados, y el coeficiente de histéresis está correlacionado negativamente con la montmorillonita e illita.
- 16- La capacidad de adsorción de triasulfurón por los suelos aumenta en todos los suelos enmendados con A, no habiendo en general, diferencias significativas en los suelos enmendados con FS y FL. A altas concentraciones de triasulfurón, la adsorción está inversamente relacionada con el pH y directamente relacionada con la MO. A menores concentraciones del herbicida, la montmorillonita es

igualmente significativa que la MO y la illita y caolinita están inversamente correlacionados con la adsorción al igual que el pH. Al igual que para los suelos sin enmendar, la desorción de triasulfurón en los suelos recién enmendados es muy reversible y negativa. El coeficiente de histéresis disminuye con el pH y arcilla y aumenta con el contenido en montmorillonita.

17- Las isothermas de adsorción de triciclazol en los suelos recién enmendados son, al igual que en los suelos originales, del tipo L. La adsorción aumenta en los suelos enmendados con FS, tanto a bajas como a altas concentraciones de triciclazol, mientras que para los suelos enmendados con FL y A aumenta sólo a altas concentraciones. La adsorción de triciclazol es directamente proporcional a la cantidad de arcilla, a bajas concentraciones, aunque a altas concentraciones las superficies orgánicas son igualmente importantes. La desorción es más irreversible que en los suelos originales y el coeficiente de histéresis se correlaciona significativamente con la illita (de forma negativa) y en menor proporción con la montmorillonita.

18- La vida media de metalaxil y triciclazol en los suelos enmendados es mayor que en los suelos originales.

19- La movilidad de triciclazol es bastante inferior a la movilidad de metalaxil en suelos enmendados y en ambos casos la movilidad es menor que en los suelos originales e inversamente proporcional a la capacidad de adsorción.

20- La movilidad de metalaxil en columnas de suelo lavadas con la MOS de FS, FL y A aumenta tan sólo en las columnas de suelos arcilloso P7 lavadas con MOS-FL y MOS-A. Por el contrario, la movilidad de triciclazol en ambos suelos se ve facilitada cuando los suelos son lavados con MOS-FL y MOS-A.

- 21- Estudios de fluorescencia indican que con el tiempo de residencia en el suelo no se modifican las características espectroscópicas de MOS-FS, mientras que en la MOS-FL y MOS-A existe una disminución de la fracción más pequeña y polar y aumento proporcional de material más humificado.
- 22- La adsorción de triciclazol aumenta en los suelos enmendados con FS incubados durante 2 meses ( $t=2$ ), mientras que, en el caso de metalaxil aumenta tan sólo a bajas concentraciones. Solamente en el suelo P10+FS la adsorción de metalaxil aumenta a concentraciones más elevadas debido al pequeño decrecimiento del COT en este suelo con el tiempo de incubación, que se traduce en un aumento significativo de la superficie mineral por la cual metalaxil tiene preferencia.
- 23- En los suelos enmendados con FL incubados ( $t=2$ ) la adsorción de metalaxil aumenta en todos los suelos y en mayor proporción en el suelo P10+FL, debido a la disminución de MOS-FL menos humificada. En el caso de triciclazol el decrecimiento de la MOS-FL menos humificada y la disminución del COT dan en general como resultado un descenso en la adsorción.
- 24- En los suelos arenosos enmendados con A incubados ( $t=2$ ) se observa una disminución de la adsorción de metalaxil a altas concentraciones, mientras que, en los suelos arcillosos hay un aumento tanto a bajas como a altas concentraciones. En los suelos arcillosos, al contrario de la MOS-FL, la MOS-A al final de 2 meses de incubación contribuye a la generación de nuevos sitios de adsorción para metalaxil. Para triciclazol se observa un aumento en la adsorción en todos los suelos enmendados, por la mayor afinidad de triciclazol a la MOS-A más humificada. La diferencia con metalaxil se hace notar en los

suelos arenosos, porque la mayor humificación de la MO parece compensar la desorción de la MOS-A.

## ***VI. Bibliografía***

---



- Abdelhafid, R.; Houot, S., Barriuso, E. 2000. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non- adapted soils. *Soil Biol. & Biochem.* 32, 389-401.
- Abdullah, A.R.; Sinnakkannu, S.; Tahir, N.M. 2001. Adsorption, desorption, and mobility of metsulfuron methyl in malaysian agricultural soils. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 66, 762-769.
- Acero, J.L.; Stemmler, K.; von Gunten, U. 2000. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals; A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 591-597.
- Aguer, J. P.; Cox, L.; Richard, C.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 2000. Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide, *J. Environ. Sci. Health B* 35(6), 725-738.
- Ahrlrichs, J.L. 1972. The soil environment. En "*Organic Chemicals in the Soil Environment*" (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1, Marcel Dekker, New York, pp. 3-46.
- Aiken, G.R.; McKnight, D.M., Wershaw, R.L.; MacCarthy, P. 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. En "*Humic substances in soil, sediment, and water*"(ed. Aiken, G.R.; McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.), Wiley-Interscience, New York, pp. 1-9.
- Ainsworth, C.C.; Zachara, J.M.; Smith, S.C. 1989. Carbazole sorption by surface and subsurface materials: influence of sorbent and solvent properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1391-1401.
- Albarrán, A.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; López-Piñero, A.; Ortega-Calvo, J.J.; Cornejo, J. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use and Management* 19, 150-156.
- Albarrán, A.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; López-Piñero, A.; Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 54, 717-724.
- Albuquerque, 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, 191-200.
- Allen, R. y Walker, A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pestic. Sci.* 18, 95-111.



- Almvik, M.; Eklo, O.M.; Bolli, R.; Thorstensen, C.W.; Lode, O. 2003. Degradation and dissipation studies of isoproturon and metalaxyl in two soils from Norway. En *Pesticides Pesticide in Air, plant, Soil & Water System*. (Eds. A.A.M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, M. Trevisan) Edizione La Goliarda Pavese, Piacenza, Italia, pp: 7-15.
- Alvarez-Benedi, J; Tabernerero, M.T.; Atienza, J. y Bolado, S. 1999. A coupled model representing volatilization and sorption of soil incorporated herbicides. *Chemosphere* 38(7), 1583-1593.
- Alvey, S. y Crowley, D.E. 1995. Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. *J. Environ. Qual.* 24, 1156-1162.
- Amhad, R.; Kookana, R.S.; Alston, A.M. y Skjemstad, J.O. 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by <sup>13</sup>C CPMAS NMR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 35, 878-884.
- Amudson, R.G. y Lund, L.J., 1985. Changes in the chemical and physical properties of reclaimed saline-sodic soil in the San Joaquín Valley of California. *Soil Sci.* 140, 213-221.
- Andrades, M.S.; Sánchez-Martín, M.J. y Sánchez-Camazano, M. 2000. Estudio comparativo de la adsorción de dos fungicidas de carácter hidrofóbico diferente por suelos de viñedo de La Rioja. *Edafología* 7(3), 267-274.
- Andrades, M.S.; Sánchez-Martín, M.J. y Sánchez-Camazano, M. 2001. Significance of soil properties in the adsorption and mobility of the fungicide metalaxyl in vineyards soils. *J. Agric. Food Chem.* 49,2363-2369.
- Andrades, M.S.; Rodriguez-Cruz, M.S.; Sánchez-Martín, M.J. y Sánchez-Camazano, M. 2004. Effect of the addition of wine distillery wastes to vineyard soils on the adsorption and mobility of fungicides. *J. Agric. Food Chem.* 52, 3022-3029.
- Arambarri, P. y Talibudeen, O. 1987. Changes in the mineralogy of cultivated marsh soil caused by simulated weathering. *J. Soil Sci.* 38,13-17.
- Armstrong, D. E. y Konrad, J. G. 1974. Nonbiological degradation of pesticides. En: *"Pesticides in soil and water"*. (ed. W. D. Guenzi), SSSA, Madison, WI, pp: 3-33.
- Arnold, D.J. y Briggs, G.G. 1990. Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects. En *"Progress in Pesticides Biochemistry and Toxicology"*. (eds. D.H. Hutson, T.R. Roberts), Vol. 7, Jonh Wiley& Sons, New York, pp.101-122.

- Bailey, G. W. y White, J. L. 1964. Review of adsorption adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bio-activity. *J. Agric. Food Chem.* 2, 324-332.
- Bailey, G.W. y White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Review* 32, 29-92;
- Bailey; G.W., White, J.L. y Rothberg, T. 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 222.
- Barranco, D; Fernández, R;K Ralloo, L. 1997. *El cultivo del olivo. Junta de Andalucía, Mundi-Prensa, Madrid*, pp: 605.
- Barriuso, E.; Houot, S. y Serra-Wittling, C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.* 49, 65-75.
- Barriuso, E.; Houot, S. y Serra-Wittling, C. 1998. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.* 49, 65-75.
- Barriuso, E.; Laird, D.A.; Koskinen, W.C.; Dowdy, R.H. 1999. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1632-1638.
- Baskaran, S.; Bolan, N.S.; Rahman, A. y Tillman, R.W. 1996. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. *Aust. J. Soil Res.* 34, 609-622.
- Bayer, C., Martin-Neto, L.; Mielniczuck, J., Saab, S.C.; Milori, D.M.P.; Bagnato, V.S. 2002. Tillage and cropping system on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. *Geoderma* 105, 81-92.
- Beck, A. J.; Johnston, A. E. J. y Jones, K. C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23 (3),219-248.
- Bedos, C; Cellier, P; Calvet, R. Barriuso, E.; Gabrielle, B. 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21-33.
- Beigel, C.; Charnay, M.P. y Barriuso, E. 1999. Degradation of formulated triticonazole fungicide in soil: effect of application rate. *Soil Biology & Biochemistry* 31, 525-534.
- Belin, C; Quéllec, C.; Lamotte, M.; Ewald, M.; Simon, P. 1993. Characterization by fluorescence of the dissolved organic-matter in natural-water-application to

fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environ. Technol.* 14(12), 1131-1144.

Bellamy, L. J: 1975. The infrared spectra of complex molecules (Vol. I). 3<sup>rd</sup> Edition Chapman y Hall, London y New York.

Bergström, L. 1990a. Leaching of chlorsulfuron and metsulfuron methyl in three Swedish soils measured in field lysimeters. *J. Environ. Qual.* 19, 701-706

Bergström, L. 1990b. Leaching of dichlorprop in sand and clay soils measured in field lysimeters. *Swedish J. Agric. Res.* 20, 115-119.

Beven, K y Germann, P. 1981. Water flow in soil macropores. II A combined model, *J. Soil Sci.* 32, 15-29.

Blacklow, W.M. y Pheloung, P.C. 1991. Sulfonylurea herbicides applied to acidic sandy soils: a bioassay for residues and factors affecting recoveries. *Aust. J. Agric. Res.* 42, 1205-1216.

Blacklow, W.M. y Pheloung, P.C. 1992. Sulfonylurea herbicides applied to acidic sandy soils: movement, persistence and activity within the growing season. *Aust. J. Agric. Res.* 43, 1157-1167.

Blaser, P.; Heim, A. and Luster, J. 1999. Total luminescence spectroscopy of non-typung samples and their aluminium complexes. *Environment International* 25(2/3), 285-293.

Blatta, 2000a. Fertiormont Sólido página Web:  
“[www.blatta.com/fertiormont/productos/solido.htm](http://www.blatta.com/fertiormont/productos/solido.htm)” de 17/05/02.

Blatta, 2000b. Fertiormont Líquido Hortofrutícula, página Web:  
“[www.blatta.com/fertiormont/productos/liquido.htm](http://www.blatta.com/fertiormont/productos/liquido.htm)” de 17/05/02.

Blatta, 2000c. Fertiormont; pagina Web: “[www.blatta.com/fertoirmont/texto.htm](http://www.blatta.com/fertoirmont/texto.htm) de 17/05/02”.

Bloom, P.R. y Leenheer, J.A. 1989. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. En “*Humic substances II In Search of Structure*” (eds. M.H.B. Hayes, P. Maccarthy, R.L. Swift), Wiley Interscience, Chichester, pp. 409-446.

Borggaard, O.K. y Streibig, J.C. 1988. Chlorsulfuron adsorbtion by humic acid, iron oxides and montmorillonite. *Weed Sci.* 36, 530-534.

- Bollag, J. y Myers, C. 1992. Detoxication of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Science of the Total Environment* 117/118, 356-366.
- Bollag, J.; Myers, C.; Minad, R.D. 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soils. *Science of the Total Environment* 123/124, 205-217.
- Bouchard, D. C. y Lavi, T. L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *J. Environ. Qual.* 14, 181-186.
- Bowman, B. T. y Sans, W.W. 1985a. Partitioning behaviour of insecticides in soil-water systems. I. Adsorbent concentration effects. *J. Environ. Qual.* 14, 265-269.
- Branstetter, A.; Sletten, R.S.; Mentler, A.; Wenzel, W. 1996. Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 151,605-607.
- Braschi, I.; Calamai, L.; Cremonini, M. A.; Fusi, P.; Gessa, C.; Pantani, O. y Pusino, A. 1997. Kinetics and hydrolysis mechanism of triasulfuron, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4495-4499.
- Bromilow, R.H.; Evans, A.A.M Nicholls, P.H. 1999. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. laboratory incubations. *Pest. Sci.* 55, 1129-1135.
- Brown, G.1961. *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*, (ed. G. Brown), Mineralogical Society, London.
- Bruseau, M.L. y Rao, P.S.C. 1989. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 19 (1), 33-99.
- Burgos Domenech, M. P., 2001. Residuos orgánicos en cultivos de fresón y naranjo: valoración agronómica y medioambiental. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Burrows, H.D.; Canle L., M.; Santaballa, J.A.; Steenken, S. 2003. Reaction pathway and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B. Biology* 67, 71-108.
- Businelli, D. 1997. Pig Slurry amendment and herbicide coapplication effects on s-triazines mobility in soil: an adsorption-desorption study. *J. Environm. Qual.* 26, 102-108.
- Calderón, M. J.; Hermosín, M. C.; Moreno, F, y Cornejo, J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. En "*Estudios de la zona no saturada del suelo*", (ed. R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón). Tenerife, pp. 83-88.

- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspec.* 83, 145-177.
- Cardoso, José V. de Carvalho 1965. *Os solos de Portugal – sua classificação, caracterização e génese. 1 – A Sul do rio Tejo*. Direcção-Geral dos Serviços Agrícolas, Lisboa. pp: 39-66; 93-112; 130-147 y 167-189.
- Celis, R. 1996. Modelos de asociación arcilla-óxido-materia orgánica del suelo en relación con la adsorción de compuestos orgánicos. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 338 pp.
- Celis, R.; Cox, L.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1996. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 65,245-260.
- Celis, R.; Cox, L.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1997. Sorption of thiazufluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.
- Celis, R.; Barriuso, E. y Houot, S. 1998. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. *Chemosphere* 37(6), 1091-1107.
- Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cox, L. y Cornejo, J. 1999a. Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulations naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1200-1206
- Celis, R., Koskinen, W.C.; Cecchi, A.M.; Bresnahan, G.A., Carrizosa, M.J., Ulibarri, A.; Pavlovic, I.; Hermosín, M.C. 1999b. Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health B34(6)*, 929-941.
- Chantigny, M. H. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113, 357-380.
- Chefetz, B.; Hatcher, P. G.; Hadar, Y and Chen, Y. 1998. Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 326-332.
- Chen, S.; Inskeep, W.P.; Williams, S.S.; Callis, P.R. 1992. Complexation of 1-naphtol by humic and fulvic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 67-73.
- Chen, J.; Gu, B.; LeBoeuf, J.L.; Pan, H.; Dai, S. 2002. Spectroscopic characterization of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59-68.
- Chen, J.; LeBoeuf, J.L.; Dai, S; Gu, B. 2003. Fluorescence studies of natural organic fractions. *Chemosphere* 50, 639-647.

- Cheng, H. H. y Lehman, R. G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. *Weed Sci.* 33(2), 7-10.
- Chester, G.; Simsiman, G. V.; Levy, J.; Alhajar, B. J.; Fathuulla, r. N.; Harkin, J. M. 1989. Environmental fate of alachlor and metachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 110, 1-74.
- Chida, T. y Sisler, H. 1987. Effect of inhibitors of melanin biosynthesis on appressorial penetration and reductive reactions in *Pyricularia oryzae* and *Pyricularia griseae*. *Pestic. Biochem. Physiol.* 29(3), 244-51.
- Chin, Y-P; Aiken, G. y O'Loughin, E. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853-1858.
- Chiou, C. T. 1989. Theoretical considerations of partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. En: "*Reactions and movement of organic in soils*", Special Publication n° 22 (eds. B.L. Sawhney y K. Brown), SSSA, WI, Madison, pp.1-31.
- Chiou, C. T. y Shoup, T. D. 1985. Soil sorption of organic vapors and effect of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.* 16, 4-10.
- Chiou, C.T.; Porters, P.E. y Shmedding, D.W. 1983. Partition equilibria af nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17,227-231.
- Chiou, C.T.; Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Tech.* 20, 502-508.
- Clark, A. 1974. The Chemisorptive bond: basic concepts. Academic Press, New York and London.
- Cohen, Y. y Coffey, M. D. 1986. Systemic fungicides and the control of oomycetes, *Ann. Rev. Phytophatol.* 24, 311-338.
- Cornejo, J. y Herмосín, M.C. 1996. Interaction of humic substances and soil clay. En: "*Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*" (ed. A. Piccolo), Elsevier Sci., Amsterdam, pp. 595-624.
- Cornejo, J. y Moreno, F. 1998. Dinámica de agroquímicos y otros contaminantes en el suelo. En "*Agricultura sostenible*" (eds. R.M. Jiménez Díaz y J. Lamo de Espinosa), Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, pp. 275-294.

- Cornejo, J.; Hermosín, M. C.; White, J. L., Barnes, J. R. y Hem, S. L. 1983. Role of ferric iron in oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Min.* 31, 109-112.
- Cornejo, J.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; Carrizosa, M.J., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A. 2000. Use of natural and modified clays to remove organic contaminants from water. Proceeding of the 1st European Conference on Pesticides and related Organic Micropollutants in the Environment. (ed. T. Albanis), University of Ioannina, Greece, pp. 101-104.
- Cox, L. 1994. Comportamiento de los herbicidas tiazafurón, metamitrona y clopiralida en sistemas suelo-agua. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 248 pp.
- Cox, L.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. 1993. Adsorption of methomil by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27(5), 837-849.
- Cox, L., Celis, R.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1994a. Leaching patterns of pesticides as related to sorption and porosity properties of the soil. *Proceedings 1994 Brighton Crop Protection conference – Pests and Diseases* 3, 1325-1330.
- Cox, L.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1994b. Retention of thiazafurón by surface horizons of some Spanish soils. *Fresenius Envir. Bull.* 3, 129-134.
- Cox, L.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1995a. Adsorption and desorption of the herbicide thiazufurón as a function of soil properties, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 58, 305-314.
- Cox, L.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 1995b. Adsorption mechanisms of thiazafurón in mineral soil clay components. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 431-438.
- Cox, L., Walker, A.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1996a. Measurement and simulation of the movement of thiazafurón, clopyralid and metamitron in soil columns. *Weed Research* 36, 419-429.
- Cox, L. Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1996b. Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. *Chemosphere*, 32(7), 1391-1400.
- Cox, L.; Calderón, M.J.; Celis, R.; Hermosín, M.C., Moreno, F.; Cornejo, J. 1996c. Mobility of metamitron in soils under conventional and reduced tillage. *Fresenius Envir. Bull.* 5, 528-533.
- Cox, L., Walker, A. y Welch, S.I. 1996d. Evidence of accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pestic. Sci.* 48, 253-260.

