
Caracterización de la sorción de pesticidas en la materia orgánica particulada de suelos

I. Madrigal* y P. Benoit

INRA-AgroParisTech, UMR Environnement et Grandes Cultures, BP01, 78850 Thiverval-Grignon, France.

Sorption characterization of pesticides onto particulate organic matter from soils

Abstract

Two herbicides with very different physico-chemical properties were used: isoproturon, moderately hydrophobe; diflufenican, strongly hydrophobe, and isopropylaniline, a metabolite of isoproturon to characterize properties of sorption and desorption of organic matter particulate (MOP) from soils with three different types of occupation: a cropped plot, a grasses strip and a forested area. The results show the different capabilities of sorption of the MOP are related to their origin, size, chemical composition and its degree of hydrophobicity. Diflufenican (K_d between 123 and 483 l kg⁻¹) and isopropylaniline (K_d between 207 and 1275 l kg⁻¹) were largely retained by the MOP. The sorption capacities of MOP increase when their sizes particulates decrease. That was related to increase of its exchange surface and of the number of sorption sites. The isoproturon sorption and the diflufenican increases with the degree of hydrophobicity of the MOP. Aromaticity of the MOP was positively correlated with the sorption coefficient (K_{oc}). Desorption of a more hydrophobic compounds was weak for all fractions of MOP regardless of their origin and size: diflufenican (5%) and isopropylaniline (4%). The isoproturon desorption was higher (> 90%) depending of type of occupation of the soil and MOP characteristics. These results show that the grasses strip and a forested area MOP has an important role in the interception of the pesticides present in the runoff. Depending on the type of pesticides, it is foreseeable that less hydrophobic compounds shall be readily desorbed and transported more easily in the runoff and infiltration events while more hydrophobic compounds will be more irreversibly adsorbed by the superficial layers of soil.

Key words: pesticides, organic matter particulate, contamination, water, sorption, buffer zones.

Resumen

Se utilizaron dos herbicidas con propiedades fisicoquímicas muy diferentes: el isoproturon, moderadamente hidrófobo, la diflufenicanil, fuertemente hidrófoba, y la isopropilanilina, un metabolito del isoproturon, para caracterizar las propiedades de sorción y desorción de la materia orgánica particulada (MOP) proveniente de suelos con tres diferentes tipos de ocupación: una parcela de cultivo, una barrera de hierbas y una área boscosa. Los resultados obtenidos muestran que las diferentes capacidades de sorción de la MOP están relacionadas con su origen, tamaño, composición química y su grado de hidrofobicidad. La diflufenicanil (K_d entre 123 y 483 l kg⁻¹) y la isopropilanilina (K_d entre 207 y 1275 l kg⁻¹) fueron mayormente retenidas por la MOP. Se observó un aumento de las capacidades de sorción de la MOP con la disminución de su tamaño que fue relacionado con el aumento de su superficie de intercambio y del número de sitios de sorción. La sorción del isoproturon y la diflufenicanil aumentan con el grado de hidrofobicidad de la MOP. La aromaticidad de la MOP fue correlacionada positivamente con los coeficientes de sorción (K_{oc}). La desorción de los compuestos más hidrófobos fue débil para todas las fracciones de MOP independientemente de su origen y tamaño: diflufenicanil (5%) e isopropilanilina (4%). Por otro lado, la desorción del isoproturon fue mayor (> 90%) dependiendo del tipo de ocupación del suelo y de las características de la MOP. Estos resultados muestran que la MOP de la barrera de hierba y del área boscosa tiene un papel importante en la intercepción de los

*Autor de correspondencia

Email: i.madrigal.mx@unesco-delegations.org; Tél.: 01 45 68 34 87 Fax: 01 47 34 92 45

plaguicidas presentes en los escurrimientos. En función del tipo de plaguicidas, es previsible que los compuestos menos hidrófobos serán fácilmente desorbidos y transportados más fácilmente en los escurrimientos y en los eventos de infiltración, mientras que los compuestos más hidrófobos serán más irreversiblemente adsorbidos por las capas superficiales de suelo.

Palabras clave: plaguicidas, materia orgánica particulada, contaminación, agua, sorción, zonas amortiguadoras.

Introducción

Las zonas amortiguadoras son utilizadas para interceptar los plaguicidas transportados en los escurrimientos. La materia orgánica particulada (MOP) se deriva principalmente de la vegetación y se localiza principalmente en las fracciones granulométricas de suelo superiores a 50 μm (Balesdent, 1996). Esta MOP puede tener una función muy importante en la sorción de plaguicidas a corto plazo dentro de las barreras de hierba (Krutz *et al.*, 2005). La capa superficial de las barreras de hierba, a diferencia del horizonte de trabajo de los suelos de cultivo, constituye una zona donde se reduce la velocidad de los escurrimientos facilitando así la infiltración de los plaguicidas en el suelo y su consecuente contacto con la abundante materia orgánica poco descompuesta (Vincent *et al.*, 2007). Cuando un suelo utilizado para cultivo se transforma en una barrera de hierbas o en un área boscosa, se observa en un periodo de tiempo relativamente corto de años o décadas una acumulación y estratificación de la MOP en las capas superficiales (Condrón y Newman, 1998). Trabajos existentes demuestran que esta capa superficial está constituida principalmente por lombrices y raíces y que presenta una fuerte capacidad de sorción de numerosos plaguicidas orgánicos (Benoit *et al.*, 1999). La ligninina, uno de los principales componentes de las raíces y tallos vegetales, y la cutina, un componente hidrófobo de las hojas, son dos compuestos involucrados en la sorción de los plaguicidas (Lickfeldt y Branham, 1995). La desorción de los plaguicidas de las capas orgánicas del suelo no está bien documentada a pesar de que la reversibilidad de la sorción es una cuestión crítica para la eficiencia de las zonas amortiguadoras. Pocos estudios han señalado el papel reactivo de la MOP en la sorción de los plaguicidas (Barriuso *et al.*, 1994). Sin embargo, la MOP puede tener ser importante en la regulación de la sorción de los plaguicidas en situaciones como