- Cox, L.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J.; Mansour, M. 1996e. Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soils components. *Chemosphere* 33(10), 2057-2064.
- Cox, L.; Hermosín, M.C.; Celis, R. y Cornejo, J. 1997a. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Wat. Res.* 31, 1306-1316.
- Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Becker, A. y Cornejo, J. 1997b. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosystems and Environ.* 65, 151-161.
- Cox, L.; Koskinen, W.C.; Yen, P.Y. 1997c. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1468-1472.
- Cox, L.; Koskinen, W.C.; Celis, R.; Yen, P.Y.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1998. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62(4), 911-915.
- Cox, L.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. 1999a. Leaching of simazine in organic-amended soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30 (11 y 12), 1697-1706.
- Cox, L.; Calderón, M. J.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 1999b. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *J. Environ. Qual.* 28, 605-610.
- Cox, L.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1999c. Leaching of simazine in organic-amended soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1697-1706.
- Cox, L., Celis, R.; Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 2000a. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil, *J. Agric. Food Chem.* 48, 93-99.
- Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; Zsolnay, A., Zeller, K. 2000b. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4600-4605.
- 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.
- Cox, L.; Velvarde, P.; Fernandes, M. C.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 2003. Cambios en la adsorción/biodisponibilidad de dos fungicidas con el tiempo de residencia en el suelo. En "*Estudios de la Zona No Saturada del Suelos Vol. VI.*" (eds. J. Álvarez-Benedi y P. Marinero) Junta de Castilla y León, Valladolid, España, pp: 339-342.



- Cox, L.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. 2004. Influence of organic amendments on sorption and dissipation of imidacloprid in soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (1-3), 95-102.
- Dai, X.Y.; Ping, C.L.; Michaelson, G.J. 2002. Characterization soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches. *Org. Geochem.* 33, 407-419.
- Davidson, E.A.; Galloway, L.F. y Strand, M.K. 1987. Assessing available carbon: comparison of techniques across selected forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18, 45-64.
- Davison, E.M. y McKay, A. G. 1999. Reduced persistence of metalaxil in soil associated with its failure to control cavity spot of carrots, *Plant Pathology* 48, 830-835.
- Deschauer; H. y Kögel-Knabner, I. 1992. Binding of a herbicide to water-soluble soil humic substances. *Sci. Total Environment* 117/118, 393-401
- Di, H.J.; Aylmore, A.G., Kookana, R.S. 1998. Degradation rates of eight pesticides in surface and subsurface soils under laboratory and field conditions. *Soil Sci.* 163(5), 404-411.
- Droby, S. y Coffey, M.D. 1991. Biodegradation process and the nature of metabolism of metalaxyl in soil. *Ann. Appl. Biol.* 118, 543-553.
- Dubus, I.G.; Barriuso, E., Calvet, R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere* 45, 767-774.
- Dunnivant, F.M.; Jardine, P.M.; Taylor, D.L.; McCarthy, J.F. 1992. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material. *Environ. Sci. Technol.* 26(2), 360-368.
- Edwards, A.C.; Creasey, J; Cresser, M.S. 1986. Soil freezing effects on upland stream solute chemistry. *Water Res.* 7, 831-834.
- Ehlers, W. 1975. Observation on earthworm channels and infiltration on tilled and untilled loess soils. *Soil Sci.* 119(3), 242-249.
- El-Nahhal, Y; Nir S; Polubesova, T.; Margulies, L. y Rubin, B. 1998. Leaching, phytotoxicity, and weed control of new formulations of alachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3305-3313.
- Esteves da Silva; J.G. y Machado, A.S.C. 1996. Characterization of binding sites for Al(III) and Be(II) in a sample of marine fulvic acids. *Marine Chemistry* 54, 293-302.

- Evans, Jr., A.; Zelazny, L.W. and Zipper, C.E. 1988. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three dorst soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52,1789-1792.
- Ewald, M. Berger, P. y Visser, S.A. 1988. U-V-Visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as functions of their molecular weight. *Geoderma* 43, 11-20.
- Felsot, A.S. y Shelton, D.R. 1993. Enhanced biodegradation of soil pesticides: interactions between physicochemical processes and microbial ecology. En "*Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soils*". (Soil Science Society of America and American Society of Agronomy) SSSA Special Publication, n 32, pp. 227-251.
- Fernandes, M.C.; Cox, L.; Hermosín, 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.
- Fitch, A. y Du, J. 1996. Solute transport in clay media: Effect of humic acid. *Environ. Sci. Technol.* 30, 12-15.
- Flores-Céspedes, F.; González-Prada, E.; Fernández-Pérez, M.; Villafranca-Sanchez, M. 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *J. Environ. Qual.* 31, 880-888.
- Gallardo Lancho, J. 1982. *La materia orgánica del suelo - su importancia en suelos naturales y cultivados*. Temas de divulgación (Instituto de Orientación y Asistencia Técnica del Oeste) nº 6, Instituto de Orientación y Asistencia Técnica del Oeste, Salamanca.
- Galtzel, S.; Kalbitz, K.; Dalva, M.; Moore, T. 2003. Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored pest bogs. *Geoderma* 113, 397-411.
- Gao, J.P.; Maguhun, J.; Spitzauer, P.; Kettrup, A. 1997. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelswiether pond. *Water Res.* 31, 2811-2819.
- Gerber, H. R; Ziegler, P. y Dubach, P. 1970. Leaching as a tool in the evaluation of herbicides. *Proc. Br. Weed Control Conf.* 10,118-125.
- Gevao, B; Semple, K.T.; Jones, K.C. 2002. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- Ghildyal, R. y Kariofillis, M. 1995. Polyclonal antibody-based ELISA for triasulfuron, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 647-653.

- Giles, C.H.; MacEwan, S.N.; Nakhwa, S.N. y Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of clasification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement od specific surface area in solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.
- Gish; T.J.; Shirmohammadi, A.; Vyrapillai, R.; Wienhold, B.J. 1995. Herbicide leaching under tillage and no-tillage fields. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 859-901.
- Glotfelty, D. E. y Caro, J. M. 1975. Introduction, transport and fate of persistant pesticides in the atmosphere, *Am. Chem. Soil Symp. Ser.*; N° 17: Removal of trace contaminants from air, pp 42-62.
- González-Vila, F.J.; Almendros, G. Madrid, F. 1999. Molecular alteration of organic fraction from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. *Sci. Tot. Environ.* 236, 215-229.
- Graber, E.R.; Gerstl, Z.; Fischer, E. y Mingelgrin, U. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1513-1519.
- Graber, E.R.; Sluszny, C. y Gerstl, Z. 1997. Influence of sludge amendment on transport and sorption ideality of s-triazines in soil columns. *Environm. Toxicol. Chem.* 16(12), 2463-2469.
- Graber, E.R.; Dror, I.; Bercovich, F.C.; Rosner, M. 2001. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere* 44, 805-811.
- Grass, B.; Wenclawiak, B.W.; Rüdell, H. 1994. Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on teh volatilization of trifluralin from soil. *Chemosphere* 28, 491-499.
- Green, R.E. 1974. Pesticide-clay-water interactions. En "*Pesticides in Soil and Water*". (ed. W.D. Guenzi), SSSA, WI, Madison, pp. 3-33.
- Green, R. E. y Karichoff, S.W. 1990. Sorption estimates for modeling. En "*Pesticides in the Soil Envirnoment: Processes, Impacts, and Modeling*" (ed. H.H. Cheng), SSSA, WI, Madison, pp. 79-101.
- Gregg, S. J. y Sing, K. S. W. 1982. Adsorption surface area and porosity. 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Oress, London.
- Grijalbo Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado 1998. Grijalbo Mandadori, Barcelona, pp. 1776.

- Guo; L. Bicki, T.J.; Hinesly, T. D.; Felsot, A.S. 1991. Effect of carbon rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy, coarsed- textured soil. *Environm. Toxicol. Chem.* 10, 1273-1282.
- Guo; L. Bicki, T.J.; Felsot, A.S. y Hinesly, T. D. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified carbo-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22, 186-194.
- Guo, L.; Jury, W.A.; Wagenet, R.J., Flury, M. 2000. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. of Contaminant Hydrology* 43, 45-62.
- Haines, B.L.; Waide, J.B. y Todd, L. 1982. Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters: report of discrepancies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 658-661.
- Hall, J. K. 1974. Erosional losses of s-triazine herbicides. *J. Environ. Qual.* 3, 174-180.
- Hamaker, J.W. y Thompson, J.M. 1972. Adsorption. En "*Organic Chemicals in the Soil Environment*" (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1, Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.
- Hance, R.J. 1967. The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Res.* 7, 29-36.
- Haque, R., Lilley, S. y Cosnow, W.R. 1970. Mechanism of adsorption of diquat and paraquat on montmorillonite surface. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 185-188.
- Hayes, M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Review* 32, 131-174.
- Hayes, M.H.B. 1985. Extraction of humic substances from soils. En "*Humic substances in soil, sediment, and water*"(ed. Aiken, G.R.; McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.), Wiley-Interscience, New York, pp. 329-362.
- Hayes, M.H.B y Swift, R.S. 1978. The chemistry of soil organic colloids, En "*The Chemistry of soil constituents*" (ed. por D.J. Greenland y M.H.B. Hayes), Wiley-Interscience, NY, pp 179-320.
- Herbert, B.E.y Bertsch, P.M. 1995. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution: a review. En: "*Carbon forms and functions in forest soils* (eds. J. M. Kelly and W. W. McFee), SSSA, WI, Madison, pp.63-88.
- Herbert, B.E.; Bertsch, P.M. y Novak, J.M. 1993. Pyrene sorption to water-soluble organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 27, 398-403.

- Hederlein, S. B. y Schawarzenbach, R. P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. & Technol.* 27, 316-328.
- Helling, C. S. y Turner, B. C. 1968. Pesticide mobility determination by soil thin layer chromatography. *Science* 162, 562-563.
- Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1987. Maleic hydrazide adsorption by soil and the use of the mole fraction form of Freundlich equation. *Soil Sci.* 144, 250-256.
- Hermosín, M.C y Cornejo, J. 1989. Assessing factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.* 25, 45-55.
- Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1991. Soil adsorption of 2,4-D as affected by clay mineralogy. *Toxicol. Environ. Chem.* 31-32, 69-77.
- Hermosín, M. C. y Cornejo, J. 1994. Suggesting soil clay fraction ( $K_{\text{clay}}$ ) as predictor for polar or ionic pesticide adsorption. En "Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Workshop of Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects" (eds. A. Copin et al.) ESS, Rixensart, Belgium, pp. 206-207.
- Hermosín, M. C., Cornejo, J.; White, J. L. y Hess, F. A. 1982. Bioavailability of s-triazines adsorbed on montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 30, 728-733.
- Hermosín, M. C.; Cornejo, J. y Perez-Rodrigues, J. L. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil. Sci.* 44(4), 250-256.
- Hermosín, M.C.; Roldan, I. y Cornejo, J. 1991. adsorption-desorption of maleic hydrazide on mineral soil componentes. *J. Environ. Sci. Health B*(26), 165-183.
- Hermosín, M. C.; Martín, P. y Cornejo, J. 1993. Adsorption mechanism of monobutylin in clay minerals. *Environ. Sci. & Technol.* 27, 2606-2611.
- Hermosín, M.C. y Cornejo, J.; Cox, L. 2000. Calculation and validation of  $K_{\text{clay}}$  as predictor for polar or ionoc pesticide adsorption by soils. Pesticide-soil interactions: Some current research methods. (ed. J. Cornejo, P. Jamet) INRA, Paris, pp 131-139.
- Hingston, F. J.; Posner, A. M. y Quirk, J. P. 1972. Anion adsorption by gorthite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes, *J. Soil. Sci.* 23, 177-192.
- Hole, S.J.; McClure, N.C. y Powles, S.B. 2001. Rapid degradation of carbetamide upon repeated application to Australian soils. *Soil Biol. & Biochem.* 33, 739-745.

- Hosang, J. 1997. Leaching behaviour of CGA 62826, modeling study for italian, belgian and norwegian conditions. Internal report, Novartis Crop Protection AG, Basel Switzerland.
- Jackson, M.L. 1975. *Soil chemical analysis advanced course* (ed. by Jackson, M. L.) 2<sup>nd</sup> edn, Wiley-Interscience, Madison.
- Jamet, P. 1993. Environmental fate of pesticides, Behaviour of pesticides in soil. *International Journal for Food, chemicals, Pharmaceuticals, Cosmetics as Linked to Agriculture Through Advanced technology* May/June, 19-21.
- Jury, W. A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. 1983. Behavior assesment model for trace organics in soil. I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12, 558-564.
- Kaiser, K. y Zech, W. 2000. Dissolved organic matter sorption by mineral constituents of subsoil clay fractions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 531-535.
- Kalbitz, K. y Geyer, W. 2001. Humification indices of water-soluble fulvic acids derived from synchronous fluorescence spectra-effects of spectrometer type and concentration. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 259-265.
- Kalbitz, K.; Popp, P.; Geyer, W.; Hanschmann, G. 1997.  $\beta$ -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment* 204, 37-48.
- Kalbitz, K.; Solinger, S; Park, J.-H.; Michalzik, B y Matzner, E. 2000a. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review, *Soil Sci.*, 165(4), 277-304.
- Kalbitz, K.; Geyer, S.; Geyer, W. 2000b. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere* 40, 1305-1312.
- Kalbitz, K; Scmerwitz, J.; Schwesig, D.; Matzner, E. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113, 273-291.
- Kamiya, M.; Kameyama, K. Ishiwata, S. 2001. Effects of cyclodextrins on photodegradation of organophosphorous pesticides in humic water. *Chemosphere* 42, 251-255.
- Kanazawa, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticide adsorption and their physico-chemical properties. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 477-484.

- Khan, S.U. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soils. En "*Pesticides in the soil environment*" (ed. R.J. Wakeman). Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, pp. 29-118.
- Kononova, M.M. 1966. Soil Organic Matter; Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 2nd Eng. Ed., Pergamon Press, Oxford, 544 pp.
- Kookana, R.S.; Di, H.J.; Aylmore, L.A.G. 1995. A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. *Aust. J. Soil Res.* 33, 1019-1030.
- Kookana, R.S.; Baskaran, S. Naidu, R. 1998. pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. *Aust. J. Soil Res.* 36(5), 715-764.
- Koskinen, W.C. y Harper, S.S. 1990. The retention process: mechanisms. En "*Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*" (ed. H.H. Cheng). SSSA; Madison, WI, pp. 51-77.
- Kozak, J. Weber, J.B. y Sheeys, T.J. 1983. Adsorption of pomepryn and methaloclor by selected soil organic matter fractions. *Soil Sci.* 136, 94-101.
- Kumada, K. 1987. Chemistry of Soil Organic Matter. Japan Scientific Societies Press-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, 242 pp.
- Kumke, M.U.; Löhmannsröben, H.G., Roch, T.H. 1995. Fluorescence spectroscopy of polyaromatic compounds in environmental monitoring. *J. Fluor.* 5, 139-153.
- Laird, D. A. 1996. Interactions between atrazine and smectite surfaces. En "*Herbicides metabolites in surface waters and ground waters*" (eds. Meyers & Truman) Am. Chem. Soc., Washington D. C., pp.: 86-100.
- Lambert, S. M. 1968. Omega: a useful index of soil sorption equilibria. *J. Agric. food and Chem.* 16, 340-343.
- Larsson, M.H.; Jarvis, N.J.; Torstensson, G.; Kasteel, R. 1999. Quantifying the impact of preferential flow on solute transport to tile drains in sandy field soil. *J. Hydrology*, 215, 116-134.
- Lazarovitis, G. y Stoessl, A.1988. Tricyclazole induces melanin shunt products and inhibits altersolanol A accumulation by *Alternaria solani*, *Pestic. Biochem. Physiol.* 31(1), 36-45.
- Leifeld, J.; Siebert, S.; Kogel-Knabner, I. 2002. Changes in the chemical composition of soil soil organic matter after the applications of compost. *Eur. J. Soil. Sci.* 53, 299-309.

- Leake, C. R. 1991. Lysimeters studies. *Pestic. Sci.* 31,363-373.
- Li, H.; Lee, L.S., Fabrege J.R., Jatvert, C.T. 2001. Role of pH in partitioning and cation exchange of aromatic amine on water-saturated soils. *Chemosphere* 44(4), 627-635.
- Li, H.; Sheng, G.; Teppen, B.J.; Johnston, C.T.; Boyd, S.A. 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 122-131.
- Liñan, Carlos de 2000. *Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales*. Ediciones Agrotécnicas, S. L., Madrid; pp: 145, 154, 263, 356 y 374.
- Liu, H. y Amy, G. 1993. Modelling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocabons in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1553-1562.
- Lombardi, A.T. y Jardim, W.F. 1999. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials. *Wat. Res.* 33(2), 512-520.
- MacCarthy, P. y Rice, J.A. 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. En "*Humic substances in soil, sediment, and water*"(ed. Aiken, G.R.; McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., Wiley-Interscience) New York, pp. 527-560.
- Madrid, L. y Díaz-Barrientos, E. 1991. Effect of phosphate on the adsorption of 2,4-D on lepidocrocite. *Aust. J. Soil. Res.* 29, 15-23.
- Mansour, M.;Feicht, E.;y Mealier, P. 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium., *Toxicol. and Environ. Chem.* 20-21. 139-147.
- Maqueda, C.; Perez Rodriguez, J. L.; Morillo, E. y Justo, A. 1986. Interacciones del plaguicida clordimeform con ácidos húmicos y fúlvicos de diferentes suelos. En "*Plaguicidas en Suelos*", Serie: Monografías del Medio Ambiente nº 4 (Eds. J. Cornejo y J.L. Pérez Rodríguez), Agencia de Medio Ambiente-Junta de Andalucía, Sevilla, pp. 115-125.
- Maqueda C., Morillo E.; Martin, F.; Undabeytia, T. 1993. Interaction of pesticides with the soluble fraction of natural and artificial humic substances. *J. Environ. Sci. Health B* 28, 655-670.
- Mazellier, P.; Jirkovsky, J.; Bolte, M. 1997. Photodegradation of diuron induced by iron(III) in aqueous solutuion. *Pestic. Sci.* 49, 259-267.