las zonas amortiguadoras y en los sistemas de cultivo con reducido nivel de recoleta (Loke y Bryson, 1997). Debido a la gran influencia de la materia orgánica en la sorción de los compuestos no-iónicos, la sorción de plaguicidas ha sido a menudo cuantificada por el coeficiente de distribución K_{oc} que relaciona al coeficiente de distribución K_d con el contenido de carbono orgánico del sorbente (Chiou *et al.*, 1983). Sin embargo la materia orgánica está lejos de ser un absorbente homogéneo (Pignatello y Xing, 1996) y varios trabajos han demostrado que la reactividad de los componentes de la materia orgánica depende de su naturaleza y su estructura molecular (Abelmann *et al.*, 2005). La heterogeneidad de la materia orgánica está relacionada principalmente con su origen, grado de descomposición y con los procesos de humificación (Baldock *et al.*, 1997). La naturaleza de la MOP es rápidamente afectada por los cambios de uso de suelo y la vegetación (Guggenberger *et al.*, 1995). Por consiguiente, la composición química de la MOP de las capas superficiales de las zonas amortiguadoras puede variar significativamente afectando la naturaleza e intensidad de la sorción de plaguicidas. Métodos no destructivos como la Resonancia Magnética Nuclear del ^{13}C en estado sólido, han sido utilizados para estudiar los efectos de la estructura química de la materia orgánica sobre la sorción de los pesticidas no iónicos (Ahmad *et al.*, 2006) o de otros contaminantes no-iónicos (Abelmann *et al.*, 2005). La relación entre la sorción de plaguicidas y los carbonos aromáticos de la materia orgánicas ha sido demostrada para una gran cantidad de suelos (Abelmann *et al.*, 2005). Dependiendo de los autores, la alifaticidad de la materia orgánica ha sido correlacionada positivamente (Salloum *et al.*, 2002) o negativamente (Ahmad *et al.*, 2001) con la sorción de los plaguicidas. El carácter hidrófobo de la materia orgánica depende de las estructuras alquilo y aromática, y ha sido positivamente correlacionado con la sorción de compuestos

orgánicos no-iónicos. Inversamente, los parámetros de K_{oc} son a menudo correlacionados negativamente con la polaridad de la materia orgánica (Salloum *et al.*, 2002). Otra manera de estimar el carácter hidrófilo/hidrófobo de la materia orgánica es evaluar directamente su grado de humectación (MacGhie y Posner, 1981). Entre los diferentes métodos disponibles, la determinación del ángulo de contacto ha sido utilizada para la MOP de los suelos (Chenu *et al.*, 2000). Asumiendo que la medida del ángulo de contacto de la MOP a una escala macroscópica está relacionada con su composición química, este método ofrece un enfoque complementario para obtener información sobre su hidrofobicidad. La capacidad de sorción de la MOP depende, asimismo, de la accesibilidad a los grupos funcionales reactivos o a las estructuras moleculares. Las propiedades superficiales de la materia orgánica en especial las partes hidrófobas e hidrófilas, condicionan el tipo de energía de interacción con los plaguicidas (Pignatello y Xing, 1996). La accesibilidad a los sitios de sorción dependerá de los parámetros como la conformación física de la asociación de la materia orgánica con las superficies de los minerales (Barriuso *et al.*, 1994). En las superficies de los suelos de las barreras de hierba, las MOP > 50 μm son presumiblemente más accesibles para la sorción de los plaguicidas que otros compuestos de la materia orgánica.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar y cuantificar la sorción y la desorción de herbicidas en la materia orgánica particulada de suelos con diferentes tipos de ocupación: una parcela de cultivo, una barrera de hierbas contigua y un área boscosa.

Material y Métodos

Características de los suelos

Los suelos utilizados en el estudio provienen del sitio experimental de ARVALIS de La Jaillière, situado en la Loira Atlántica al oeste de Francia 47°26' N; -0°59' E. Este sitio fue establecido para evaluar las pérdidas de plaguicidas por los escurrimientos y para evaluar la eficiencia de barreras de hierbas (Patty *et al.*, 1997). El suelo del sitio es poco profundo e hidromorfo (Patty, 1997) y considerado como un Gleyic Cambisol (ISSS-ISRIC-FAO, 1998). En la parte inferior de la pendiente de la parcela de cultivo, una barrera de hierba de 20 m (BE) fue plantada con Ballico

(*Lolium perenne*) en 1992. El área boscosa (ZB) está localizada a 1 km del sitio experimental en un pequeño bosque compuesto principalmente de robles (*Quercus* sp.) y castaños (*Castanea sativa*) de aproximadamente 80 años. La parcela de cultivo (PC) se utiliza con rotación maíz-trigo. Los tres tipos de suelo se caracterizan por sus diferentes contenidos de materia orgánica y distintas densidades aparentes (Vincent *et al.*, 2007).

La toma de muestras se realizó a diferentes profundidades para diferenciar los horizontes afectados por el trabajo del suelo o por la instalación de una cubierta vegetal permanente. Se recolectaron cuatro horizontes de suelo 0-2, 2-10, 10-28 y 28-60 cm de la ZB. Se distinguieron cuatro niveles de profundidad: 0-2, 2-13, 13-30, y 30-60 cm de las BE, sobre la base de criterios morfológicos: color relacionado con el contenido de materia orgánica, densidad y profundidad de las raíces. Finalmente, de la PC se recolectaron dos horizontes correspondientes al horizonte de trabajo (0-28 cm) y al horizonte subyacente (28-60 cm). Se recolectaron 5 muestras de cada área y profundidad. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente en el laboratorio y cernidas a < 2 mm.

La información completa sobre las características fisicoquímicas de los suelos utilizados en este estudio ha sido reportada por Madrigal, 2004. La diferencia más importante entre los suelos es la materia orgánica cuyo contenido es más elevado en los suelos boscosos y con hierbas. La presencia de materia orgánica y el valor de C/N disminuyen de manera clásica con la profundidad de los suelos particularmente los de la barrera de hierbas.