- McGechan, M.B. y Lewis, D.R. 2002. Transport of particulated and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 1: General principles. *Biosystems Engineering* 83(3), 255-273.
- McKnight, D.M.; Boyer, E.W.; Westerhoff, P.K.; Doran, P.T.; Kulbe, T.; Andersen, D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46(1), 38-48.
- Mersie, W. y Foy, C. L. 1985. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron as affected by soil properties. *Weed Sci.* 33, 564-568.
- Miano, T.M., Sposito, G. y Martin, J. P. 1988. Fluorescence spectroscopy of humic substances. *Soil Sci. Soc Am. J.* 52, 1016-1019.
- Miao, Z.; Trevisan, M.; Capri, E.; Padovani, L.; Del Re, A.A.M. 2003. An uncertainty assesment of ricewq model. en *Pesticides Pesticide in Air, plant, Soil & Water System.* (Eds. A.A.M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, M. Trevisan) Edizione La Goliarda Pavese, Piacenza, Italia, pp. 545-554.
- Mobed, J.J, Hemmingsen, S.L., Autry, J.L. y Mcgown, L.B. 1996. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3061-3065.
- Monkiedje, A. y Spiteller, M. 2002. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere* 49(7), 659-668;
- Moreaukervevan, c. y Mouvet, C. 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazina by soil components. *J. Environ. Qual.* 27, 46-53.
- Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* 22,75-117.
- Müller, M. D. y Buser, H-R 1995. Environmental behavior of acetamide pesticides stereoisomers. 2 Stereo- and enantioselective degradation in sewage sludge and soil. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2031-2037.
- Murphy, E.M.; Zachara, J.M.; Smith, S.C.; Phillips, J.L., Wietsma, T.W. 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28(7), 1291-1299.
- Nair, D.R y Schnoor, J.L. 1994. Effect of soil conditions on model parameters and atrazine mineralization rates. *Water Res.* 28, 1199-1205.

- Navarro Blaya, S. 1986. Dinámica de los plaguicidas en el suelo. En *"Plaguicidas en Suelos"*, Serie: Monografías del Medio Ambiente nº 4 (Eds. J. Cornejo y J.L. Pérez Rodríguez), Agencia de Medio Ambiente-Junta de Andalucía, Sevilla, pp.11-41;
- Nearpass, D.C. 1976. Adsorption of picloram by humic acids and humin. *Soil Sci.* 121, 272-277.
- Nemeth-Konda, L.; Füleky, G.; Morovjan, G.; Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48, 545-552.
- Nicholls, P. H. 1988. Factors influencing the entry of pesticides into soil water. *Pest. Sci.*, 22, 123-137.
- Nkedl-Kizza, P.; Rao, P.S.C.; Hornsby, A.G. 1987. Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils. *Environ. Sci. Technol.* 21(11), 1107-1111.
- Nogales, R; Sainz, H; Benitez, E; Melgar, R; Álvarez, R; Gómez, M. 2000. Biotransformación y valoración agrícola de subproductos del olivar: Orujos secos y extractados mediante vermicompostaje. *Edafología*, 7(2), 103-111.
- Oades, J.M. 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. En *"Minerals in soil environments"* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed). 2nd Ed., Wiley-Interscience, Madison, pp. 89-159.
- Oden, S. 1919. Die Huminsäuren. *Kolloidchem. Beih.* 11, 75-260.
- Ohno, T. 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 742-746.
- Oppong, F.K. y Sagar, G.R. 1992. The activity and mobility of triasulfuron in soil as influenced by organic matter, duration, amount and frequency of rain. *Weed Research* 32, 157-165.
- Ordóñez, R; González, P; Giraldez, J V; García-Ortiz, A. 1999, Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola. En *"Estudios de la Zona No Saturada del Suelo"* (IV Jornadas de Investigación en la Zona No Saturada, Valle Guerra, Tenerife 3-5 nov. 1999) (eds. Muñoz-Carpena, R; Ritter, A; Tascón, C), ICIA, Tenerife, pp. 123-126.
- Osgerby, J.M. 1970. Sorption of un-ionized pesticides by soils. En *"Sorption and Transport Processes in Soils"* SCI Monograph 37, pp.63-78.

- Parker, L.W. y Doxtader, K.G. 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *J. Environ. Qual.* 12(4), 553-558.
- Pennanen, V. y Mannio, J. 1987. A note on the use of dilution to overcome quenching effects when measuring fluorescence of humic lakes. *Sci. Total Environ.* 62, 163-164.
- Perrin-Ganier, C.; Sciavon, F.; Morel, J.L.; Schiavon, M. 2001. Effect of sludge-amendment or nutrient addition on the biodegradation of the herbicide isoproturon in soil. *Chemosphere* 44, 887-892.
- Petrovic, A.M.; Barret, W.C.; Larsson-Kovach, I-M; Reid, C.M.; Lisk, D.J. 1996. The influence of a peat amendment and turf density on downward migration of metalaxyl fungicide in creeping bentgrass sand lysimeters. *Chemosphere* 33(11), 2335-2340.
- Petrovic, A.M.; Barret, W.C.; Larsson-Kovach, I-M; Reid, C.M.; Lisk, D.J. 1998. Downward migration of metalaxyl fungicide in creeping bentgrass sand lysimeters as affected by organic waste, peat and zeolite amendments. *Chemosphere* 37(2), 249-256.
- Piccolo, A. y MBagwu, J.S. 1994. Humic substances and surfactants effects on the stability of two tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 950-955.
- Pignatello, J.J. 1989. Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments. En "*Reaction and Movement of Organic Chemicals in Soils*" (eds. B.L. Sawhney y K. Brown). Amer. Soc. Agr., Madison, WI, pp. 45-80.
- Pignatello, J.J y Xing, B. 1996. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Tech.* 33(1), 1-11.
- Pignatello J.J.; Ferrandino, F.J. y Huang, L.Q. 1993. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1563-1571.
- Ping, C.L.; Cheng, H.H.; Mcneal, B.L. 1975. Variation in picloram leaching patterns for several soils. *Soil Sci. Soc. Am.* 39, 470-474.
- Plaza; C.; Senesi, N.; García-Gil, J.C.; Brunetti, G.; D'Orazio, V.; Polo, A. 2002. Effect of pig slurry application on soils and humic acids. *J. Agric. Food Chem.* 50, 4867-4874.
- Prado, A.G.S. y Airoidi, C. 2001. Microcalorimetry of the degradation of the herbicide 2,4-D via the microbial population on a typical Brazilian red Latosol soil. *Termochimica Acta* 371, 169-174.

- Pusino, A.; Liu, W. y Gessa, C. 1992. Influence of organic matter and its clay complexes on metholaclor adsorption on soil. *Pestic. Sci.* 36, 283-286.
- Pusino; A.; Liu W.; Gessa, C. 1994. Adsorption of triclopyr on soil and some of its components. *J. Agric. Food Chem.* 42(4), 1026-1029.
- Pusino, A.; Braschi, I.; Petretto, S.; Gessa, C. 1999. Photodegradation of herbicide triasulfuron. *Pest. Sci.* 55, 479-481.
- Pusino; A.; Braschi, I.; Gessa, C. 2000. Adsorption and degradation of triasulfuron on homoionic montmorillonites. *Clays and Clays Minerals* 48(1), 19-25.
- Rav-Acha, Ch. y Rebhun, M. 1992. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment. *Wat. Res.* 26(12), 1645-1654.
- Ray, W.R. y Krape, I.G. 1994. Adsorption and desorption of atrazine and diethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *J. Environ. Qual.* 23, 549-556.
- Reddy K. S. y Gambrell, R.P. 1987. Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. *Agric. Ecosys. Environ.* 18, 231-241.
- Reemtsma, T.; Bredow, A.; Gehring, M. 1999. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 53-64.
- Roldán, I.; Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 1993. Tricyclazol retention by soils. *Sci. Total Environ.* 132, 217-228.
- Romero, E.; Dios, G.; Mignorance, M. D.; Matallo, M. B.; Peña, A. y Sanchez-Rasero, F. 1998. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight. *Chemosphere* 37(3), 577-589.
- Roy, S.B. y Dzombak, D.A. 1997. Chemical factors influencing colloidal-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 31, 656-664.
- Russel, M.H. 1995. Recommended approaches to asses pesticide mobility in soil. En "*Environmental behaviour of agrochemicals*" (Eds. T.R. Roberts y P.C. Kearney), John Wiley & Sons, Chichester, pp. 57-129.
- Rutherford, D.W.; Chiou, C. T. y Kile, D.E. 1992. Influence of soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 965-970.
- Samanta, S.; Kole, R. K.; Chowdury, A. 1999. Photodegradation of metsulfuron methyl in aqueous solution. *Chemosphere* 39, 873-879.

- Sanchez-Camazano M. y Sánchez-Martín, M.J. 1990. Effect of colloidal soil components on adsorption of primicarb. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 559-564.
- Sanchez-Camazano, M. Sanchez-martin, M.J.; Poveda, E.; Iglesias-Jimenez, E. 1996. Study of the effect of exogenous organic carbon matter on the mobility of pesticides in soils using thin-layer chromatography. *J. Chromatogr. A* 754, 279-284.
- Sanchez-Camazano, M.; Iglesias-Jimenez, E.; Sanchez-Martin, M.J. 1997. City refuse compost and sodium dodecyl sulphate as modifiers of diazon leaching in soil. *Chemosphere* 35, 3003-3012.
- Sanjuán, A.; Aguirre, G.; Álvaro, M.; García, H. 2000. 2,4,6-triphenylpyrylium ion encapsulated within Y zeolite as photocatalyst for the degradation of methyl parathion. *Water Res.* 34, 320-326.
- Santos-Buelga, M.D.; Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M. 1992. Effect of dissolved organic matter on the adsorption of ethofumesate by soils and their components. *Chemosphere* 25(3), 727-734.
- Sarmah, A.J.; Kookana, R.S.; Alston, A.M. 1998. fate and behaviour of triasulfuron , metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: a review. *Aust. J. Agric. Res.* 49, 775-790.
- Sarmah, A.K.; Kookana, R.S.; Duffy, M.J.; R.S.; Alston, A.M.; Harch, B.D. 2000. Hydrolysis triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in alkaline soil and aqueous solution. *Pest. Manag. Sci.* 56, 463-471.
- Schulman, S.G. 1977. Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practices. Pergamon Press, Oxford, 289 pp.
- Schulten, H-R; Thomsen, M.; Carlsen, L. 2001. Humic complexes of diethyl phtalate: molecular modelling of sorption process. *Chemosphere* 45(4-5), 357-369.
- Schwarz, J. L.; Kowalczyk, P.; Kaczmarek, S.; Cota, G.F.; Mitchell, B.C.; Kahru, M.; Chavez, F.P.; Cunningham, A.; McKee, D.; Gege, P.; Kishino, M.; Phinney, D.A.; Raine, B. 2002. Two models for absorption by coloured dissolved organic matter. *Oceanologia* 44(2), 209-241.
- Schwertmann, U. y Taylor, R. M. 1989. Iron oxides. En "*Minerals in Soil Environments*" (eds. J. B. Dixon y S. B. Weed). 2nd Ed., Madison WI, pp. 379-439.
- Scow, K.M. y Hutson, J. 1992. Effect of diffusion and sorption on biodegradation: theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 128-134.

- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environment* 123/124, 347-377.
- Senesi, N. 1993. Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter. Molecular mechanistic aspects. En "*Migration and fate of Pollutants in Soils and Subsoils*" (eds. D. Petruzzelli y F.G. Helfferich), Springer-Verlag, Berlin, pp. 47-77.
- Senesi, N y Testini, C. 1980. Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Sci.* 10, 314-320.
- Senesi, N; Testini, C.; Miano, T.M. 1987. Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides: a comparative IR and ESR study. *Organic Geochemistry* 11, 25-30.
- Senesi, N.; Miano, T.M.; Provenzano, M.R. y Brunetti, G. 1989. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *Sci. Total Environ.* 81/82, 143-156.
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.r. 1991a. fluorescence spectroscopy as a means of distinguishing fulvic and humic acids from dissolved and sedimentary aquatic sources and terrestrial sources. En "*Humic substances in aquatic and terrestrial environment*" Proceeding of an international Symposium Linköping, sweden, august 21-23, 1989 (eds. B. Allard, H. Borén y A. Grimvall), Springer Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 63-73.
- Senesi, N.; Miano, T.M; Provenzano, M.R. y Brunetti, G. 1991b. Characterization, differentiation, and classification of humic substance by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* 152(4), 259-271.
- Seta, A.K. y Karathanasis, A.D. 1997. Atrazine adsorption by soil colloids and co-transport through subsurface environments. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61, 612-617.
- Sharma, D. y Awasthi, M.D. 1997. Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow conditions. *Plant and Soil* 195, 293-298.
- Sharom, M.S. y Edgington, L.V.. 1986. Mobility and dissipation of metalaxyl in tobacco soils. *Can. J. Plant Sci.* 66, 761-771.
- Shea, P. J. y Weber, J. B. 1983. Effect of soil pH on flouiridone activity and persistence as determinated by chlorophyl measurements. *Weed Sci.* 31, 347-350.
- Shen, Y-H. 1999. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere* 38(7), 1505-1515.

- Silva, J.P.D.; Silva, A.M.D.; Khimelinskii, I.V.; Martinho, J.M.G.; Ferreira, L.F.V.. 2001. Photophysics and photochemistry of azole fungicides: triadimefon and triadimenol. *J. Photochem. Photobiol. A* 142, 31-37.
- Sluszny, C.; Graber, E.R. y Gerstl, Z. 1999. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 395-410.
- Spark, K.M. y Swift, R.S. 1994. Investigation of some of the parameters affecting the fluorescence spectra of humic substances. En "*Humic substances in the Global Environment and Implications on Human Health*" (eds. N. Senesi and T.M. Miano), Elsevier, Amsterdam, pp. 153-160.
- Spark, K.M. y Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-161.
- Spencer, W.F.; Cliath, M.M.; Jury, W. A.; Zhang, L.Z. 1988. Volatilization of organic chemicals from soil as related to their Henry's Law constants. *J. Environ. Qual.* 17, 504-509.
- Steelink, C. y Petsom, A. 1987. Structural features of lignins and humic substances as revealed by spin-echo and broadband decoupled C-13 NMR spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 62, 165-174.
- Stevenson, F.J. 1985. Geochemistry of soil humic substances. En: "*humic substances in soil, sediment, and water*" (ed. Aiken, G.R.; McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.), Wiley-Interscience, New York, pp. 13-52.
- Stork, P.R. 1995. Field leaching and degradation of soil applied herbicides in a gradationally textured alkaline soil: chlorsulfuron and triasulfuron. *Aust. J. Agric. Res.* 46, 1445-1548.
- Sukop, M. y Cogger, C.G. (1992). Adsorption of carbofuran, metalaxyl and simazine:  $K_{OC}$  evaluation and relation to soil transport. *J. Environm. Sci. Health B* 27,565-590.
- Sukul, P. y Spiteller, M. 2001. Influence of biotic and abiotic factors on dissipating metalaxyl in soil. *Chemosphere* 45(6-7), 941-947.
- Tam A-C. y Sposito, G. 1993. Fluorescence spectroscopy of aqueous pine litter extracts: effects of humification and aluminium complexation. *J. Soil Sci.* 44, 513-524.
- Terce, M. y Calvet, R. 1977. Some observations on the role of Fe and Al and their hydroxides in the adsorption of herbicides by montmorillonite. *Zeitschrift fur Pflanzenschutz* 8, 237-243.

- Theng, B.K.G. 1974. The chemistry of clay-organic reactions, Wiley-Interscience, New York.
- Tisdall, J.M. y Oades, J.M. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.* 33, 670-673.
- Tomlin, C D S (ed). 2000, *The Pesticide Manual* - Twelfth Edition, British Crop Protection Council: Farnham, Surrey, pp. 603; 922 y 935.
- Topalov, A.; Molnár-Gábor, D y Csanádi, J. 1999. Photocatalytic oxidation of fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO<sub>2</sub>, *Wat. Res.* 33(6), 1371-1376.
- Torrents, A. y Jayasundera, S. 1997. The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. *Chemosphere* 35(79), 1549-1565.
- Traina, S.J.; Novak, J; Smeck, N.E. 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.* 19, 151-153.
- Unkrainczyk, L. y Rashid, N. 1995. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals. *J. Agric. Food Chem.* 43(5), 855-857.
- Van Genuchten, M.T.H.; Ralston, D.E.; Germann, P.F 1990. Transport of water and solutes in macropores. *Geoderma Special ed.* 46.
- Vance, E.D.; Brookes, P. C. y Jenkinson, D.S. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.* 19(6), 703-707.
- Varadachari, C.; Mondal, A.H. y Ghost K. 1991. Some aspects of clay humus complexation: effect of exchangeable cations and lattice charge. *Soil Sci.* 151, 220-227.
- Visser, S.A 1983. Fluorescence phenomena of humic matter of aquatic origin and microbial cultures. En "*Aquatic and terrestrial humic materials*" (eds. R. F. Christman y E. T. Gjessing), Ann Arbor Science, Ann Arbor, (Michigan) M.I., pp. 183-202.
- Vo-Dinh, T. 1978. Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry. *Anal. Chem.* 50(3), 396-401.
- Walker, A. y Welch, S.J. 1989. The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl and triasulfuron. *Weed Res.* 29, 375-383.



- Walker, A.; Cotterill, E. G.; Welch, S. J. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Research* 29, 281-287.
- Washburn, E. W. 1921. Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 7, 115-116.
- Watson, J.R., Posner, A. M.; Quirk, J.P. 1973. Adsorption of the herbicide 2,4-D on goethite. *J. Soil Sci.* 24, 503-511.
- Wauchope, R. D. 1978. The pesticide content of surface water drainage from agricultural fields: a review. *J. Environ. Qual.* 7, 459-472.
- Wauchope; R.D. y Leonard, R. A. 1980. Maximum pesticide concentrations in agricultural runoff: a semiempirical prediction formula. *J. Environ. Qual.* 9, 665-672.
- Wauchope, R. D. y Myers; R. S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediments aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* 14, 132-136.
- Wauchope, R.D., Williams, R.G., Marti, L.R. 1989. Runoff of sulfometuron-methyl and cyanazine from small plots: effects of formulation and grass cover. *J Environ. Qual.* 19, 119-125.
- Wauchope, R.D.; Yeh, S.; Linders, J.B.H.J.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kördel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M. y Unsworth, J.B. 2002. Review: Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.* 58, 419-445.
- 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(3), 584-588.
- Weber, J. B. 1991. Fate and behaviour of herbicides in soils. *Applied Plant Science* 5(1), 28-41.
- Weber, J.B. y Miller, C.T. 1989. Organic chemical movement over and through soil. En "*Reactions and movement of organic chemicals in soils*" (eds. B. L. Sawhney y K. Brown). American Society for Agronomy, Madison, WI., pp 305.
- Weber, J. B.; Swain, L. R.; Streck, H. J. y Sartori, J. L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En "*Research Methods in Weed Science*" (ed. N. D. Camper). Southern Weed Science Society. Champaign, IL, pp 189-200.
- Weber J.B.; Shea, P.H. y Weed, S.B. 1986. Fluoridona retention and release in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 582-588.

- Weed, S.B. y Weber, J.B. 1974. Pesticide-organic matter interactions. En "*Pesticides in Soil and Water*" (ed. W.D. Guenzi), SSSA, WI, Madison, pp. 39-60.
- Wershaw, R.L. 1986. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* 1, 29-45.
- White, R. E.; Dyso, J. S.; Gerstl, Z. y Yaron, B. 1986. Leaching of herbicides through undisturbed cores of structures clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 277-283.
- Wienhold, B.J. y Gish, T. J. 1994. Effect of formulation and tillage practice on volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 23(2), 292-298.
- Williams, C.F.; Letey, J.; Farmer, W.J. Nelson, S.D.; Ben-Hur, M. 2000. Facilitated transport of nanopramide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64, 590-594.
- Williams, C.F.; Letey, J.; Farmer, W.J. 2002. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns. *J. Environ. Qual.* 31, 619-627.
- Wilson, P. C.; Whitwell, T. y Klaine, S. J. 2000. Metalaxyl and Simazine Toxicity to and Uptake by *Typha latifolia*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 282-288.
- Wit, J.C.M.; Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K. 1993. Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* 27(10), 2005-2014.
- Wolfe, N. L.; Mingelgrin, U.; Miller, G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. En "*Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling.*" (ed. H. H. Cheng). SSSA, Madison, WI, pp. 103-168.
- Woloshuk, C. P., Sisler, H. D. y Vigil, E. L. 1983. Action of the antipenetrant, tricyclazole, on appressoria of *Pyricularia oryzae*. *Physiol. Plant. Pathol.* 22(2), 245-259.
- Worrall, F.; Parker, A.; Rae, J. E. y John, A. C. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport, *J. Environ. Qual.* 28, 595-604.
- Worrall, F.; Fernandez-Perez, M.; Johnson, A.C.; Flores-Cesperedes, F.; Gonzalez-Pradas, E. 2001. Limitation of the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *J. Contaminant Hydrology* 49, 241-262.
- Worthing, C.R. y Hance, R.J. (1991). *The pesticide Manual*. 9<sup>th</sup> Edition, BCPC, Surrey, U.K., pp.846.

- Xing, B. 1997. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphtalene. *Chemosphere* 35(3), 633-642.
- Xing, B.; Pignatello, J.J. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly (vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 792-799.
- Yang, Y. y Zhang, D. 1995. Concentration effect on the fluorescence spectra of humic substances. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26(15/16), 2333-2349.
- Yen, J-H; Sheu, W-S; Wang, Y-S. 2003. Dissipation of the herbicide oxyfluorfen in subtropical soils and its potential to contaminate groundwater. *Ecotoxicology & Environ. Safety* 54(2), 151-156.
- Zech, W; Ziegler, F., Kögel-Knabner, I; Haumaier, L. 1994a. Humic substances distribution and transformation in forest soils. *Sci. Total Environ.* 117/118, 155-174.
- Zech, W; Guggenberger, G. y Schulten, H-R. 1994b. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effects of anthropogenic soils acidification. *Sci. Total Environ.* 152, 49-62.
- Zsolnay, A. 1996. Dissolved Humus in soil waters. En "*Humic substances in terrestrial ecosystems*", (ed. A. Piccolo), Elsevier, Amsterdam, pp. 171-223.
- Zsolnay, A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, defenitions, and functions. *Geoderma* 113, 187-209.
- Zsolnay, A. y Steindl, H. 1991. Geovariability and biodegradability of the water-extractable organic material in an agricultural soil. *Soil Biol. Biochem.* 23(11), 1077-1082.
- Zsolnay, A; Görlitz, H. 1994. Water extractable organic matter in arable soils: effects of drought and long-term fertilization. *Soil. Biol. Biochem.*, 26(9), 1257-1261.
- Zsolnay, A.; Baigar, E.; Jimenez, M.; Steinweg, B; Saccomandi, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38(1), pp 45-50.
- Zysset, M. y Berggren, D. 2001. Retention and release of dissolved organic matter in podzol B horizons. *European J. Soil Sci.* 52, 409-421.

## ***VI. Artículos Publicados***

---

# Adsorption–desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components

Maria C Fernandes, Lucía Cox,\* María C Hermosín and Juan Cornejo

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, PO Box 1052, 41080 Sevilla, Spain*

**Abstract:** Adsorption–desorption studies of metalaxyl in fifteen agricultural soil samples from Southern Portugal and Spain were performed following a batch equilibration method. Very high sorption was observed on a clay soil of high content in altered illite, but, when this soil was excluded from regression analysis, organic matter (OM) was the most important single soil property affecting sorption at low concentrations of metalaxyl. At higher concentrations, no correlation was observed with any soil property. The relevance of OM on sorption was also corroborated by the increase in sorption coefficients when soil OM was increased artificially by the addition of an organic amendment. Sorption studies with the colloidal fraction of selected soils also revealed the importance of mineral surfaces in metalaxyl sorption. Sorption of metalaxyl in most of the soil samples was hysteretic. Selected soil samples were incubated in the dark, sampled periodically and extracted for their fungicide content. Metalaxyl half-lives increased with sorption and OM content of the soil, and were specially high in the amended soil. Leaching studies in hand-packed columns under saturated/unsaturated flow conditions showed an inverse relation between leaching and sorption. Recoveries from the soil columns were close to 80% of the metalaxyl applied, except for the soil which OM was artificially increased, in which recovery was lower and this has been attributed to the much higher irreversibility of metalaxyl sorption in the amended soil.

© 2003 Society of Chemical Industry

**Keywords:** sorption–desorption; metalaxyl; soil; dissipation; leaching; soil clay

## 1 INTRODUCTION

Pesticide contamination of surface and groundwaters is a present concern encouraging research to understand the fate and redistribution of these chemicals in soil and water. Adsorption, degradation and movement through the soil profile determine the fate of pesticides in soil and aquatic environments. Because sorption processes directly or indirectly determine the amount of pesticide in solution, adsorption and desorption of the pesticide control degradation and movement in soil to a great extent. Pesticide that is sorbed to soil particles is not instantaneously available for biodegradation, whereas desorption of pesticide molecules into solution makes molecules available to soil micro-organisms. Alongside this, sorption reduces transport in soil whereas desorption favours leaching through the soil profile.<sup>1–3</sup>

Organic matter has been considered the primary adsorbent for pesticides,<sup>4</sup> although many studies also reveal the relevance of mineral surfaces in sorption, specially below a certain organic carbon level and in the case of polar pesticides.<sup>5–7</sup> The soil clay fraction as a whole (mineral and organic components) has

been shown to be responsible for the sorption of many polar pesticides.<sup>8–10</sup> In soil, clay and organic components are usually intimately associated such that their individual effects on sorption are difficult to separate. The importance of the different components of soil on pesticide sorption is generally evaluated by determining the sorption behaviour on selected soils and, in some cases, by investigating changes in sorption after removing soil components.<sup>10–12</sup>

Metalaxyl is a fungicide with residual and systemic activity and it is used as soil and foliar treatment. Muller and Busser<sup>13</sup> have detected amounts higher than 100 ng litre<sup>-1</sup> of metalaxyl in agricultural drainage water. It has been shown to adsorb on organic matter,<sup>14</sup> although sorption on soil mineral surfaces has also been reported,<sup>15,16</sup> especially when low organic matter soils were considered.<sup>14</sup> Laboratory mobility studies using soil thin layer chromatography<sup>14</sup> and soil column studies<sup>16–18</sup> revealed an inverse relationship between sorption and leaching.

The aim of this study was to investigate the role of organic and mineral surfaces in metalaxyl sorption, by performing studies on a large number

\* Correspondence to: Lucía Cox, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, PO Box 1052, 41080 Sevilla, Spain  
E-mail: lcox@irnase.csic.es

Contract/grant sponsor: Ministry of Science and Technology of Spain; contract/grant number: AGL 2001-1554

Contract/grant sponsor: Research Group RNM 124 of Junta de Andalucía; contract/grant number: AGL 2001-1554

Contract/grant sponsor: Foundation for Science and Technology (FCT) of Portugal; contract/grant number: BFRH/BD/721/2000

(Received 26 September 2002; accepted 6 November 2002)

of soils of two different regions which vary in their physicochemical properties and by examining the influence of peroxidation and organic amendment on sorption of metalaxyl. A second objective of this paper was to relate sorption with dissipation studies and relative mobility in selected soils and a soil amended with an organic amendment.

## 2 EXPERIMENTAL METHODS

### 2.1 Fungicide and soils

Metalaxyl [methyl *N*-(2-methoxyacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-DL-alaninate; Fig 1] (chemical purity > 97.7%) was supplied by Industrias Químicas de Navarra, SA, Pamplona. This fungicide is a crystalline solid with melting point 71.8–72.3 °C, vapour pressure 0.75 mPa at 25 °C, water solubility at 22 °C 8.4 g litre<sup>-1</sup> and molecular mass 279.3.<sup>19</sup>

Ten agricultural soil samples from Southern Portugal, seven from the area of Beja (B) and three from the area of Serpa (S), and five soil samples from Southern Spain (P and AL) which had not been treated with metalaxyl in the last 10 years were used in this study. All samples were collected from the 0–10-cm upper layer of the horizon. Soil samples were air-dried, sieved to pass a 2-mm mesh and stored at room temperature. Soil sample B7 was

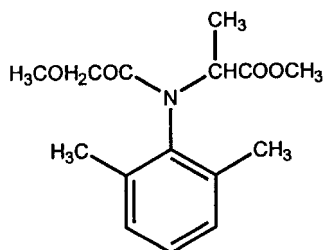


Figure 1. Structure of metalaxyl.

also amended (100 g kg<sup>-1</sup>) with a commercial humic amendment (FS) of 85% dry matter and 31.5% organic matter. The physicochemical properties of the soil samples were determined following the usual laboratory methodology and the clay mineralogy by X-ray diffraction procedures on oriented specimens.<sup>20</sup> Physicochemical properties, clay mineralogy and classification are given in Table 1. The different clay mineralogy of the soils should be noticed. Soils from Beja and Serpa are characterized by a very high montmorillonite content, whereas soils from southern Spain are rich in illite. Also organic matter (OM) contents are relatively low, with only three soil samples (S2, P1 and P7) with OM above 2%.

The colloidal fraction (soil clay) of the soils P7 and P10 was obtained by sedimentation using the pipette method with previous carbonate elimination.<sup>21</sup> The soil clays were treated with 30% hydrogen peroxide for removal of organic matter and then washed with calcium chloride solution (0.5 M) and freeze-dried.

### 2.2 Sorption–desorption studies

Sorption isotherms were measured using a batch equilibration method. Duplicates of 5 g of each soil were treated with 10 ml of metalaxyl solutions with concentration ( $C_i$ ) ranging from 5 to 100  $\mu$ M made up in 0.01 M calcium chloride. For the soil clays P7 and P10, 0.5 g of clay was treated with 10 ml of 20  $\mu$ M metalaxyl solution. The suspensions were shaken at 20 ( $\pm 2$ ) °C for 24 h and centrifuged at 12 000 rev min<sup>-1</sup> at the same temperature. Supernatants were filtered through 0.2- $\mu$ m diameter nylon filters and equilibrium concentrations ( $C_e$ ) determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) with a photodiode array detector. The following conditions were used: Nova-Pack C18 column, 150 mm  $\times$  3.9 mm; flow rate,

Table 1. Classification, physicochemical properties and clay mineralogy of the soils

Soil	Depth (cm)	Classification <sup>a</sup>	pH	OM (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	I <sup>b</sup> (%)	M <sup>b</sup> (%)	K <sup>b</sup> (%)
B1	0–30	Typic Chromoxererts*	8.1	1.00	43.7	27.6	28.7	0.8	2	93	5
B2	0–30	Typic Chromoxererts*	7.9	1.10	32.6	25.4	42.0	0.0	2	84	14
B3	0–30	Typic Chromoxererts*	7.9	0.93	26.4	22.5	51.2	0.0	0	97	3
B4	0–30	Calcic Xerochrepts*	7.9	1.17	36.9	23.0	40.2	0.0	0	77	23
B5	0–30	Haploxeralfs*	7.8	0.45	25.5	23.0	51.5	0.0	0	83	13
B6	0–30	Typic Chromoxererts*	7.8	1.59	27.8	26.4	55.8	0.0	11	85	4
B7	0–30	Aquic Haploxeralfs*	7.0	0.76	17.4	21.9	60.7	0.0	9	75	9
B7 + FS	—	—	7.0	1.52	17.4	21.9	60.7	0.0	9	75	9
S1	0–30	**	7.6	1.81	45.4	21.0	35.7	0.0	4	90	6
S2	0–30	**	8.2	2.36	47.5	27.3	23.5	20.9	7	89	4
S3	0–30	**	8.0	1.48	15.5	11.5	73.0	4.1	10	86	4
P1	5–20	Xerofluent	7.7	2.24	44.3	43.6	12.1	24.0	66	18	16
P2	5–20	Typic Rhodoxeralfs	7.9	0.99	20.4	8.9	70.7	0.6	59	20	20
P7	0–25	Entic Pelloxererts	7.6	2.54	53.2	35.8	11.9	16.0	36	34	30
P10	0–20	Salorthidic fluvaquent	7.5	0.83	67.7	32.0	0.3	16.0	37	11	16
AL	0–20	**	7.9	1.31	23.0	23.0	54.0	7.6	40	10	50

<sup>a</sup> \*\*: Classification according to Cardoso<sup>35</sup>; \*\*soil data not available for classification.

<sup>b</sup> I: illite; M: montmorillonite; K: kaolinite.

1 ml min<sup>-1</sup>; eluent system, methanol + water (50 + 50 by volume); detection wavelength, 230 nm; injection volume, 25 µl. Standard concentrations of metalaxyl ranged from 2 to 120 µM. Desorption was followed immediately after adsorption using the highest  $C_i$  by replacing half of the supernatant with 0.01 M calcium chloride solution. This desorption cycle was repeated at least three times for each sample.

Sorption isotherms were obtained by plotting the amount of metalaxyl sorbed ( $C_s$ , µmol kg<sup>-1</sup>) versus the equilibrium concentration ( $C_e$  µM) and fitted to the Freundlich equation:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{n_f}$$

Sorption constants  $K_f$  and  $n_f$ , which indicate adsorption capacity evaluated at  $C_e = 1$  µM and intensity, respectively, were calculated. The amount of metalaxyl sorbed at 20 µM equilibrium concentration was calculated as a distribution coefficient  $K_d$

$$K_{d20} = \frac{C_s}{C_e}$$

Desorption isotherms were also fitted to Freundlich equation and desorption coefficients calculated. A desorption hysteresis coefficient was calculated as the percentage of ratio between the sorption and desorption isotherms slopes:

$$H = \frac{n_{f_{ads}}}{n_{f_{des}}} \times 100$$

### 2.3 Dissipation in soils

Duplicate amounts (500 g) of soils B6, B7, B7 + FS, S2, P2 and P7 were treated with 53.7 ml of 50 mM aqueous solution of metalaxyl to give a concentration of 15 mg kg<sup>-1</sup> dry soil. The appropriate volume of water was added to each soil to have a final moisture content of -0.33 KPa. Soils samples were thoroughly mixed by passing them at least three times through a sieve, and then transferred to Kilner jars where they were incubated in the dark at 20 (±2) °C for 35 days. Moisture content was maintained constant throughout the experiment by adding distilled water as necessary. Soils were sampled periodically and metalaxyl extracted by shaking 10 g of soil with 20 ml of methanol for 24 h (recoveries > 90%). Methanol extracts were analysed by HPLC as earlier described. Metalaxyl dissipation curves were fitted to first-order kinetics ( $C = C_i e^{-Kt}$ ) and half-lives ( $t_{1/2}$ ) calculated.

### 2.4 Leaching experiments

Leaching was studied in 30 cm × 5 cm methacrylate columns made up of six 5-cm-long rings sealed with silicon. The top ring was filled with sea sand and the bottom ring with sea sand plus glass wool in order to minimize losses of soil and contamination of leachate with soil particles. The other four rings were filled with 2-mm sieved soil. Bulk densities varied from 1.20 to 1.35 g cm<sup>-3</sup>. Duplicate columns

were used for the same soils used in dissipation studies (soils B6, B7, B7 + FS, S2, P2 and P7). Before the application of the fungicide, columns were conditioned with calcium chloride solution (0.01 M; 250 ml) and then allowed to drain for 24 h. The pore volumes for each soil column were calculated from the difference between the amount of water applied and the amount of water recovered in leachates in this saturation step. The amount of fungicide corresponding to an application rate in soils of 15 kg ha<sup>-1</sup> was applied to the top of the columns as a methanol solution. Twenty-four hours after metalaxyl application, columns were leached by applying calcium chloride solution (0.01 M; 50 ml) at one time during 35 days. Leachates were collected daily, filtered and analysed directly by HPLC for their fungicide content as described above.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Sorption studies

Metalaxyl sorption–desorption isotherms for some soil samples are given in Fig 2. Most of the isotherms are L-type or C-type. According to Giles *et al.*,<sup>22</sup> L-isotherms correspond to a decrease of site availability as the solution concentration increases, whereas C-type isotherms indicate a constant partition between the solid and the liquid phase. Examples of systems showing these types of isotherm are those of high polar solutes and substrate,<sup>23</sup> and this agrees with the high water solubility of metalaxyl (8.4 g litre<sup>-1</sup>) and high clay content and low OM content of the soils studied (Table 1). The different shapes of the adsorption isotherms indicate that there is more than one adsorption mechanism involved in metalaxyl sorption, due to the heterogeneous nature of the soil surfaces.<sup>9</sup>

The sorption constants obtained for each soil after fitting sorption isotherms to Freundlich equation are presented in Table 2. Adsorption coefficients

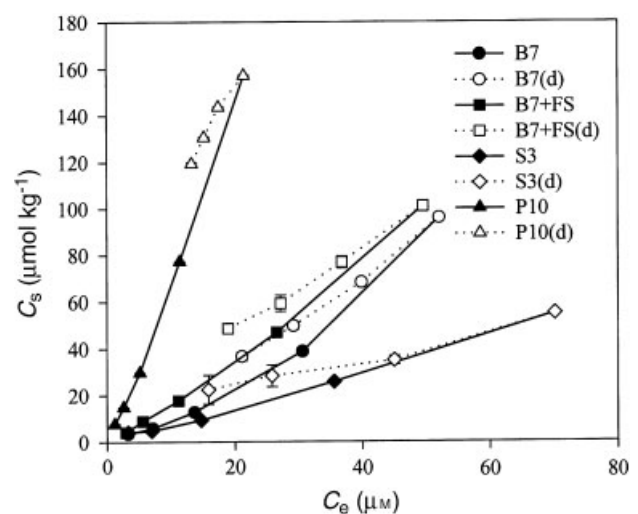


Figure 2. Metalaxyl adsorption and desorption (d) isotherms in soils B7, B7 + FS, S3 and P10.