Fraccionamiento de la materia orgánica particulada

Las fracciones orgánicas correspondientes a la MOP fueron obtenidas por fraccionamiento físico y flotación en agua para cada uno de los diferentes horizontes de suelo. Las fracciones > 2000 μm fueron recuperadas en un recipiente metálico con ayuda de un tamiz de 2 mm. Posteriormente, 100 gramos de suelo tamizado (< 2000 μm) fueron dispersados en 200 ml de agua MilliQ, en presencia de 20 canicas de vidrio de 5 mm de diámetro (Balesdent, 1996). La suspensión fue agitada por rotación a 45-50 rpm durante 16 h, a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión fue tamizada bajo corriente de agua a 200 μm y después a 50 μm . Las fracciones orgánicas (> 200 μm y 200-

50 μm) fueron separadas de las fracciones minerales ($> 200 \mu\text{m}$ y 200-50 μm) por flotación en el agua. Todas las fracciones orgánicas fueron recuperadas y secadas en la estufa a 40 °C durante 48 h y almacenadas para una caracterización posterior y para ser utilizadas en los experimentos de sorción. Para cada fracción granulométrica, el contenido de carbono y nitrógeno total fueron determinados por combustión seca utilizando un Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-5000A, Shimadzu) acoplado a un Módulo para Muestras Sólidas (SSM-5000A, Shimadzu) y un Analizador NA 1500 CN (Fisons Instrument), respectivamente. Todos los análisis fueron realizados por triplicado.

Determinación del ángulo de contacto

Las fracciones de MOP de la parcela de cultivo 0-28 cm, de la banda de hierbas 0-2 cm, y del área boscosa 0-2 cm, fueron molidas y tamizadas a $< 200 \mu\text{m}$ y comprimidas a 400 bars en pastillas de 250 mg y 1.5 cm de diámetro (Valat *et al.*, 1991). Las pastillas fueron secadas a temperatura ambiente almacenadas en un desecador con 50% de humedad relativa. Los ángulos de contacto sólido-agua fueron determinados a una temperatura constante de 20 °C utilizando el método del depósito de agua (De Bano, 2000). Las medidas del ángulo de contacto fueron hechas utilizando un DSA 10 video aparato (Krüss, Hamburgo, Alemania). Una gota de agua de aproximadamente 2 mm de diámetro fue aplicada a la superficie de las patillas. La sensibilidad del ángulo de contacto en la superficie sólida fue automáticamente grabada después que la gota empezara a disiparse sobre la superficie. Las pastillas de MOP fueron rápidamente deformadas después del contacto con la gota de agua en su superficie. Para limitar esos problemas se utilizó un tiempo de contacto muy corto de 0.5 s para capturar las imágenes del ángulo de contacto inicial (Bachmann *et al.*, 2000). El tratamiento de las imágenes se realizó midiendo el perfil de la gota de agua cuando esta es depositada en la superficie de un sólido. Si este ángulo es inferior a 90°, la superficie es hidrófila, en el caso contrario la superficie es considerada hidrófoba. Este método ya ha sido utilizado en otros trabajos (Bachmann *et al.*, 2000). Los valores del ángulo de contacto se determinaron como el promedio de 20 mediciones.

Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del ^{13}C en estado sólido

El análisis de la composición química de cada fracción de MOP fue realizada con ayuda de la RMN- ^{13}C . Los espectros de la MOP fueron obtenidos utilizando espectrofotómetro Bruker MSL 300 (Broker, Rhein-stetten, Alemania) operado a 74.74 MHz para el ^{13}C . Para la preparación de las muestras, las MOP son molidas y tamizadas a 60 μm . Muestras de 100 a 200 mg son puestas en rotación a 4.7 KHz en un rotor de óxido de Zirconium (7 mm de diámetro). Los espectros son adquiridos con tiempos de contacto de 1 ms, 10 ms de adquisición y 2 s de tiempo de reciclado. Entre 6000 y 13000 escaners son adquiridos para cada muestra. Los desplazamientos químicos son reportados con respecto al tetrametilsilano a 0 ppm y utilizando el adamantane como frecuencia de referencia. Los espectros fueron divididos en regiones según los desplazamientos químicos a saber: 0-50 ppm C alquilo; 50-110 ppm O-alquilo C (incluyendo methoxy, N-Alquilo y di-O-alquilo C); 110-140 ppm C aromático; 140-158 ppm C fenólico; 158-190 ppm C carboxílico incluyendo amidas y ésteres (Baldock *et al.*, 1997).

Herbicidas

Se utilizaron dos herbicidas con características muy diferentes: el isotroturon (IPU), soluble en agua, moderadamente hidrófobo ($Sw = 65 \text{ mg l}^{-1}$ a 20 °C; $\log K_{ow} = 2.5$) y débilmente adsorbido por los suelos (K_{oc} promedio 90-150 l kg^{-1}), y la diflufenicanil (DFF), muy hidrófoba ($Sw = 0.05 \text{ mg l}^{-1}$ a 20 °C; $\log K_{ow} = 4.9$) y fuertemente adsorbida por los suelos (K_{oc} promedio 1500-2000 l kg^{-1} ; Pesticide Manual, 2005). Se utilizó, además, la isopropilnilina producida a través de la biodegradación del isotroturon, con objeto de evaluar los cambios en la sorción y la desorción que pueden ser inducidos por la formación del citado metabolito. Este metabolito es muy poco soluble en agua, muy reactivo especialmente con la materia orgánica del suelo. Ha sido raramente extraído del suelo (Lehr *et al.*, 1996). El isotroturon [3-(4-isopropilfenil)-1, 1-dimetilurea], fue uniformemente marcado al ^{14}C en el anillo bencénico (actividad específica 2660 M bq mmol^{-1} ; pureza radioactiva $> 95\%$; Amersham, Les Ulis, Francia). La diflufenicanil [N-(2,4-difluorofenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridincarboxamida] fue marcada al ^{14}C en el carbono dos de la nicotinamida

(actividad específica 718.3 Mbq mmol⁻¹, pureza radioactiva > 98.8% ; Rhône-Poulenc Agro , Lyon, Francia). La 4-isopropilánilina fue marcada al ¹⁴C en el anillo bencénico (actividad específica 777.33 Mbq mmol⁻¹; pureza radioactiva > 98 %; Instituto Isotópico de Munich, Alemania). El isoproturon y la diflufenicanil han sido aplicados durante años en el sitio experimental utilizado en este estudio. Estos dos herbicidas son ampliamente utilizados en Francia para el control de malezas en los cultivos de cereales de invierno y primavera como el trigo, la cebada y el centeno (Conte *et al.*, 1998).

Estudio de la sorción

Cinéticas de sorción

Se prepararon soluciones en CaCl₂ 10⁻² M de ¹⁴C-isoproturon (0.2 mg l⁻¹; 2405 KBq l⁻¹), de ¹⁴C-diflufenicanil (0.0301 mg l⁻¹; 47 KBq l⁻¹) y de ¹⁴C-isopropilánilina (0.5 mg l⁻¹; 2556 KBq l⁻¹). La concentración del isoproturon y la diflufenicanil fue seleccionada de acuerdo con los valores determinados en los escurrimientos en el sitio experimental. El IPU ha sido detectado en los escurrimientos poco antes de llegar a las barreras de hierba en concentraciones entre 50-100 µg l⁻¹ y la DFF a concentraciones máximas de 20 µg l⁻¹ (Patty *et al.*, 1997). Se colocaron muestras de 100 mg de MOP seca en tubos de centrifugación Corex de 25 ml cerrados herméticamente con tapones con empaques de teflón con 3 ml de la solución acuosa de cada molécula. Cada muestra fue tratada por triplicado. Después de una agitación rotativa (sobre su eje) durante 1, 3, 6, 24, 48 y 72 horas a 20 ± 1 °C, las suspensiones fueron centrifugadas a 2000 g durante 10 min (Centrífuga Sorvall RC-5BS). La concentración en equilibrio (Ce) de las moléculas se determinaron a partir de la actividad de la solución sobrenadante, 20 µl de solución se mezclaron con 4 ml de líquido de centelleo (Ultima Gold XR, Packard) y su actividad se midió en desintegraciones por minuto en un contador de centelleo en medio líquido Tri-carb 2100 TR Packard Instrument (Perkin Elmer, Courtabouef, Francia). La cantidad de ¹⁴C-molécula retenida por la MOP (x/m, mg ¹⁴C-molécula kg⁻¹ MOP) se obtuvo por diferencia, entre las concentraciones en equilibrio (Ce) y las concentraciones iniciales (Co), expresadas en mg l⁻¹: $x/m = [(Co - Ce) \times V] / m$ donde V es el volumen de solución en el litros y m es la masa de MOP en kilogramos.

Isotermas de sorción y de desorción

Se prepararon soluciones en CaCl₂ 10⁻² M de ¹⁴C-isoproturon y de ¹⁴C -isopropilánilina con cuatro concentraciones diferentes. Las concentraciones utilizadas fueron de 0.20, 0.55, 1.13 y 2.2 mg l⁻¹ para el isoproturon y de 0.15, 0.25, 0.35 y 0.45 mg l⁻¹ para la para la isopropilánilina. La radioactividad de estas soluciones se situó entre 89 y 2397 Bq ml⁻¹ para el isoproturon y entre 790 y 2488 Bq ml⁻¹ para la isopropilánilina. Las isotermas de sorción fueron obtenidas para todas las MOP de la barrera de hierbas. Para las otras MOP, la retención fue caracterizada por medición del coeficiente K_d a 24 horas. Las soluciones utilizadas tuvieron las siguientes concentraciones: ¹⁴C-isoproturon a 0.20 mg l⁻¹, ¹⁴C -isopropilánilina a 0.45 mg l⁻¹, ¹⁴C -diflufenicanil a 0.03 mg l⁻¹.

Utilizando un protocolo idéntico al empleado en el estudio cinético, tres repeticiones de cada fracción fueron preparadas. Después de una agitación 24 h a 23 ± 1 °C y centrifugación, la concentración en ¹⁴C en el sobrenadante es determinada por medida de la radioactividad, por conteo de centelleo en medio líquido en una alícuota de 0.5 ml. A partir del cálculo de las cantidades adsorbidas (x/m, mg ¹⁴C -molécula kg⁻¹ fracción) y de las medidas de las concentraciones en equilibrio (Ce), se determinó para las tres moléculas el coeficiente de partición entre la fase sólida y líquida K_d (l kg⁻¹), y el coeficiente normalizado al contenido de carbono orgánico K_{oc} (l kg⁻¹).

El coeficiente K_d fue determinado utilizando la ecuación: $K_d = x/m / C$ donde el x/m (mg kg⁻¹) es la cantidad de producto retenido por la MOP y C (mg l⁻¹) es la concentración de la solución. El coeficiente K_{oc} fue obtenido a partir de la ecuación: $K_{oc} = K_d / CO$ donde K_d es el coeficiente de partición y CO es el contenido de carbono orgánico de la MOP expresado en kg carbono kg⁻¹ de MOP.

La desorción de las tres moléculas fue estudiada después de una etapa de sorción idéntica a la descrita aquí arriba. Después de la centrifugación, el sobrenadante es reemplazado por 3 ml CaCl₂ 10⁻² M y las fracciones son medidas de nuevo en suspensión por agitación mecánica: vortex, después agitación por rotación durante 24 h. Las suspensiones son centrifugadas a 2000 g durante 10 min y el sobrenadante es de nuevo reemplazado por un volumen equivalente de CaCl₂ 10⁻² M. La radioactividad presente en el sobrenadante después de cada desorción, es determinada como se explicó

previamente. Se realizaron sucesivamente cinco desorciones cada una de ellas por triplicado. La cantidad de molécula que permanece adsorbida es determinada en cada etapa como la diferencia entre la cantidad inicial adsorbida y la cantidad desorbida. Se utilizó una ecuación de Freundlich modificada de las isothermas de sorción para estimar la reversibilidad de las cantidades absorbidas y para comparar todas las isothermas de desorción: $x/m = K_{fd}C^{nd} + Q_{irr}$ donde K_{fd} y nd son los parámetros relativos a la capacidad de desorción y a la intensidad de la desorción, respectivamente; Q_{irr} es la cantidad irreversiblemente adsorbida cuando C tiende a cero. Los parámetros fueron estimados por regresión no lineal utilizando el algoritmo Marquardt-Levenberg insertado en el software SIGMAPLOT (Jandel Corporation).

Análisis estadístico

Las relaciones entre los parámetros de sorción y las propiedades de las MOP fueron examinadas por regresión múltiple. Además, las variaciones entre las diferentes fracciones de MOP y las propiedades de las MOP fueron examinadas por Análisis del

Componente Principal (PCA, por sus siglas en inglés). Todas las estadísticas fueron realizadas utilizando un software XLSTAT 5.0.