**Table 2.** Freundlich adsorption ( $K_{fa}$ ,  $n_{fa}$ ) and desorption ( $n_{fd}$  and  $H$ ) constants and  $K_d$  at 20  $\mu\text{M}$  equilibrium concentration for metalaxyl in each soil sample

Soil	$K_{fa}^a$ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	$n_{fa}$ ( $\pm\text{SEM}$ )	$r^2$ (a)	$K_d20$	$n_{fd}$ ( $\pm\text{SEM}$ )	$r^2$ (d)	$H$
B1	0.54 (0.36–0.77)	1.26 ( $\pm 0.14$ )	0.966	1.16	0.73 ( $\pm 0.08$ )	0.979	172.6
B2	0.70 (0.57–0.85)	1.16 ( $\pm 0.07$ )	0.988	1.11	0.96 ( $\pm 0.09$ )	0.982	120.8
B3	0.62 (0.53–0.74)	1.19 ( $\pm 0.06$ )	0.993	1.10	0.86 ( $\pm 0.11$ )	0.970	138.4
B4	0.78 (0.67–0.91)	1.13 ( $\pm 0.05$ )	0.993	1.16	0.91 ( $\pm 0.08$ )	0.984	124.2
B5	0.61 (0.46–0.81)	1.19 ( $\pm 0.10$ )	0.979	1.08	0.78 ( $\pm 0.09$ )	0.977	152.6
B6	1.00 (0.75–1.33)	0.99 ( $\pm 0.09$ )	0.971	0.96	0.82 ( $\pm 0.09$ )	0.978	120.7
B7	0.64 (0.87–0.47)	1.22 ( $\pm 0.01$ )	0.976	1.22	1.06 ( $\pm 0.05$ )	0.995	114.8
B7 + FS	1.21 (1.28–1.14)	1.12 ( $\pm 0.02$ )	0.999	1.76	0.76 ( $\pm 0.06$ )	0.986	147.3
S1	1.59 (1.12–2.25)	0.91 ( $\pm 0.13$ )	0.946	1.20	0.70 ( $\pm 0.07$ )	0.976	130.0
S2	1.41 (1.38–1.94)	0.83 ( $\pm 0.11$ )	0.950	0.85	0.68 ( $\pm 0.09$ )	0.964	122.1
S3	1.06 (0.76–1.45)	0.98 ( $\pm 0.11$ )	0.956	1.00	0.58 ( $\pm 0.09$ )	0.951	169.0
P1	1.20 (0.83–1.73)	0.89 ( $\pm 0.13$ )	0.942	0.86	0.76 ( $\pm 0.09$ )	0.970	117.1
P2	0.61 (0.39–0.95)	1.02 ( $\pm 0.15$ )	0.939	0.65	0.92 ( $\pm 0.11$ )	0.970	111.0
P7	1.46 (1.20–1.78)	1.04 ( $\pm 0.07$ )	0.985	1.62	0.91 ( $\pm 0.08$ )	0.985	114.3
P10	5.70 (5.30–6.13)	1.07 ( $\pm 0.04$ )	0.996	9.17	0.58 ( $\pm 0.05$ )	0.988	184.9
AL	0.43 (0.37–0.50)	1.13 ( $\pm 0.05$ )	0.993	0.64	0.90 ( $\pm 0.08$ )	0.985	125.9

<sup>a</sup> Numbers in parentheses are errors about the mean  $K_f$ ,  $P = 0.005$ .

$K_f$  and  $n_f$  varied from 0.43 to 5.7 and 0.83 to 1.26, respectively.  $K_f$  values indicate that metalaxyl is adsorbed in moderate amounts compared with other pesticide adsorption studies performed in our laboratory with these soils and under similar experimental conditions.<sup>2,9,24,25</sup> Except for soil P10,  $K_f$  values obtained are similar to those reported by Andrades *et al*<sup>14</sup> for metalaxyl in vineyards soils of low OM content, and much lower than those reported by Sharma and Awasthi<sup>16</sup> for metalaxyl in two clay soils, despite the high clay content of our soils. Only P10 showed a very high sorption capacity for metalaxyl. Soil P10 is a saline soil from marshes of southern Spain affected by high salt concentrations, which give rise to surface alterations of its illitic clay so that it behaves like smectite,<sup>26,27</sup> and hence shows a very high sorption capacity for polar organic compounds.<sup>10,25</sup>

Desorption curves for some selected soils (P10, B7, B7 + FS and S3) are shown in Fig 2. Metalaxyl sorption was found to be hysteretic, showing higher amounts of metalaxyl adsorbed as a function of the equilibrium concentration when compared with the adsorption isotherm. Desorption isotherms were adjusted to the Freundlich equation and desorption coefficients  $n_{fd}$  calculated and given in Table 2, together with correlation coefficients and hysteresis coefficients ( $H$ ). The slope of the adjusted desorption isotherms ( $n_{fd}$ ) is in every case smaller than the adsorption ones ( $n_{fa}$ ), thus rendering  $H$  coefficients > 100%. It should be noticed that the highest  $H$  coefficient corresponds to soil P10, of higher sorption capacity.

The influence of soil properties on the adsorption capacity at low ( $K_f$ ) and high ( $K_d20$ ) concentrations of metalaxyl was assessed by simple linear regression analysis, and regression coefficients obtained are shown in Table 3. When all the soils were considered,

**Table 3.** Regression coefficients ( $r^2$ ) between  $K_f$  and  $K'_f$  (without soil P10) and  $K_d20$  and  $K_d20'$  (without soil P10) and soil properties<sup>a</sup>

Soil Property	$K_f$	$K'_f$	$K_d20$	$K_d20'$
Clay (%)	0.487**	0.280	0.366	0.016
Illite (%)	0.054	0.003	0.029	0.150
Kaolinite (%)	0.120	0.064	0.000	0.042
Montmorillonite (%)	0.156	0.006	0.150	0.108
pH	0.071	0.050	0.092	0.431*
Organic matter (%)	0.000	0.709***	0.048	0.020

<sup>a</sup> \*-significant at 0.1 to 0.05 level; \*\*-significant at 0.05 to 0.01 level; \*\*\*-significant at 0.01 to 0.001 level.

there was significant but low correlation between  $K_f$  and soil clay as a whole, but not with illite, kaolinite or montmorillonite. When soil P10, of very high sorption capacity and very high clay content, was excluded, OM content was the only soil property significantly affecting the retention of metalaxyl with a very high correlation coefficient. No significant correlation was found with clay or clay type when soil P10 was excluded. The same correlation with organic content was reported by Andrades *et al*,<sup>14</sup> whereas the contrary was reported by Sukop and Cogger<sup>15</sup> and Sharma and Awasthi,<sup>16</sup> who found that metalaxyl preferentially sorbed on mineral surfaces in a study with twelve soils of an average OM content of 1.2%. Also Andrades *et al*<sup>14</sup> found the same contribution of clay to metalaxyl sorption when only low OM soils were considered. When sorption capacity was evaluated at higher equilibrium concentration ( $C_e = 20 \mu\text{M}$ ), no relationship was observed between any soil property and sorption of metalaxyl. Such results indicate that metalaxyl molecules have preference for organic matter when the available soil surface for adsorption is high. However, when the available surface is reduced for adsorption, other soil components such as soil clay may also



**Table 4.** Physicochemical properties of the soil clays before and after hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) treatment and distribution coefficient  $K_d$  calculated at  $20\ \mu M$  equilibrium concentration ( $K_d20$ )

Soil clay	pH	Organic C (%)	CEC (meq $100\ g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$K_d20$
P7	6.9	1.44	70	120	9.85 ( $\pm 1.25$ )
P7 + $H_2O_2$	6.3	0.21	53	130	9.52 ( $\pm 0.92$ )
P10	7.0	0.54	45	104	2.85 ( $\pm 0.77$ )
P10 + $H_2O_2$	6.9	0.12	27	138	57.52 ( $\pm 1.48$ )

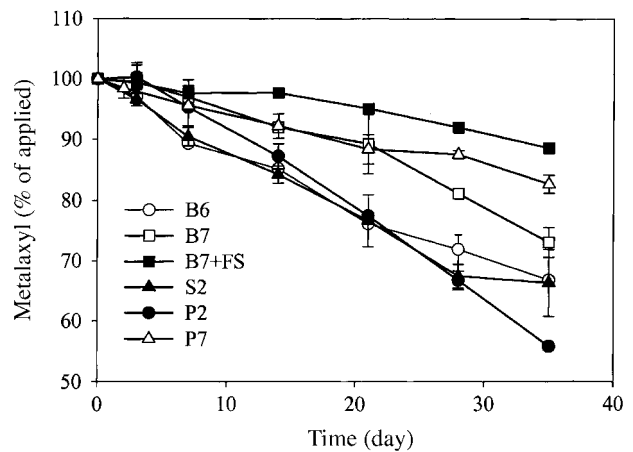
contribute. The contribution of soil clays to metalaxyl sorption at high concentrations of the pesticide also agrees with the increase in metalaxyl sorption by pure montmorillonite with solution concentration,<sup>14</sup> since water molecules present in the hydration sphere of the exchange cations of this mineral can hinder the adsorption of organic compounds when they are present at very low concentrations.

However, when soil organic matter of soil B7, of very low organic matter content (Table 1), was increased artificially by soil amendment with FS (from 0.76 to 1.52%), sorption coefficients  $K_f$  also increased from 0.64 to 1.21. These results confirm that both mineral and organic surfaces contribute to metalaxyl sorption.

In order to assess the relative contribution of soil mineral and organic colloids, sorption studies with the colloidal fraction of P7 (highest organic matter content, Table 1) and soil P10 (highest sorption capacity, Table 2), before and after treatment with hydrogen peroxide were performed. Characterization of the soil clays is given in Table 4. Treatment with hydrogen peroxide reduced the organic carbon content of the clay, decreased pH and cation exchange capacity and increased specific surface area ( $S_{BET}$ ), specially in the case of soil P10 clay (Table 4). In the case of soil P7, sorption of metalaxyl remained unaffected after hydrogen peroxide treatment, whereas sorption on P10 increased greatly over that of the untreated clay (Table 4). The high increase in  $S_{BET}$  of P10 after treatment with hydrogen peroxide is probably the reason for the high increase in sorption of metalaxyl on this soil clay. Interactions between clay and organic matter reduces the availability of surfaces to pesticide sorption,<sup>11</sup> and elimination of organic matter associated to the mineral surface of the clay fraction increases the surface available for sorption of metalaxyl. Similar results have been obtained for the herbicides metamitron and thiazafurion in soil clay suspensions.<sup>10</sup> Moreover, the contribution of the polar interlayer surfaces of expandable layer silicates (not measurable by the BET method) should be more important in the case of soil clay P10. These results corroborate the important role of the mineral surfaces in metalaxyl sorption.

### 3.2 Dissipation in soils

Figure 3 shows the changes in total metalaxyl recovered from the four natural soils studied (B6,

**Figure 3.** Metalaxyl dissipation curves in soils B6, B7 + FS, S2, P2 and P7.

B7, S2, P2 and P7) and soil B7 amended with 10% FS versus incubation time, and Table 5 the half-lives calculated from fitting dissipation curves to first-order kinetics. The mean half-life of metalaxyl in the natural soils is 75 days, which agrees with similar laboratory studies by Droby and Coffey<sup>28</sup> and with field studies performed by Davison and McKay.<sup>29</sup>

Metalaxyl dissipation is faster in soil P2 than in the other natural soils, similar in soils S2 and B6, and slower in P7 and B7 soils. The lower persistence of metalaxyl in P2 can be attributed to its low OM and clay content, producing the lowest sorption coefficients  $K_f$  and  $K_d20$  (Table 2). Sorption protects pesticides from degradation, since it makes the molecules unavailable to soil micro-organisms, whereas desorption favours biodegradation.<sup>30</sup> The lower hysteresis coefficient,  $H$ , of P2 compared with the other soils (Table 2) indicates that metalaxyl sorption on P2 is not only low but also highly reversible, which also agrees with the lower  $t_{1/2}$  in this soil.

Soils B6 and S2 have similar  $t_{1/2}$  (Table 5) and  $K_d20$  and  $H$  coefficients (Table 2), but very different sorption coefficients  $K_f$  and soil composition, specially OM and clay content (Table 1). Soil S2 has a very high OM content, possibly responsible of its high  $K_f$  coefficients, since, according to regression studies, organic matter significantly affects the sorption of metalaxyl at low solution concentrations. These results indicate that other factors, including soil physical, chemical and microbial properties, may also affect degradation. In the case of S2, the faster dissipation

**Table 5.** Half-lives and regression coefficients calculated fitting metalaxyl dissipation curves to first order kinetics; position of the maximum (PM) of metalaxyl breakthrough curves

Soil	Half-life (days) <sup>a</sup>	<i>r</i> <sup>2</sup>	PM (pore volume)
B6	60 (52–63)	0.99	3.1
B7	80 (73–89)	0.95	2.8
B7 + FS	217 (191–239)	0.94	3.8
S2	56 (53–60)	0.96	2.7
P2	42 (39–42)	0.97	2.3
P7	135 (128–143)	0.98	3.2

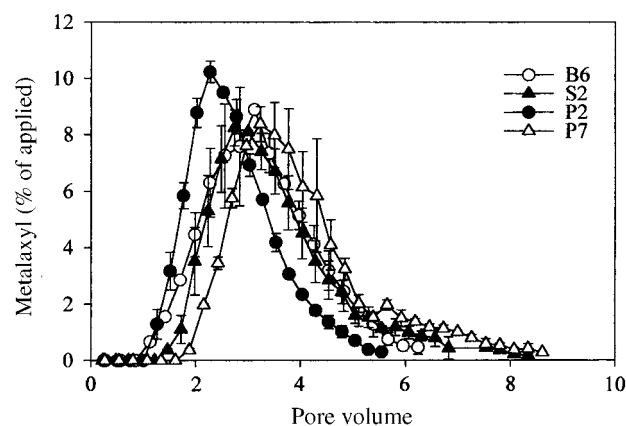
<sup>a</sup> Numbers in parentheses are errors about the mean,  $P = 0.005$ .

might be influenced by the high pH value (8.2) when compared with the other soils.

Metalaxyl half-lives,  $t_{1/2}$ , in soils B7, and especially in soil P7, indicate the highest stability of the fungicide when compared with the other natural soils. These soils have the highest  $K_d20$  values, and soil P7 also the highest sorption coefficient at low concentrations ( $K_f$ ), due to its high organic matter and clay contents (Table 1). When OM of B7 was increased by amendment with FS, the half-life significantly increased. This increase can be due to the increase in sorption ( $K_d20$  and  $K_f$ ), but also to a toxic effect of FS on soil bacteria or to preference of soil bacteria for OM of FS.

### 3.3 Leaching experiment

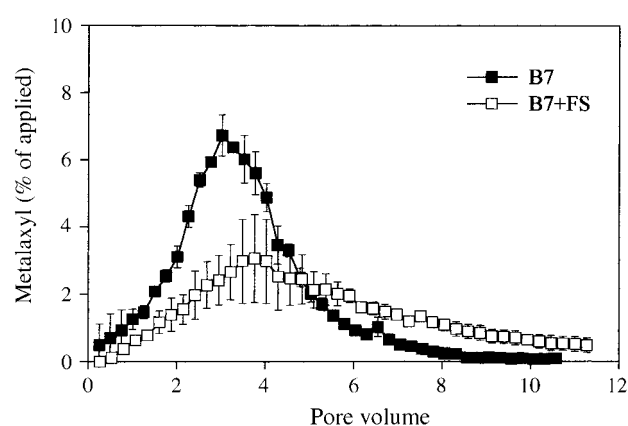
The water pore volumes after saturation of the soil columns were 176.25, 198.5, 186.25, 198.25, 177.5 and 185.75 ml for B6, B7, B7 + FS, S2, P2 and P7 respectively. Metalaxyl breakthrough curves (BTC) in B6, S2, P2 and P7 are given in Fig 4. Initial breakthrough occurs earlier in the sandy soils P2 and B6 and later in soils S2 and P7 of higher content in clay. There is also a negative relationship between breakthrough and OM of the soils ( $P2 < B6 < S2 < P7$ ). Besides soil texture, which determines hydraulic conductivity, the adsorption–desorption process also affects metalaxyl leaching.<sup>31,32</sup> All BTCs showed solute concentration peaks above one pore volume,

**Figure 4.** Metalaxyl breakthrough curves in soils B6, S2, P2 and P7.

which indicates that sorption processes are involved in leaching.<sup>33,34</sup>

In our leaching study with soil columns under saturated/unsaturated conditions, there is a clear inverse relationship between leaching and adsorption, as previously observed by Sharma and Awasthi<sup>16</sup> in mobility studies under unsaturated flow conditions. The position of the maximum (PM) of metalaxyl BTCs in soil P2, of lower  $K_f$  and  $K_d20$  (Table 2) appears at lower pore volumes (Table 5) when compared with the more sorptive systems. It should be noticed that, although metalaxyl breakthrough in sandy soil B6 occur as early as in soil P2, the maximum is shifted to the right when compared with soil P2, due to higher metalaxyl sorption on soil B6. The higher sorption of metalaxyl in soil P7 renders the latest breakthrough and position PM at the highest pore volumes. The amount of metalaxyl recovered in leachates of all natural soils was close to 80% of the initially applied fungicide for all soils, despite the different half-lives calculated in dissipation studies (Table 5).

Metalaxyl BTCs in B7 and B7 + FS are given in Fig 5. The increase in organic matter content upon amendment gave rise to later breakthrough and a flatter BTC, with a much lower maximum peak and at higher pore volumes (Table 5), which can be attributed to the increase in sorption (Table 2). Metalaxyl recovery from soil B7 was similar to that from the other natural soils (~80% of initial), whereas only 58% was recovered from B7 + FS. This seems to contradict dissipation studies, which indicated the highest half life of metalaxyl in B7 + FS among the other soils considered (Table 5). The higher irreversibility of sorption of metalaxyl in the organic-amended soil, as indicated by its much higher hysteresis coefficient, when compared with the other soils used in leaching studies (Table 2), can be the reason for this low recovery. In order to confirm this, B7 + FS soil columns were disassembled and soil from each ring extracted with methanol for their fungicide content as described earlier (Section 2.3). The percentages of initially applied metalaxyl recovered per soil ring were 3.5, 3.3, 4.5

**Figure 5.** Metalaxyl breakthrough curves in soils B7 and B7 + FS.

and 3.2%, which together with the total amount leached makes a total recovery (soil column + leachates) of 73% of the initially applied metalaxyl, which is similar to recovery in leachates of the natural soils.

#### 4 CONCLUSIONS

Sorption of metalaxyl is affected by both organic and mineral soil colloids. The relative contribution of both soil components is dependent on metalaxyl solution concentrations, which can be selected arbitrarily in batch experiments, and can also be very variable under natural field conditions, depending on application rate, water evaporation, carryover, etc. Sorption studies with soil clays reveal that in some cases inter-association between organic and mineral colloids can block pesticide sorption sites. Dissipation studies indicate that sorption protects metalaxyl from degradation, whereas leaching studies reveal that sorption retards pesticide movement in soil columns, so increasing residence time in the soil. Sorption reversibility is a key factor in determining the total amounts of metalaxyl that can be degraded or leached.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially financed by the Project AGL 2001-1554 from the Ministry of Science and Technology of Spain and Research Group RNM 124 of Junta de Andalucía. MC Fernandes acknowledges the Foundation for Science and Technology (FCT) of Portugal for the doctoral grant with reference BFRH/BD/721/2000 of the POCTI Program.

#### REFERENCES

- Pignatello JJ and Huang LQ, Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J Environ Qual* **20**:222–228 (1991).
- Cox L, Walker A, Hermosín MC and Cornejo J, Movement and simulation of the movement of thiazafuron, clopyralid and metamitron in soil columns. *Weed Res* **36**:419–429 (1996).
- Shelton DR and Doherty MA, A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Sci Soc Am J* **61**:1078–1084 (1997).
- Chiou CT, Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter, in *Reactions and movements of organic chemicals in soil*, SSSA Special Publication No. 22, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp 1–29 (1989).
- Roy WR and Krapac IG, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geological materials. *J Environ Qual* **23**:549–556 (1994).
- Brinkman UAT, On-line monitoring of aquatic samples. *Environ Sci and Technol* **29**:79–84 (1995).
- Hermosín MC, Cornejo J and Cox L, Calculation and validation of clay as predictor for polar or ionic pesticide adsorption by soils, in *Pesticide–soil interactions: some current research methods*, ed by Cornejo J and Jamet P, INRA, Paris, pp 1311–1400 (2000).
- Barriuso E, Benoit P and Bergheaud V, Role of soil fractionation in retention and stabilisation of pesticides in soils, in *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects*, ed by Copin A on behalf of COST 66 ACTION. European Study Service, Brussels, Belgium, pp 138–143 (1994).
- Cox L, Hermosín MC and Cornejo J, Adsorption and desorption of the herbicide thiazafuron as a function of soil properties. *Intern J Environ Anal Chem* **58**:305–314 (1995).
- Cox L, Hermosín MC, Celis R and Cornejo J, Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res* **31**:1306–1316 (1997).
- Pusino A, Liu W and Gessa C, Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. *Pestic Sci* **36**:283–286 (1992).
- Laird D, Yen PY, Koskinen WC, Steinheimer TR and Dowdy RH, Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ Sci Technol* **26**:1054–1061 (1994).
- Muller MD and Busser HR, Environmental behaviour of acetamide pesticide stereoisomers. 2. Stereo- and enantioselective degradation in sewage sludge and soil. *Environ Sci Technol* **29**:2031–2037 (1995).
- Andrades MS, Sánchez Martín MJ and Sánchez-Camazano M, Significance of soil properties in the adsorption and mobility of the fungicide metalaxyl in vineyards soils. *J Agric Food Chem* **49**:2363–2369 (2001).
- Sukop M and Cogger CG, Adsorption of carbofuran, metalaxyl and simazine:  $K_{OC}$  evaluation and relation to soil transport. *J Environ Sci Health B* **27**:565–590 (1992).
- Sharma D and Awasthi MD, Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow conditions. *Plant and Soil* **195**:293–298 (1997).
- Sharom MS and Edgington LV, The adsorption, mobility, and persistence of metalaxyl in soil and aqueous systems. *Canad J Plant Pathol* **4**:334–340 (1982).
- Bailey AM and Coffey MD, A sensitive bioassay for quantification of metalaxyl in soils. *Phytopathology* **74**:667–669 (1984).
- Tomlin CDS, *The Pesticide Manual*, 12th edn, BCPC, Farnham, Surrey, UK, pp 604 (2000).
- Brown G, *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, Mineral Society, London (1961).
- Jackson ML, *Soil chemical analysis advanced course*, 2nd edn, ed by Jackson ML, Madison WI, (1975).
- Giles CH, McEwan SN, Nakhwa SN and Smith D, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area in solids. *J Chem Soc* 3973–3993 (1960).
- Calvet R, Terce M and Arvieu JC, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann Agronom* **31**:33–385 (1980).
- Hermosín MC and Cornejo J, Soil adsorption of 2,4-D as affected by the clay mineralogy. *Toxicol Environ Chem* **31–32**:69–77 (1991).
- Roldán I, Hermosín MC and Cornejo J, Tricyclazol retention by soils. *Sci Total Environ* **132**:217–228 (1993).
- Amudson RG and Lund LJ, Changes in the chemical and physical properties of a reclaimed saline-sodic soil in the San Joaquin Valley of California. *Soil Sci* **140**:213–221 (1985).
- Arambarri P and Talibudeen O, Changes in the mineralogy of a cultivated marsh soil caused by simulated weathering. *J Soil Sci* **38**:13–17 (1987).
- Droby S and Coffey MD, Biodegradation process and the nature of metabolism of metalaxyl in soil. *Ann Appl Biol* **118**:543–553 (1991).
- Davison EM and McKay AG, Reduced persistence of metalaxyl in soil associated with its failure to control cavity spot of carrots. *Plant Pathol* **48**:830–835 (1999).
- Scow KM and Hutson J, Effect of diffusion and sorption on biodegradation: theoretical considerations. *Soil Sci Soc Am J* **56**:128–134 (1992).
- Gustafson DI, Groundwater-Ubiquity Score, a simple method for assessing pesticides leachability. *Environ Toxicol Chem* **8**:339–357 (1989).

- 32 Sukul P and Spiteller M, Metalaxyl: persistence, degradation, metabolism, and analytical methods. *Rev Environ Contam Toxicol* **164**:1–26 (2000).
- 33 Beck AJ, Johnston AEJ and Jones KC, Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Crit Rev Environ Sci Technol* **23**:219–248 (1993).
- 34 Gamerdinger AP, Dowling, KC and Lemley AT, Miscible displacement and theoretical techniques for simultaneous study of pesticide sorption and degradation during transport, in *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soils*, ed by Linn DM, SSSA Special Publication No. 32, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp 15–23 (1993).
- 35 Cardoso JVC, *Os solos de Portugal—sua classificação, caracterização e génese. 1—A Sul do rio Tejo*, Direcção-Geral dos Serviços Agrícolas, Lisboa pp 39–66; 93–112; 130–147 and 167–189 (1965).

## Changes in Dissolved Organic Carbon of Soil Amendments with Aging: Effect on Pesticide Adsorption Behavior

LUCIA COX,<sup>\*,†</sup> M. CONCEICAO FERNANDES,<sup>†</sup> ADAM ZSOLNAY,<sup>§</sup>  
 M. CARMEN HERMOSÍN,<sup>†</sup> AND JUAN CORNEJO<sup>†</sup>

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, P.O. Box 1052,  
 41080 Sevilla, Spain, and Institut für Bodenökologie, GSF,  
 D-85764 Neuherberg bei München, Germany

The effect of aging in the soil of three organic amendments (OAs), one liquid (LF) and two solid ones (SF and AL), has been investigated and related to changes in soil adsorption of metalaxyl and tricyclazole. LF and AL have very high dissolved organic carbon (DOC) contents with low humification index values, whereas SF has a low DOC content but the highest amounts of highly humified material. All OAs increased the adsorption of tricyclazole, whereas adsorption of metalaxyl decreased in soils amended with LF and AL, due to competition with DOC for mineral adsorption sites. With aging, DOC from SF amended soils is not significantly affected and neither is adsorption behavior. On the contrary, the great reduction of DOC from LF and AL with aging has been shown to affect adsorption of metalaxyl and tricyclazole, and this effect is dependent on the pesticide, the nature of the DOC, and the type of soil, in particular its clay mineralogy.

**KEYWORDS:** Soils; organic amendments; aging; dissolved organic carbon; metalaxyl; tricyclazole

### INTRODUCTION

The widespread occurrence of pesticides, especially in the groundwater, has stimulated research into the behavior of these agrochemicals in the environment. In particular, overuse of fungicides has been shown to result in pollution of water bodies through processes such as leaching and runoff (1–3). These losses are attenuated by the natural process of adsorption, because degradation, transport, and biological activity of pesticides are greatly influenced by adsorption on soil constituents, in particular soil organic matter (4, 5). Hence, organic amendments (OAs) can be used to reduce leaching of pesticides and its harmful effects, because this practice has been shown to modify soil surfaces, promoting adsorption (6–8) while providing an ecological and economical method of organic waste disposal.

The study of the influence of OA on pesticide behavior in soil is of great interest, especially when it is an issue very seldom considered when the decision is made to fertilize soil or dispose of organic wastes. Other aspects being considered are nutritional ones, risk of nitrate leaching, or accumulation of heavy metals in soils. The incorporation of OAs in soils introduces both solid organic matter and soluble organic carbon (DOC). In some cases DOC has been shown to reduce pesticide adsorption due to DOC–pesticide interactions and/or competition between DOC molecules and pesticide molecules for adsorption sites (9–14). This decrease in adsorption would enhance transport and

increase the risk of contamination of water bodies. Consequently, the effect of OA addition on pesticide behavior is not easy to predict, especially when liquid amendments are applied or when DOC concentrations resulting from the OA are high.

The nature of organic constituents of soils is likely to vary significantly among soils and even more among OAs of different origin, which consequently can affect adsorption of organic compounds. Chemical fractionation methods have been widely used in studies of the interaction of soil organic matter and pesticides, although such techniques may result in modification of the chemical nature of soil organic matter (15, 16). On the other hand, structural characterization of organic matter from soil or organic amendment origin has been accomplished by NMR (i.e., refs 17–19), IR (i.e., refs 20 and 21), and pyrolysis (i.e., refs 18 and 22) techniques. More recently, fluorescence spectroscopy has been used successfully to obtain information about the structure and humification of DOC (23–25), and, in previous work, we have related the information obtained by this technique with pesticide behavior in the soil (12, 26).

The aim of this paper is to evaluate the changes in DOC on organic amendment, immediately after the incorporation of the organic amendment and after incubation in the soil for 2 months, and to relate these changes with pesticide soil adsorption. This would help to find the key factors needed to design strategies to prevent contamination or to remediate it once produced and, in our case of study, serves as an example of reconciliation between agricultural development and environmental sustainability. Although it is realized that the DOC fraction of the OAs is a relatively small proportion of the total OA mass, it is to be

<sup>†</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología.

<sup>§</sup> Institut für Bodenökologie.

**Table 1.** Physicochemical Properties of Soils (P1, P2, and P3) and Organic Amendments (SF, LF, and AL) and Humification Indexes (HIX = Fluorescence Intensity from 435 to 480 nm/Fluorescence Intensity from 300 to 345 nm, Equation 1) of Extracts from Soils and Organic Amendments

parameter	soils			organic amendments		
	P1	P2	P3	SF	LF	AL
TOC, <sup>a</sup> %	0.60	1.47	0.48	18.3	14.9	49
DOC, <sup>b</sup> mg/L	9.79	18.3	13.5	222.4	2843	3031
clay, %	16	53	68			
(I, K, M), <sup>c</sup> %	(59, 20, 21)	(36, 34, 30)	(56, 16, 28)			
silt, %	9	36	31			
sand, %	75	11	1			
dry matter, %				85	31	100
pH	7.1	7.6	8.3	9.4	5.1	5.4
HIX DOC	3.97	3.76	2.87	12.32	0.70	0.44
	(± 0.27) <sup>d</sup>	(± 0.43)	(± 0.32)	(± 4.42)	(± 0.05)	(± 0.10)

<sup>a</sup> Total organic carbon. <sup>b</sup> Dissolved organic carbon. <sup>c</sup> Illite (I), kaolinite (K), and montmorillonite (M). <sup>d</sup> Standard deviation about the mean of three replicates.

expected that because of its mobility, the DOC fraction will have a significant effect on the fate of chemicals in the environment (27). The goals of the research reported here are to quantify and explain this effect on the fate of selected pesticides and to determine to what degree this effect is stable over time. For this purpose, three soils varying in their physicochemical properties, three different OAs, and two fungicides of different adsorption behaviors (metalaxyl and tricyclazole) were selected. Metalaxyl is a fungicide with residual and systemic activity, and it is used as a soil and foliar treatment. Muller and Buser (28) have detected amounts > 100 ng/L of metalaxyl in agricultural drainage water, and Sukul and Spittler (29) have shown that it can leach to deeper soil horizons and reach groundwater in soils of low organic carbon content. It has been shown to adsorb on organic matter, although adsorption on soil mineral surfaces has also been reported, especially when low organic matter soils were considered (30–32). Tricyclazole is a systemic fungicide for the control of rice blast disease, and it adsorbs to soil to a much higher extent than metalaxyl (33). Triazole fungicides are widely used, and a possible cause for concern is their long persistence in soil (34).

## MATERIALS AND METHODS

**Pesticides, Soils, and OAs.** Metalaxyl [methyl-*N*-(2-methoxyacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-DL-alaninate] (chemical purity > 97.7%) was supplied by Industrias químicas de Navarra, SA, Pamplona, Spain. This fungicide is a white powder with a melting point of 63.5–72.3 °C, a vapor pressure of 0.75 mPa (25 °C), a water solubility of 8.4 g/L (22 °C), and a molecular mass of 279.3 (35). Tricyclazole (5-methyl-1,2,4-triazolo[3,4-*b*][1,3]benzothiazole) (95.5% purity) was supplied by Eli Lilly (Indianapolis, IN). It is a crystalline solid with a melting point of 187–188 °C, a vapor pressure of 0.027 mPa (25 °C), a water solubility of 1.6 g/L (25 °C), and a molecular mass of 189.2 (35).

Three agricultural soil samples from southern Spain, which had not been treated with either metalaxyl or tricyclazole, were used in this study: P1, P2, and P3. All samples were collected from the 0–10 cm upper layer of the horizon, air-dried, sieved to pass a 2 mm mesh, and stored at room temperature. The physicochemical properties of the soil samples are given in **Table 1**. Soil pH was measured in a 1:2 (w/w) soil/deionized water mixture. Soil texture was determined according to the hydrometer method (36). The total organic carbon content (TOC) of the soils was determined according to the Walkley–Black method (37). Clay mineralogy (illite, montmorillonite, and kaolinite) was determined according to an X-ray diffraction procedure on oriented specimens (38). All measurements were done in triplicate.

Three organic amendments, solid fertiormont (SF), liquid fertiormont (LF), and alperujo (AL), were used in this study. SF and LF are commercial humic amendments derived by composting the solid and liquid waste, respectively, of the olive mill process, and AL is a residue

from the olive oil production industry. Some physicochemical properties of the OAs are also given in **Table 1**.

**Amendment of the Soils and Incubation of Amended Soils.** Soil samples (1 kg) were amended (10% w/w on a dry basis) with the three OAs (SF, LF, and AL), thoroughly mixed, air-dried, and sieved. Once amended, each soil was divided into two subsamples: 500 g was dried, sieved, and used for adsorption studies immediately after amendment (nonincubated soils), and 500 g of each amended soil was incubated at 22 °C for 2 months after the addition of the appropriate volume of water in order to obtain a moisture content equivalent to –0.33 kPa. These amended soils will be referred to as “incubated” soils or time 2 ( $t = 2$ ) versus “nonincubated” soils or time 0 ( $t = 0$ ) throughout this study. Moisture content was maintained constant throughout the incubation period by the weekly addition of distilled water as necessary. After 2 months of incubation, soils were dried, sieved, and used in adsorption studies in the same conditions as with “nonincubated” soils, as will be described later.

**Characterization of DOC from OAs and Amended Soils: Spectroscopical Studies.** DOC was extracted from OAs, soils, and amended soils (nonincubated and incubated) by treatment with a 0.01 M CaCl<sub>2</sub> solution, to minimize the extraction of clay and to mimic, to some degree, the ionic strength of the pore water (39). Triplicates of soils and amended soils were extracted in a ratio 1:2 (i.e., 5 g of sample and 10 mL of CaCl<sub>2</sub>), and triplicates of OAs were extracted in a ratio 1:20, the proportion of amendment that exists during the extraction of amended soil (10% w/w). All extractions were performed on a dry mass basis. Suspensions were shaken for 15 min at room temperature, centrifuged for 15 min at 1000g, and then filtrated with 0.4 μm pore polycarbonate filter. The shaking time was kept as short as practically possible because it was attempted here to obtain material that could actually be in the dissolved state in situ. DOC of the extracts was measured at pH 2 with a Shimadzu TOC-5050A total carbon analyzer. The pH of the samples was adjusted by the addition of 1 μL of 2 N HCl/mL of sample and sparged with N<sub>2</sub> to avoid interference of carbonates in DOC determinations and to ensure that dissolved carbon determinations correspond to organic C.

To avoid concentration effects, the extracted DOC was diluted to have absorbance < 0.1 cm<sup>-1</sup> at 254 nm (40) and then acidified with 2 N HCl to obtain a pH of 2, because the pH of a solution can have a strong effect on fluorescence spectra (41, 42). All measurements were done at this pH. The fluorescence spectra, from 300 to 480 nm, were obtained in a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer, using 1 cm cuvettes under excitation at 254 nm. The optical density of the samples at the excitation wavelength was determined with a Varian Cary 50 Bio UV–visible spectrophotometer, and the fluorescence emission spectra were corrected by multiplication with factor  $e^A$ , where  $A$  is the absorbance in cm<sup>-1</sup> at the excitation wavelength (23).

A humification index (HIX) was calculated from the fluorescence data as



$$\text{HIX} = \frac{\sum_{\text{WL}=435}^{480} I_{\text{WL}}}{\sum_{\text{WL}=300}^{345} I_{\text{WL}}} \quad (1)$$

where WL is the wavelength in nanometers and  $I_{\text{WL}}$  is the fluorescence intensity at this wavelength (12, 23).

DOC from the OAs (1:20 extraction on a dry mass basis) was further analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Extracts were freeze-dried and analyzed as KBr disks using a Nicolet 5 PC spectrometer.