Resultados y discusión

Granulometría y contenido de carbono y nitrógeno

Se observó una importante presencia de fracciones orgánicas gruesas $> 200 \mu\text{m}$ y $200-50 \mu\text{m}$ en el horizonte vegetal 0-2 cm del área boscosa (7 y 3.5% respectivamente de la masa total de suelo) y 0-2 cm de la barrera de hierbas (2.8 y 2.4%). Por lo contrario, esta fracción de materia orgánica fresca estuvo poco presente en el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo (0.28 y 0.32%). Los volúmenes de carbono (C) y nitrógeno (N) de las diferentes fracciones de suelo son presentados en la tabla 1. La MOP del área boscosa es más rica en carbono orgánico que la de las barreras de hierba y la parcela de cultivo, especialmente las fracciones $200-50 \mu\text{m}$. Este contenido de carbono orgánico aumenta con la profundidad de los suelos boscosos y de la barrera de hierbas (Tabla 1).

Tabla 1. Contenidos de C y N, relación C alquilo al O-alquilo C de RMN-13C y valores de ángulo de contacto de las diferentes MOP estudiadas

MOP	C orgánico	C orgánico	N_{total}	C/N	C alquilo/O-alquilo C	Angulo de
Origen/tamaño	/g C kg ⁻¹ fracción	/% SOC	— / g N kg ⁻¹ fracción —	— / g N kg ⁻¹ fracción —	—	contacto θ /°
PC 0-28						
2 mm-200 μm	343 ± 0	7.1 ± 0.1	1.7 ± 0.0	20.4	0.252	70 ± 2
200-50 μm	318 ± 2	7.6 ± 0.0	0.3 ± 0.0	14.7	0.406	91 ± 4
BE 0-2						
> 2 mm	320 ± 0	ND	15.7 ± 0.1	20.4	0.278	94 ± 4
2 mm-200 μm	323 ± 1	26.5 ± 0.1	13.2 ± 0.0	24.5	0.214	84 ± 3
200-50 μm	243 ± 1	17.1 ± 0.1	1.5 ± 0.0	16.3	0.206	60 ± 3
BE 2-13						
2 mm-200 μm	360 ± 2	6.8 ± 0.0	1.7 ± 0.0	21.6	0.245	ND
200-50 μm	302 ± 0	7.9 ± 0.0	1.7 ± 0.0	17.6	0.345	ND
ZB 0-2						
> 2 mm	449 ± 2	ND	13.6 ± 0.1	33	0.438	112 ± 5
2 mm-200 μm	348 ± 1	33.9 ± 0.1	1.5 ± 0.0	23.1	0.508	95 ± 5
200-50 μm	340 ± 0	16.8 ± 0.0	1.7 ± 0.0	20.5	0.63	70 ± 7
ZB 2-10						
2 mm-200 μm	423 ± 2	20.6 ± 0.1	1.6 ± 0.0	26.4	0.505	ND
200-50 μm	346 ± 1	15.1 ± 0.0	1.7 ± 0.0	20.8	0.725	ND

ND, No determinado

Promedio ± desviación estándar (para análisis de C y N n = 3; para medida del θ n = 20)

Los valores de C/N indican que la MOP > 200 μm y 200-50 μm de los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y boscosos, presentan materia orgánica menos descompuestas en comparación con los suelos de la parcela de cultivo. En efecto, la relación C/N está asociada al grado de humificación de la materia orgánica contenida en las fracciones del suelo (Duchaufour, 1987).

Los balances de carbono de las diferentes fracciones varían entre 102 y 89% con un promedio de 95%. La materia orgánica fresca representa una proporción muy importante del carbono total de los suelos boscosos y con hierbas. Las fracciones > 2000 μm del área boscosa μm representan un 50.7% del carbono orgánico total del suelo. Estas fracciones son ricas en partes vegetales aéreas provenientes de restos de tallos, y hojas acumuladas en la superficie del suelo. En la zona de raíces de las barreras de hierba, la MOP < 2000 μm representa el 43.6% del total del carbono orgánico del suelo. La proporción de MOP de la barrera de hierba se reduce fuertemente con la profundidad del suelo. Esta fracción representa solamente 14.7% del carbono orgánico total del horizonte de suelo 2-13 cm. Esta proporción fue muy similar a la observada en el horizonte 0-28 cm de la parcela de cultivo. Para el área boscosa, las fracciones orgánicas > 200 μm y 200-50 μm representan el 33.7 y 16.8% respectivamente. Para la barrera de hierbas, las fracciones orgánicas > 200 μm y 200-50 μm representan respectivamente el 26.5 y el 17.1%. Estas mismas fracciones están mucho menos presentes en el horizonte superficial de los suelos de cultivo representando solamente el 7.1 y el 7.6% del carbono total del suelo.

Grado de hidrofobicidad de la materia orgánica particulada

Los valores de ángulo de contacto de las fracciones orgánicas son presentados en la tabla 3. Las fracciones de MOP presentan valores relativamente altos del ángulo de contacto siendo superiores a 90° en cuatro casos, la fracciones > 2000 μm y 2000-200 μm de la capa superficial del área boscosa, la fracción > 2000 μm de la capa de raíces de la barrera de hierbas y 200-50 > 2000 μm de la parcela de cultivo. La MOP del área boscosa es más hidrófoba que las presentes en la barrera de hierbas. La MOP proveniente de la parcela de cultivo presenta pequeños valores de ángulo de contacto. No se observó una relación entre el contenido de

carbono orgánico y los valores de ángulo de contacto de las MOP. Estos resultados son similares a los de Brock y DeBano, 1990 y Harper *et al.*, 2000, que mostraron que el grado de humectación no está necesariamente correlacionado con la cantidad de carbono orgánico argumentando que existen otros factores explicativos relacionados con la naturaleza de la materia orgánica presente en los suelos. Para los suelos del área boscosa y las barreras de hierba, los valores de ángulo de contacto decrecen con el tamaño de la MOP (Tabla 3). En este mismo sentido, Bachmann *et al.*, (2000) observaron que el grado de humectación disminuye con el tamaño de las fracciones de un suelo boscoso. Estos resultados sugieren que el grado de humectación aumenta con el grado de descomposición de la materia orgánica (Gigliotti *et al.*, 2002). La hidrofobia es un fenómeno complejo que involucra numerosos factores. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el tipo de ocupación de los suelos tiene una influencia directa e importante sobre el grado de humectación de las diferentes fracciones granulométricas.