**Pesticide Adsorption Studies.** Adsorption isotherms of metalaxyl and tricyclazole on soils and nonincubated ( $t = 0$ ) and incubated ( $t = 2$ ) amended soils were measured using a batch equilibration method. Triplicates of 5 g (metalaxyl) or 2 g (tricyclazole) of each soil were treated with 10 mL of the corresponding fungicide solution with a concentration ( $C_i$ ) of 5, 10, 20, 50, or 100  $\mu\text{M}$  made up in 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ . The suspensions were shaken at  $20 \pm 2$  °C for 24 h and centrifuged at 1000g at the same temperature. Supernatants were filtered and equilibrium concentrations ( $C_e$ ) determined by HPLC with a photodiode array detector. The following conditions were used: Nova-Pack C18 column,  $150 \times 3.9$  mm; flow rate, 1 mL/min.; eluent system, 50:50 methanol/water (metalaxyl) and 20:80 acetonitrile/water (tricyclazole); injection volume, 25  $\mu\text{L}$ ; detection wavelength, 230 nm for both fungicides. Quantification limits under these conditions were 0.5 and 0.2  $\mu\text{M}$  for metalaxyl and tricyclazole, respectively.

Adsorption isotherms were obtained by plotting the amount of fungicide sorbed ( $C_s = \mu\text{mol/kg}$ ) versus the equilibrium concentration ( $C_e = \mu\text{M}$ ) and fitted to the Freundlich equation:

$$C_s = K_f C_e^{n_f} \quad (2)$$

Adsorption constants  $K_f$  and  $n_f$ , which indicate adsorption capacity evaluated at  $C_e = 1$   $\mu\text{M}$  and adsorption intensity, respectively, were calculated. Considering the range of initial solution concentrations used for both fungicides in adsorption studies,  $K_f$  values will indicate soil adsorption capacity at low concentrations, whereas  $n_f$  values give an indication of the evolution of adsorption when concentration in solution increases.

**Statistical Treatment of the Data.** Statistical analyses of experimental data were carried out with the program SPSS 11.0 for Windows. Significant statistical differences of all variables (DOC, TOC, HIX, and  $K_f$ ) between the different treatments (freshly amended soils or  $t = 0$  and aged amended soils or  $t = 2$ ) were established by Student's  $t$  test at  $P < 0.05$ .

The amounts of DOC extracted from the freshly amended soils P1, P2, and P3 ( $t = 0$ ), which is indicative of DOC adsorption to soils, were analyzed by ANOVA, considering DOC as the dependent variable. Significant statistical differences of DOC between the different amended soils were established by Tukey's test ( $P < 0.05$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

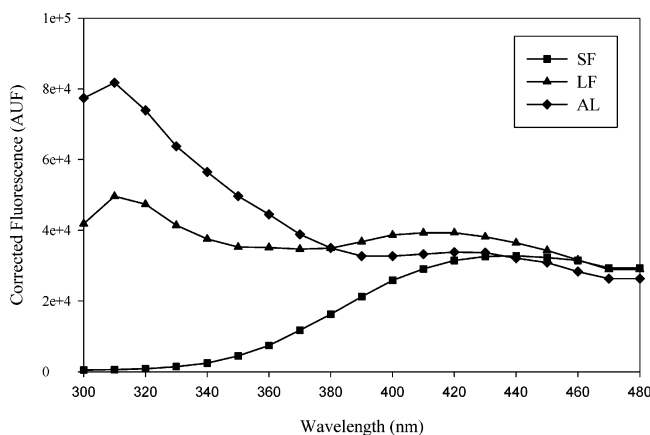
### Characterization of DOC of the OA and Amended Soils.

The amount of DOC of the OAs is very high in the case of the liquid amendment LF and solid AL, the last with very high TOC (Table 1). The amendment of the soils with SF, LF, and AL resulted in an increase of TOC of the soils, especially AL amended soils (Table 2). No differences were observed in adsorption of DOC from SF among nonincubated soils (71, 75, and 75% of DOC sorbed on P1, P2, and P3, respectively), whereas DOC from LF and AL sorbed to a higher extent on soils P2 and P3, of higher clay content, when compared with the sandy soil P1, as indicated by the lower DOC of soils P2 and P3 amended with LF and AL when compared with P1 (Table 2,  $t = 0$ ). This fact points to molecular differences between DOC from AL and LF and DOC from SF.

**Table 2.** Changes in pH, Total Organic Carbon (TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), and Humification Indexes (HIX) of Amended Soils with Incubation Time ( $t$ ) [ $t = 0$  (No Incubation) and  $t = 2$  (Incubation for 2 Months at 40% w/w Moisture Content)]

organic amendment	soil	pH		TOC, %		DOC, mg/L		HIX	
		$t = 0$	$t = 2$	$t = 0$	$t = 2$	$t = 0$	$t = 2$	$t = 0$	$t = 2$
SF	P1	8.9	8.5	1.83	1.77	73.8 a <sup>a</sup>	88.0	8.41	9.79 <sup>a,b</sup>
	P2	7.4	8.3	1.76	1.72	73.4 a	58.0	7.61	9.72 <sup>*</sup>
	P3	8.6	8.6	1.33	1.14 <sup>*</sup>	68.3 a	76.0	7.06	10.6 <sup>*</sup>
LF	P1	6.5	7.9	1.70	0.97 <sup>*</sup>	1501 a	307 <sup>*</sup>	0.85	4.87 <sup>*</sup>
	P2	7.7	7.9	2.16	1.83 <sup>*</sup>	1198 b	220 <sup>*</sup>	0.98	4.51 <sup>*</sup>
	P3	8.0	8.1	1.65	1.31 <sup>*</sup>	988 c	189 <sup>*</sup>	0.94	4.66 <sup>*</sup>
AL	P1	6.8	8.7	3.29	2.43 <sup>*</sup>	1624 a	467 <sup>*</sup>	0.34	4.82 <sup>*</sup>
	P2	7.0	8.2	3.72	3.79	1343 b	515 <sup>*</sup>	0.37	4.60 <sup>*</sup>
	P3	7.8	8.5	3.22	3.24	1204 b	344 <sup>*</sup>	0.43	4.72 <sup>*</sup>

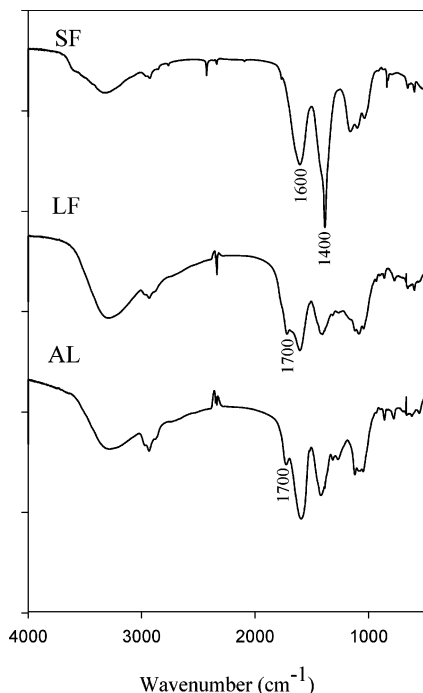
<sup>a</sup> For each organic amendment, different letters (a–c) among soils indicate statistically significant differences ( $P < 0.05$ ). <sup>b</sup> Values marked with an asterisk indicate that differences between  $t = 2$  and  $t = 0$  are statistically significant ( $P < 0.05$ ).



**Figure 1.** Emission fluorescence spectra of the DOC of the organic amendments SF, LF, and AL at pH 2 and an excitation wavelength of 254 nm.

Spectroscopic studies reveal that differences between amendments are not only in quantity but also in quality of DOC. The maximal fluorescence intensity of DOC from SF extract (Figure 1) appears at wavelengths  $>400$  nm, indicating that their fluorescence is dominated by condensed molecules, presumably aromatic, which are typical for humic materials (23, 42–44). The LF and AL amendments have the maximal fluorescence intensity in the region near 300 nm (Figure 1). In this region, less condensed and nonhumified material tend to fluoresce. The intensity of this peak is much higher in DOC from AL than in DOC from LF. It should also be noticed that DOC from LF fluoresces to a higher extent at higher wavelengths (in the 400 nm region) than AL. The very low HIX values (Table 1) indicate that LF and AL contain great amounts of relatively nonhumified material. On the contrary, HIX values of DOC from SF show that this amendment contains the highest amounts of complex molecules (Table 1).

FT-IR spectra of DOC from OA extracts also show differences in the quality of DOC (Figure 2). The main feature observed in FT-IR spectra is the high intensity of the band near  $1400\text{ cm}^{-1}$  in the SF extract when compared with the LF and AL extracts. This band corresponds to the carbonyl absorption band of the ionized carboxylic group ( $\text{COO}^-$ ) (45). On the other hand, the band near  $1700$  corresponding to the carbonyl absorption band of the carboxylic group ( $\text{COOH}$ ) is not present in the SF extract, whereas it is very clear in the LF and AL extracts, despite the proximity of the  $1600\text{ cm}^{-1}$  band also



**Figure 2.** FT-IR spectra of the DOC of the organic amendments SF, LF, and AL.

associated with  $\text{COO}^-$  and water absorption. The higher amount of carboxylate in the SF extract is the reason for the high pH of SF when compared to LF and AL (**Table 1**).

The fluorescence spectra of extracts of the soils amended with SF and AL at time 0 (nonincubated soils) do not significantly alter spectrum characteristics of the respective OAs (**Figure 3**, solid symbols), with a maximum at high wavelengths ( $>400$  nm) in the case of SF or at low wavelengths (near 300 nm) in AL-amended soils. In the case of LF-amended soils at time 0, the intensity of the peak of maximal fluorescence intensity, which appears near 300 nm in the LF extract (**Figure 1**), is reduced (**Figure 3**, solid squares), and this reduction is higher in soils P2 and P3, of higher clay content, in agreement with the higher adsorption of DOC measured in these soils (**Table 2**). In **Figure 3** it is also shown that the fluorescence intensity in the region near 300 nm in LF- and AL-amended soil spectra is higher in soil P1 than in soils P2 and P3, confirming that the DOC fraction that sorbs to higher extent on clay soils P2 and P3 is the fraction that fluoresces at lower wavelengths. This can be attributed to rapid adsorption to soil of the DOC fraction of LF fluorescing at lower wavelengths, whereas more complex (humified) organic material remains in solution. Preferential microbial utilization of DOC in these soils can also explain these results.

The HIX values of SF-amended soils at time 0 (**Table 2**) are higher than the corresponding unamended soils, although lower than the HIX of the SF extract (**Table 1**), which can be attributed to adsorption of the more condensed molecules in SF to soil. Plaza et al. (46) have observed that soil amendment with pig slurry, of smaller aromatic polycondensation and humification degree than soil humic acid, resulted in modification of soil humic acid and that this modification includes a reduction in aromaticity. In the case of LF- and AL-amended soils, HIX values slightly increase (LF-amended soils) or remain unaffected (AL-amended soils) (**Table 2**) when compared with the HIX values of LF and AL extracts (**Table 1**) and in every case are lower than the HIX values of the corresponding unamended soils (**Table 1**).

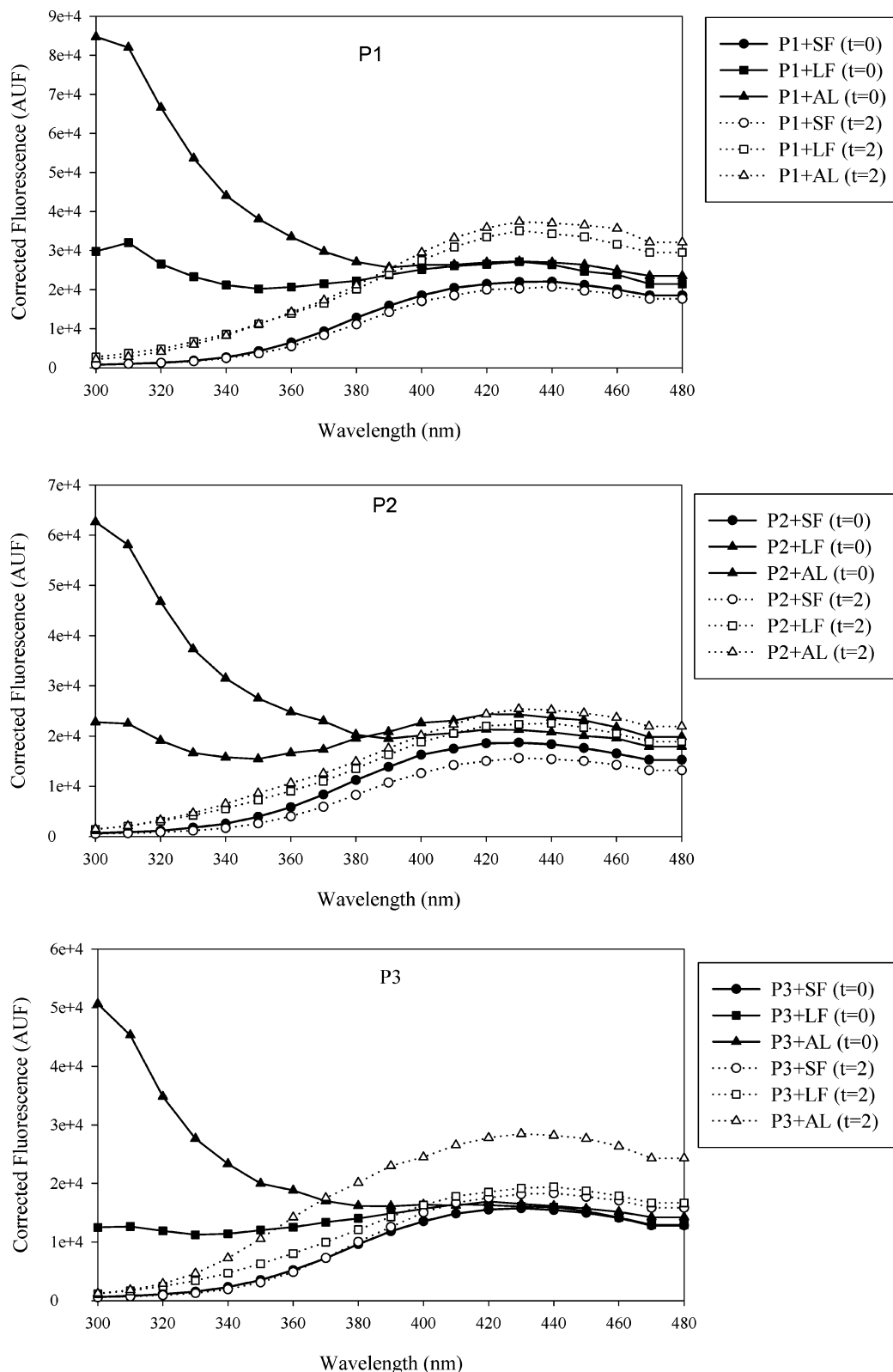
With residence time in the soil, DOC from SF-amended soils is not significantly affected ( $P < 0.05$ ). Also, DOC from incubated soils ( $t = 2$ ) amended with SF shows fluorescence spectra similar to those of the corresponding amended soils that were not incubated (**Figure 3**, solid and open circles). Consequently, HIX values show just a small increase with residence time (**Table 2**). In the case of LF- and AL-amended soils, DOC dramatically decreases in every soil after a 2 month incubation period (**Table 2**). The fluorescence spectra of DOC from LF- and AL-amended soils after incubation (**Figure 3**, open symbols) are very different from those at time 0: the peak in the 300 nm region, of very high intensity in AL nonincubated amended soils (**Figure 3**,  $t = 0$ ) and the AL extract (**Figure 1**), disappears in LF- and AL-amended soils after incubation ( $t = 2$ ). This results in a great increase in HIX values of DOC from LF- and AL-amended soils with incubation (**Table 2**). Fluorescence studies indicate that the great reduction in DOC in the LF- and AL-amended soils with incubation time is mainly due to a reduction in DOC molecules of low degree of complexation (probably smaller and more polar), which as discussed above has the lowest ability/tendency to fluoresce.

Three processes can be mainly responsible for this decrease in DOC: (1) microbial degradation (mineralization), (2) increase in DOC adsorption with residence time of OA in the soil, and/or (3) polymerization (humification) of the DOC, giving rise to more condensed molecules that fluoresce at higher wavelengths. If (1) is responsible for the great decrease in DOC in LF- and AL-amended soils with residence time, a similar decrease should be observed in TOC of incubated soils. An interesting feature is that TOC remained unaffected upon incubation in soils P2 and P3 amended with the solid amendment AL of very high DOC, despite the decrease in DOC (**Table 2**). These results suggest that the increase in adsorption of DOC with residence time can, in some cases, be also responsible for the decrease in DOC. Probably the longer time needed for soluble organic carbon from the solid amendment AL to pass into soil solution during the incubation period, when compared with the DOC from the liquid amendment LF, protects DOC from AL from microbial degradation, allowing an increase in adsorption with time to occur.

**Adsorption of Metalaxyl and Tricyclazole in Nonincubated Amended Soils.** Metalaxyl adsorption coefficients obtained from isotherms with unamended and amended soils (nonincubated,  $t = 0$ ) are given in **Table 3**. Adsorption increases in the unamended soils in the order  $P3 > P2 > P1$ . Metalaxyl adsorption on soil P3, of very high clay content (**Table 1**), is much higher than on soils P1 and P2 (10 times higher). Soil P3, of very low TOC (**Table 1**), is a saline soil from the marshes of southern Spain affected by high salt concentrations, which gives rise to a surface alteration of its illitic clay that behaves like smectite (47, 48) and hence renders a very high adsorption capacity for water and polar organic compounds such as metalaxyl (32, 49).

When soils were amended with SF, adsorption increased in soils P1 and P2, which can be attributed to an increase in TOC (**Table 2**), and remained unaffected in soil P3 (**Table 3**), despite the increase in TOC from 0.48 to 1.33% and the high HIX of this OA (**Tables 1** and **2**). This fact corroborates the great affinity of metalaxyl for mineral surfaces (31, 32): the high mineral surface area available for adsorption in soil P3 is more important than the increased organic surfaces. Amendment with LF and AL ( $t = 0$ ), of very high DOC contents (**Table 1**), increased metalaxyl adsorption in soil P1, whereas adsorption remained unaffected in  $P2 + LF$  and increased in  $P2 + AL$





**Figure 3.** Emission fluorescence spectra of DOC from P1, P2, and P3 amended soils (nonincubated,  $t = 0$ , and incubated,  $t = 2$ ) at pH 2 and under an excitation wavelength of 254 nm.