Caracterización química de la materia orgánica particulada

Los resultados de los espectros RMN-¹³C fueron muy similares a los ya ampliamente reportados para los residuos vegetales y las fracciones de suelo poco descompuestas (Lorenz *et al.*, 2004) por lo que no se describen detalladamente. La comparación de los espectros obtenidos de la MOP > 50 μm (Figura 1) indica una importante diferencia entre la MOP de los suelos boscosos (ZB 0-2 cm) y suelos con hierbas (BE 0-2 cm) respecto de la MOP del suelo de cultivo (PC 0-28 cm). Esta diferencia se observa principalmente a nivel de la región 0-50 ppm correspondiente al carbono alifático proveniente de la acumulación de estructuras de largas cadenas - (CH₂)_n- como los lípidos (Mathers *et al.*, 2003) y bio-macromoléculas alifáticas que son relativamente estables a los ataques microbianos: cutáneas y suberanes localizadas en la cutícula y la pedirne de las plantas (Augris *et al.*, 1998). Estos resultados son coherentes con los obtenidos del estudio de la influencia de la ocupación de los suelos en la composición de las materias orgánicas mediante RMN-¹³C (Guggenberger *et al.*, 1995).

La figura 2 presenta las tres grandes regiones de los espectros relativos al C alifático entre 0-50 ppm; O-alquilo C, principalmente carbohidratos, celulosa, hemicelulosa en particular entre 50-110 ppm; y carbono aromático entre 110-158 ppm (Baldock *et al.*, 1997). La MOP proveniente del área boscosa presente la naturaleza alifática más pronunciada de todas las estudiadas. La señal O-alquilo C disminuye con el tamaño de la fracción cualquiera que sea el tipo de ocupación del suelo (Figura 3). Esto se debe a que durante la fase inicial de la descomposición, las estructuras disponibles como la

celulosa y hemicelulosa, son degradadas por los microorganismos disminuyendo así la región correspondiente al O-alquilo C. Al mismo tiempo, la señal de carbono aromático aumenta debido a la preservación selectiva de los compuestos orgánicos más recalcitrantes como las ligninas (Quideau *et al.*, 2000). Estas estructuras bien que sean degradadas, lo son poco en las fracciones > 50 µm. Las fracciones orgánicas 200-50 µm tienen un carácter aromático más importante que las fracciones > 200 µm cualquiera que sea su origen. Esto es un indicador de un grado de descomposición más

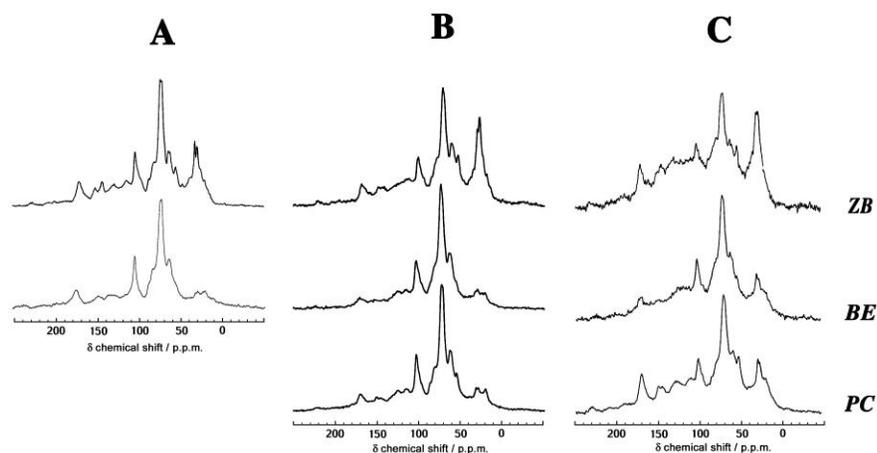


Figura 1. Espectros RMN ^{13}C de las fracciones de materia orgánica particulada (A) > 2 mm, (B) > 200 µm y (C) 200-50 µm del área boscosa (ZB 0-2), la barrera de hierba (BE 0-2) y la parcela de cultivo (PC 0-28).

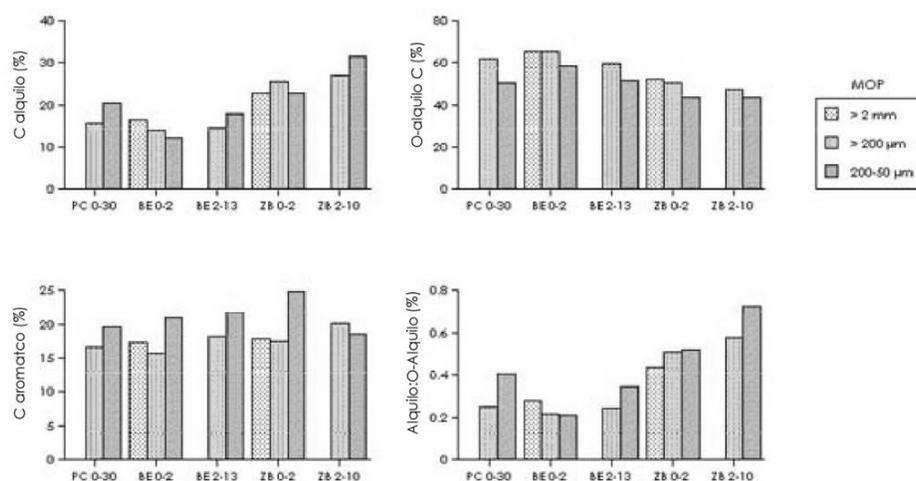


Figura 2. Carbono orgánico de la de materia orgánica particulada de la barrera de hierbas (BE), del área boscosa (ZB) y de la parcela de cultivo (PC): contenido de (% del C total) de (a) Alquilo C, (b) O-alquilo C, (c) C aromático y (d) relación alquilo/O-alquilo.

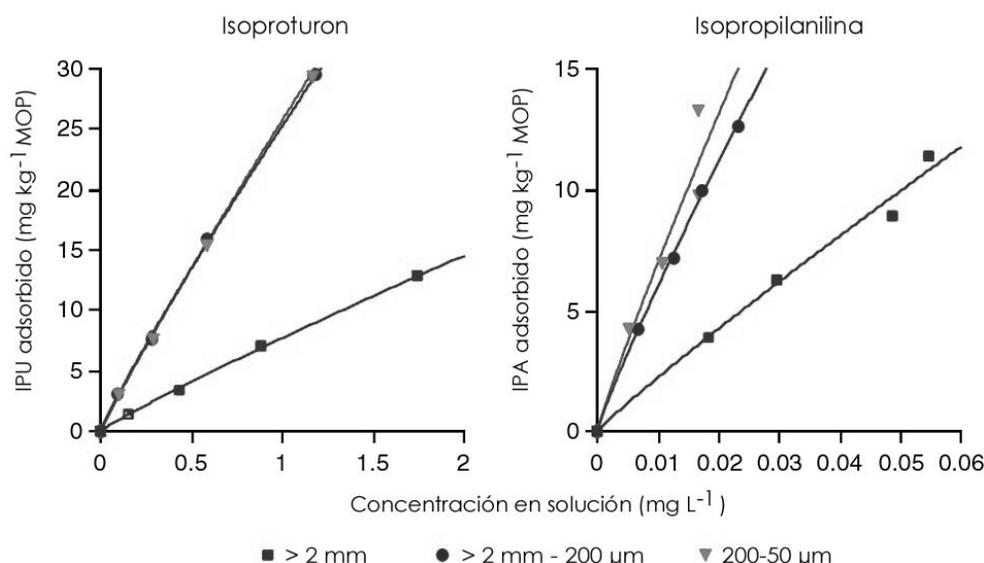


Figura 3. Isotermas de sorción del isoproturon y de la isopropilanilina en las diferentes fracciones de materia orgánica particulada del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas. Las líneas continuas corresponden a la correspondiente ecuación de Freundlich.

elevado de la MOP de las fracciones 200-50 μm , lo que va en el mismo sentido de los valores de la relación C/N de estas fracciones.

La relación alquilo:O-alquilo es utilizada como un indicador de los niveles de descomposición de la materia orgánica (Webster *et al.*, 2000; Chen y Chiu, 2003). La disminución de los carbohidratos utilizados por los microorganismos en las primeras etapas de la descomposición así como un aumento del C alifático observado para las fracciones 0-28 cm de la parcela de cultivo, 2-10 cm del área boscosa y 2-13 cm de la barrera de hierbas contribuyen a aumentar significativamente la relación alquilo:O-alquilo (Webster *et al.*, 2001). Este indicador del grado de descomposición responde bien cuando se comparan las fracciones orgánicas provenientes de los horizontes superficiales 0-2 cm a las de los horizontes con raíces 2-10 cm de los suelos arbolados o con hierbas 2-13 cm, mostrando un grado de descomposición de la MOP más importante en profundidad. Estos resultados son análogos a los obtenidos en los estudios sobre la descomposición de las capas de hojas (Anderson y Paul, 1994).

Características de la sorción

Las cinéticas de sorción han sido reportadas por

Madrigal, 2004. Los resultados muestran una rápida sorción de las tres moléculas en todas las MOP. El equilibrio fue alcanzado a las 6 h para la diflufenicanil y la isopropilanilina y a las 24 h para el isoproturon. Las isotermas de sorción del isoproturon y de la isopropilanilina son presentadas en la figura 3.

Los resultados muestran isotermas similares para los tamaños de fracción (2000-200 μm) y (200-50 μm). Las isotermas de sorción del isoproturon y la isopropilanilina son del tipo L según la clasificación de Giles *et al.* (1960), con valores de n cercanos a 0.9 (Tabla 2).

Las isotermas de las dos moléculas fueron casi lineales. En una primera aproximación, decidimos estimar los valores de K_d a partir de un solo valor de concentración de solución a pesar de que el comportamiento de la sorción no fue perfectamente lineal en el rango de concentración 0.1-0.5 mg L^{-1} utilizado en los experimentos (Figura 3).

Los coeficientes de sorción K_d de la diflufenicanil fueron superiores a los de la isopropilanilina (Tabla 3). Independientemente de su origen y tamaño, la MOP adsorbe mucho más isopropilanilina (K_d entre 123 y 483 l kg^{-1}) que el isoproturon (K_d entre 8 y 57 l kg^{-1}). Para todas las moléculas, el K_{oc} incrementa con la disminución del tamaño de las fracciones de

Tabla 2. Parámetros de Freundlich derivados de las isothermas de sorción del isotroturon y la isopropilánilina en las fracciones MOP del horizonte 0-2 cm de las barreras de hierba.

Molécula – Fracción MOP	K_f	n
Isotroturon		
> 2000 μm	7.7 ± 0.4	0.919 ± 0.078
2000-200 μm	25.3 ± 1.70	0.906 ± 0.009
2000-50 μm	25.8 ± 0.5	0.934 ± 0.021
Isopropilánilina		
> 2000 μm	190 ± 99	0.948 ± 0.121
2000-200 μm	383 ± 98	0.899 ± 0.081
2000-50 μm	4073 ± 95	0.878 ± 0.061

MOP. Consecuentemente las fracciones de MOP de 200-50 μm presentan las capacidades de sorción más importantes.

El tamaño de la fracción de MOP afecta la superficie específica y la capacidad de sorción de las partículas. Para las tres moléculas, se constató que los valores de K_{oc} aumentan cuando el tamaño de la MOP disminuye (Tabla 3). De esta manera, como un primer paso, se compararon los valores de K_{oc} para un mismo tamaño de partícula con objeto de evaluar las diferencias relacionadas con los distintos orígenes de la MOP, los tipos de ocupación del suelo y sus diferentes horizontes. Para las fracciones de MOP > 2000 μm , los valores de K_{oc} del isotroturon y la diflufenicanil fueron más grandes en los suelos del área boscosa que el de la barrera de hierba. Para la isopropilánilina se observó un comportamiento contrario (Tabla 3). Las fracciones de MOP 2000-200 μm y 200-50 μm de las diferentes ocupaciones de suelo muestran valores similares de K_{oc} para el isotroturon y la isopropilánilina. Para la diflufenicanil, los valores de K_{oc} fueron significativamente superiores para la fracción de MOP 200-50 μm de los suelos con hierba. Cuando se compararon las capacidades de retención de la MOP presente a diferentes profundidades en una misma ocupación de suelo (bosque o hierba), se constató que para el caso del isotroturon y la isopropilánilina, los valores de K_{oc} de las fracciones orgánicas > 200 μm y 200-50 μm varían poco entre el horizonte 0-2 cm y el horizonte 2-10 cm. Para la diflufenicanil, se observó un comportamiento diferente para las MOP 200 μm de la barrera de hierbas. El K_{oc} es más grande en las capas superficiales 0-2 cm que en el horizonte subyacente 2-13 cm.