(Table 3). Adsorption on P3 decreased with both LF and AL. As shown in fluorescence studies, the LF and AL amendments are mainly constituted by molecules with low degrees of complexation (Table 1). The lack of increase in metalaxyl adsorption or the lower adsorption than unamended soil, despite the increase in TOC (Table 2), can be attributed to interactions between smaller DOC molecules from LF and AL and mineral

soil surfaces (12), competing with metalaxyl molecules for the same mineral sorption sites. This is corroborated by the higher adsorption of DOC from LF and AL on soils P2 and P3 when compared with soil P1 (Table 2).

Tricyclazole adsorption data obtained from adsorption isotherms are given in Table 4. Adsorption coefficients for every soil are higher than the corresponding data for metalaxyl, due

**Table 3.** Metalaxyl Sorption Coefficients in Unamended and Amended Nonincubated ( $t = 0$ ) and Incubated ( $t = 2$ ) Soils

soil	organic amendment	nonincubated soils ( $t = 0$ )			incubated soils ( $t = 2$ )		
		$K_f$	$n_f$	$R^2$	$K_f$	$n_f$	$R^2$
P1		0.29	1.2	0.98			
	SF	1.50	1.0	0.99	1.73	0.94	0.98
	LF	0.56	1.0	0.99	0.80 <sup>a</sup>	1.04	1.00
	AL	1.31	0.96	0.99	0.88 <sup>a</sup>	1.04	1.00
P2		0.47	1.2	0.99			
	SF	1.69	1.0	0.98	2.92 <sup>a</sup>	0.87	0.99
	LF	0.49	1.2	0.94	1.07 <sup>a</sup>	1.06	1.00
	AL	0.66	1.2	0.99	1.13 <sup>a</sup>	0.99	1.00
P3		5.48	1.1	1.00			
	SF	5.42	1.1	0.98	8.50 <sup>a</sup>	0.95	1.00
	LF	1.94	1.3	1.00	5.97 <sup>a</sup>	1.00	1.00
	AL	4.98	0.88	0.97	6.30	0.90	0.99

<sup>a</sup> Values marked with an asterisk indicate that differences between  $K_f$  ( $t = 0$ ) and  $K_f$  ( $t = 2$ ) are statistically significant ( $P < 0.05$ ).

**Table 4.** Tricyclazole Sorption Coefficients in Unamended and Amended Nonincubated ( $t = 0$ ) and Incubated ( $t = 2$ ) Soils

soil	organic amendment	nonincubated soils ( $t = 0$ )			incubated soils ( $t = 2$ )		
		$K_f$	$n_f$	$R^2$	$K_f$	$n_f$	$R^2$
P1		3.21	0.98	0.97			
	SF	16.2	0.77	1.00	24.9 <sup>a</sup>	0.68	1.00
	LF	9.08	0.91	1.00	5.94 <sup>a</sup>	0.88	0.97
	AL	11.3	0.90	0.99	15.5 <sup>a</sup>	0.82	1.00
P2		24.0	0.72	0.99			
	SF	34.3	0.71	1.00	40.4 <sup>a</sup>	0.64	1.00
	LF	35.7	0.62	0.99	12.3 <sup>a</sup>	0.78	1.00
	AL	23.0	0.78	1.00	19.1 <sup>a</sup>	0.86	0.99
P3		19.3	0.80	1.00			
	SF	32.5	0.76	1.00	39.8 <sup>a</sup>	0.71	0.99
	LF	15.4	0.95	0.99	26.5 <sup>a</sup>	0.75	1.00
	AL	17.2	0.93	0.99	32.4 <sup>a</sup>	0.76	1.00

<sup>a</sup> Values marked with an asterisk indicate that differences between  $K_f$  ( $t = 0$ ) and  $K_f$  ( $t = 2$ ) are statistically significant ( $P < 0.05$ ).

to its lower water solubility (50). In this case we do not find the very high adsorption on P3 observed for metalaxyl. On the contrary, higher adsorption was observed in soil P2, of higher TOC than P1 and P3. Soil P1, of very low TOC and clay content, shows a very low adsorption capacity for tricyclazole. The effect of OA addition to soil in adsorption behavior is completely different in the case of this fungicide. With the exceptions of P2 + AL, P3 + LF, and P3 + AL, OAs increased the adsorption of tricyclazole, and amendment with the highly humified SF rendered, in most cases, the highest adsorption coefficients when compared with the respective unamended soil. The increase in adsorption upon amendment is much higher in the low adsorptive soil P1. Adsorption of tricyclazole on P2 + AL, P3 + LF, and P3 + AL at concentrations  $> 1 \mu\text{M}$  increases when compared with the respective unamended soil, as indicated by the higher  $n_f$  coefficients (Table 4). This increase in pesticide adsorption at high concentrations raises the possibility of the use of this OA in remediation in the case of pesticide point pollution or accidental spills. Organic matter is the most important soil component affecting the adsorption of tricyclazole (51), which can explain the increase in adsorption with OAs at high concentrations. However, the quality of organic matter appears to be very important because there is not a clear positive relationship of tricyclazole adsorption to soil TOC. Also, the lack of increase in adsorption at low concentrations ( $K_f$ ) in the soils of

higher clay content (P2 and P3) and with the more polar (less humified) OAs (LF and AL) indicates that polar interactions, although not as relevant as in the case of metalaxyl, are also important in the case of this fungicide (52) and, hence, competition for mineral sorption sites can also take place (12, 26).

**Adsorption of Metalaxyl and Tricyclazole in Incubated Amended Soils: Effect of OA Aging.** Metalaxyl adsorption isotherms on amended soils incubated for 2 months were fitted to the Freundlich equation, and adsorption coefficients are given in Table 3, together with adsorption data at time 0 (nonincubated soils). When soils amended with SF were incubated for 2 months, metalaxyl adsorption on soil P1 remained unaffected, whereas it significantly increased ( $P < 0.05$ ) on soils P2 and P3 (Table 3). No significant changes in the amounts of TOC or DOC were observed for P1 and P2 amended with SF (Table 2), whereas in the case of soil P3, with very high sorption capacity for metalaxyl, the significant decrease in TOC ( $P < 0.05$ ) while DOC remains unaffected suggests mineralization of sorbed organic C in nonincubated soil blocking surfaces available for adsorption, resulting in further mineral surfaces available for metalaxyl adsorption. We have previously observed that  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment for organic matter removal of the clay fraction of this soil increased adsorption of the polar herbicides thiazafururon and metamitron (49), which would corroborate our hypotheses.

Metalaxyl adsorption significantly increased ( $P < 0.05$ ) with incubation ( $t = 2$ ) in all soils amended with LF, and the highest increase ( $\times 3$ ) was observed in the highly sorptive clay soil P3. All three soils amended with LF show higher and significant ( $P < 0.05$ ) decreases in TOC than in DOC, especially soil P1 + LF (0.73% reduction in TOC versus 0.24% in DOC). This indicates that mineralization of the DOC in soil solution must be followed by desorption of sorbed organic carbon, which also further mineralizes, giving rise to a decrease in DOC of nearly 80% of the DOC present in nonincubated soils (from 1501 to 307 mg/L). The DOC remaining in solution has a higher degree of complexation, as indicated by fluorescence studies (Figure 3) and, hence, is more stable to mineralization and has a lower affinity for mineral surfaces than the smaller DOC molecules (12).

Adsorption of metalaxyl significantly decreases ( $P < 0.05$ ) in P1 with aging ( $t = 2$ ) of AL when compared with freshly amended P1. The higher reduction in TOC than in DOC again suggests desorption of sorbed organic carbon. However, this release of OC does not increase available surface for metalaxyl adsorption in this poorly sorptive soil. In the clay soils P2 and P3, TOC remained unaffected with aging, whereas DOC was highly reduced (80 and 70% in soils P2 and P3, respectively), suggesting an increase in adsorption of DOC from AL with time. This increase in adsorption of DOC significantly ( $P < 0.05$ ) increases metalaxyl adsorption on P2 amended with AL due to generation of new organic surfaces, whereas no significant differences ( $P < 0.05$ ) upon incubation of AL were observed in P3. These results reveal the heterogeneity of soil mineral surfaces with respect to adsorption of polar compounds. Soils P2 and P3 both have very high clay contents, although different clay mineralogies: P2 is rich in montmorillonite (34%), and P3 is rich in illite (56%). DOC sorption from AL to highly sorptive illite of P3 might block metalaxyl mineral sorption sites, which would be compensated by the generation of new organic surfaces upon DOC sorption, rendering adsorption capacities similar to those at  $t = 0$  rather than at  $t = 2$ .

Tricyclazole adsorption significantly increases ( $P < 0.05$ ) with aging ( $t = 2$ ) in all three soils amended with SF (Table

4), despite there being no changes in the amount of TOC or DOC after 2 months of incubation in soils P1 and P2 and despite the decrease in TOC observed in soil P3 + SF with aging (Table 2). These changes can be attributed to changes in the quality of OM increasing the adsorption capacity for organic molecules. As shown in Table 2, the significant increase ( $P < 0.05$ ) in HIX with incubation time observed for DOC from P3 + SF (Table 2) indicates that although the TOC is reduced, sorbed organic matter must be more humified and have a higher adsorption capacity for tricyclazole.

Changes in the adsorption of tricyclazole with incubation of LF and AL amendments, of very high DOC content, greatly differ from those observed for metalaxyl. When soils amended with LF were incubated for 2 months, adsorption significantly decreased ( $P < 0.05$ ) in soils P1 and P2. It should be noted that in P2 adsorption is even lower than in unamended soil. This can be attributed to the decrease in TOC (Table 2), reducing hydrophobic interactions between tricyclazole and OM, which, on the contrary as for metalaxyl, are more important that the increase in available mineral adsorption sites when adsorbed organic matter desorbs into solution. On the contrary, as in soils P1 and P2, in the clay soil P3,  $K_f$  significantly increases from 15.4 to 26.5 (Table 4) despite the decrease in TOC (Table 2). This increase again shows the different adsorption behaviors of the two clay soils (P2 and P3) used in this study. The high adsorption capacity of the mineral surfaces of soil P3 and the importance of the "quality" of soil surfaces in adsorption is also revealed, and both seem to compensate the decrease in OM at least at low concentrations. In relation to this, Roldán et al. (52) reported previously that mineral surfaces can also account for tricyclazole adsorption. The lower  $n_f$  coefficient for tricyclazole in P3 + LF at  $t = 2$  when compared to  $t = 0$  (0.75 versus 0.95) suggests that the increase in adsorption upon amendment is more important at low solution concentrations.

With incubation time, adsorption of tricyclazole experiences a small but significant ( $P < 0.05$ ) increase in P1 + AL and a small significant ( $P < 0.05$ ) decrease in P2 + AL, whereas there is a large increase (significant at  $P < 0.05$ ) in  $K_f$  for tricyclazole on P3 + AL (Table 4). As discussed above, TOC remains unaffected in soil P3, whereas DOC decreases with aging of AL in the soil, which has been attributed to an increase in adsorption of DOC from AL with incubation time. On the contrary, as with metalaxyl, in the case of the less polar tricyclazole, DOC molecules coating mineral surfaces produce an increase in hydrophobic surfaces that further sorb tricyclazole.

Our results indicate that changes in soil organic matter upon amendment depend on the nature of the organic amendment, the quality of the soil surfaces, and changes in organic matter with residence time in the soil. Changes in adsorption of two fungicides, differing mainly in the most important soil component affecting their adsorption (mineral surfaces, in the case of metalaxyl, and organic surfaces, in the case of tricyclazole), upon soil amendment, depend on soil characteristics, interactions between DOC and soil mineral surfaces (depending on the nature of DOM and on clay mineralogy), and changes in the quality and quantity of TOC and DOC upon immediate mixing as well as after incubation.

#### LITERATURE CITED

- Lambropoulou, D. A.; Kostantinou, I. K.; Albanis, T. A. *J. Chromatogr. A* **2000**, *893*, 143–156.
- Joannon, G.; Poss, R.; Korpraditskul, R.; Brunet, D.; Boonsook, P. *Water Sci. Technol.* **2001**, *44*, 113–121.
- Neumann, M.; Schutz, R.; Schafer, K.; Muller, W.; Mannheller, W.; Liess, M. *Water Res.* **2002**, *36*, 835–842.
- Chiou, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*; SSSA Special Publication 22; Soil Science Society of America: Madison, WI, 1989; pp 1–29.
- Koskinen, W. C.; Harper, S. S. The Retention Process: Mechanisms. In *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*; Cheng, H. H., Ed.; Soil Science Society of America: Madison, WI, 1990; pp 1–29.
- Guo, L.; Bicki, T. J.; Felsot, A. S.; Hinesly, T. D. *J. Environ. Qual.* **1993**, *22*, 186–194.
- Barriuso, E.; Houot, S.; Serra-Wittling, C. *Pestic. Sci.* **1996**, *49*, 65–75.
- Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Becker, A.; Cornejo, J. *Agric. Ecosyst. Environ.* **1997**, *65*, 151–161.
- Lee, D. Y.; Farmer, W. J.; Aochi, Y. *J. Environ. Qual.* **1990**, *19*, 567–573.
- Businelli, D. *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 102–108.
- Celis, R.; Barriuso, E.; Houot, S. *J. Environ. Qual.* **1998**, *27*, 1348–1356.
- Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; Zsolnay, A.; Zeller, K. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4600–4605.
- Huang, X.; Lee, S. L. *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 1258–1265.
- Williams, C. F.; Letey, J.; Farmer, W. J. *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 619–627.
- Barriuso, E.; Koskinen, W. C. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1996**, *60*, 150–157.
- Scow, K. M.; Johnson, C. R. *Adv. Agron.* **1997**, *58*, 1–56.
- Chefetz, B.; van Heemst J. D. H.; Chen, Y.; Romaine, C. P.; Chorover, J.; Rosario, R.; Gui, M. X.; Hatcher, P. G. *J. Environ. Qual.* **2000**, *29*, 592–602.
- Chefetz, B.; Tarchitzky, J.; Deshmukh, A. P.; Hatcher, P. G.; Chen, Y. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2002**, *66*, 129–141.
- Ahmad, R.; Kookana, R. S.; Alston, A. M.; Skjemstad, J. O. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 878–884.
- Ellerbrock, R. H.; Hohn, A.; Gerke, H. H. *Plant Soil* **1999**, *213*, 55–61.
- Francioso, O.; Ciavatta, C.; Sánchez-Cortes, S.; Tugnoli, V.; Sitti, L.; Gessa, C. *Soil Sci.* **2000**, *165*, 495–504.
- Olk, C.; Dancel, M. C.; Moscoso, E.; Jimenez, R. R.; Dayrit, F. M. *Soil Sci.* **2002**, *167*, 590–606.
- Zsolnay, A.; Baigar, E.; Jimenez, M.; Steinweg, B.; Saccomandi, F. *Chemosphere* **1999**, *38*, 45–50.
- Parlanti, E.; Worz, K.; Geoffroy, L.; Lamotte, M. *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 1765–1781.
- Kalbitz, K.; Schmerwitz, J.; Schwesig, D.; Matzner, E. *Geoderma* **2003**, *113*, 273–291.
- Cox, L.; Cecchi, A.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, *65*, 1688–1695.
- Staunton, S.; Dumat, C.; Zsolnay, A. *J. Environ. Radioact.* **2002**, *58*, 163–173.
- Muller, M. D.; Busser, H. R. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2031–2037.
- Sukul, P.; Spittler, M. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *164*, 1–26.
- Sharma, D.; Awasthi, M. D. *Plant Soil* **1997**, *195*, 293–298.
- Andrades, M. S.; Sánchez Martín, M. J.; Sánchez-Camazano, M. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 2363–2369.
- Fernandes, M. C.; Cox, L.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. *Pestic. Manag. Sci.* **2003**, *59*, 545–552.
- Fernandes, M. C.; Cox, L.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. Influence of organic amendments on soil adsorption of the fungicides metalaxyl and tricyclazole. In *The BCPC Conference Pest and Diseases 2002*; British Crop Protection Council: Norwich, U.K., 2002; pp 273–278.
- Bromilow, R. H.; Evans, A. A.; Nicholls, P. H. *Pestic. Sci.* **1999**, *55*, 1120–1134.
- Tomlin, C. D. S. *The Pesticide Manual*, 12th ed.; British Crop Protection Council: Farnham, Surrey, U.K., 2000; pp 604–935.

- (36) Gee, G. W.; Bauder, J. W. Particle size analysis. In *Methods of Soil Analysis*, 2nd ed.; Klute, A., Ed.; ASA and SSSA: Madison, WI, 1986; Part 1, pp 383–409.
- (37) Nelson, D. W.; Sommers, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In *Methods of Soil Analysis*; Page, A. L., Ed.; ASA and SSSA: Madison, WI, 1982; Part 2, pp 539–579.
- (38) Brown, G. *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*; Mineral Society: London, U.K., 1961.
- (39) Zsolnay, A. Dissolved humus in soil waters. In *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*; Piccolo, A., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 1996; pp 171–223.
- (40) Yang, Y. H.; Zhang, D. H. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1995**, *26*, 2333–2349.
- (41) Spark, K. M.; Swift, R. S. Investigation of some of the parameters affecting the fluorescence spectra of humic substances in humic substances. In *The Global Environment and Implications on Human Health*; Senesi, N., Miano, T. M., Eds.) Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 1994; pp 153–160.
- (42) Ewald, M.; Berger, P.; Visser, S. A. *Geoderma* **1988**, *43*, 11–20.
- (43) Belin, C.; Quellec, C.; Lamotte, M.; Ewald, M.; Simon, P. *Environ. Technol.* **1993**, *14*, 1131–1144.
- (44) Kumke, M. U.; Löhmannsröben, H. G.; Roch, T. H. *J. Fluoresc.* **1995**, *5*, 139–153.
- (45) Bellamy, L. J., Ed. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*; Chapman and Hall: London, U.K., 1980; Vol. I.
- (46) Plaza, C.; Senesi, N.; García-Gil, J. C.; Brunetti, G.; D’Orazio, V.; Polo, A. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4867–4874.
- (47) Amudson, R. G.; Lund, L. J. *Soil Sci.* **1985**, *140*, 213–221.
- (48) Arambarri, P.; Talibudeen, O. *J. Soil Sci.* **1987**, *38*, 13–17.
- (49) Cox, L.; Hermosín, M. C.; Celis, R.; Cornejo, J. *Water Res.* **1997**, *31*, 1306–1316.
- (50) Kanazawa, J. *Environ. Toxicol. Chem.* **1989**, *8*, 477–484.
- (51) Weber, J. B. *J. Agric. Food Chem.* **1982**, *30*, 584–588.
- (52) Roldán, I.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. *Sci. Total Environ.* **1993**, *132*, 217–228.

---

Received for review August 13, 2003. Revised manuscript received June 10, 2004. Accepted June 11, 2004. This work has been partially supported by Junta de Andalucía through Research Group RNM4092 and by CICYT through Project AGL2001-1554. M.C.F. acknowledge the Foundation for Science and Technology (FCT) of Portugal for the doctoral grant with reference BFRH/BD/721/2000 of the POCTI Program.

JF0306035