Características de la desorción

La figura 4 presenta las isothermas de desorción de las diferentes MOP. La desorción del isotroturon de la MOP fue mucho más grande que la diflufenicanil. La desorción de la isopropilánilina resulta más pequeña que la del isotroturon. Para comparar la reversibilidad de la sorción, las cantidades no desorbables Q_{irr} fueron expresadas como porcentaje de la cantidad inicialmente adsorbida (Tabla 4).

La mayor parte de la isopropilánilina y la diflufenicanil permanece irreversiblemente adsorbida. Esta irreversibilidad no difiere mucho en las diferentes fracciones de MOP (Tabla 4). Sin embargo, en el caso del isotroturon no se constató ninguna diferencia en la desorción con respecto del origen de las fracciones de MOP. La desorción fue casi completa para la MOP de los suelos del área boscosa. En el caso de la MOP proveniente de los suelos con hierbas y de cultivo, la desorción fue más difícil.

Discusión

Las capacidades de sorción y desorción varían de manera importante de acuerdo con la polaridad de los herbicidas lo que va en el mismo sentido de otros estudios sobre la sorción de compuestos no iónicos en suelos (Pignatello y Xing, 1996). Los coeficientes de sorción del isotroturon y la diflufenicanil en la MOP fueron comparados con los valores de K_d de los suelos completos originarios del mismo sitio (Madrigal *et al.*, 2002). Las fracciones de MOP tienen capacidades de sorción más importantes que los suelos completos. La capacidad de sorción fue superior en los horizontes

Tabla 3. Coeficientes de sorción K_d y K_{oc} del isoproturon, isopropilanilina y diflufenicil de la MOP de los horizontes superficiales de las barreras de hierba (BE), zona arbolada (ZB) y parcela de cultivo (PC).

	Isoproturon		Isopropilanilina		Diflufenicil	
	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}
> 2000 μm						
BE 0-2	8 \pm 0	25 \pm 1	204 \pm 10	638 \pm 33	407 \pm 27	1271 \pm 85
ZB 0-2	30 \pm 2	68 \pm 1	123 \pm 30	272 \pm 63	595 \pm 56	1324 \pm 125
2 mm-200 μm						
PC 0-28	38 \pm 1	112 \pm 4	360 \pm 33	1049 \pm 96	207 \pm 11	604 \pm 34
BE 0-2	31 \pm 2	97 \pm 6	272 \pm 33	845 \pm 104	1115 \pm 112	3451 \pm 347
BE- 2-13	39 \pm 4	108 \pm 10	344 \pm 47	957 \pm 131	365 \pm 17	1014 \pm 48
ZB 0-2	46 \pm 8	133 \pm 24	274 \pm 21	788 \pm 59	610 \pm 145	1754 \pm 419
ZB 2-10	47 \pm 3	112 \pm 8	317 \pm 41	749 \pm 98	841 \pm 147	1989 \pm 348
200-50 μm						
PC 0-28	57 \pm 3	179 \pm 10	469 \pm 2	1476 \pm 6	649 \pm 49	2183 \pm 155
BE 0-2	34 \pm 1	138 \pm 1	244 \pm 25	1007 \pm 102	1161 \pm 22	4780 \pm 94
BE- 2-13	47 \pm 5	155 \pm 17	384 \pm 16	1270 \pm 52	1275 \pm 206	4223 \pm 683
ZB 0-2	48 \pm 2	142 \pm 7	273 \pm 46	802 \pm 135	745 \pm 149	2191 \pm 439
ZB 2-10	56 \pm 1	161 \pm 3	483 \pm 40	1397 \pm 116	759 \pm 52	2195 \pm 82

Promedio \pm desviación estándar (n = 3)

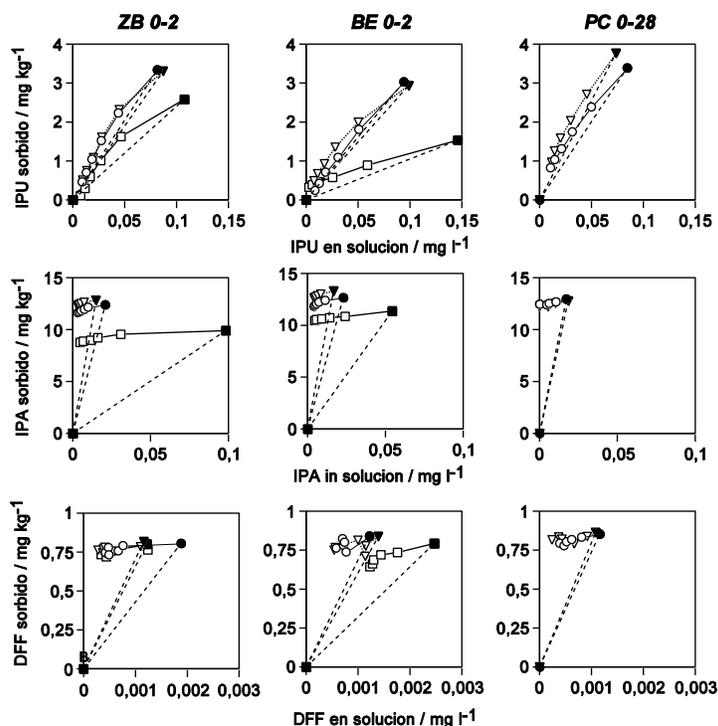


Figura 4. Isothermas de desorción del isoproturon (IPU), diflufenicil (DFF) e isopropilanilina (IPA), obtenidas para las fracciones de materia orgánica particulada > 50 μm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y del área boscosa (ZB).

Tabla 4. Proporciones de isotroturon, isopropilnilina y diflufenicanil no desorbido (Q_{ir}) de la MOP expresado en porcentaje de las cantidades inicialmente adsorbidas

	Isotroturon	Isopropilnilina	Diflufenicanil
	$Q_{ir} / \%$		
> 2000 μm			
BE 0-2	21 \pm 2	90 \pm 3	68 \pm 4
ZB 0-2	4 \pm 1	86 \pm 1	90 \pm 4
2 mm-200 μm			
PC 0-28	12 \pm 3	96 \pm 2	83 \pm 3
BE 0-2	0 \pm 2	90 \pm 1	88 \pm 2
BE- 2-13	4 \pm 2	ND	90 \pm 1
ZB 0-2	0 \pm 1	90 \pm 2	80 \pm 2
ZB 2-10	1 \pm 1	ND	92 \pm 2
200-50 μm			
PC 0-28	13 \pm 1	95 \pm 1	91 \pm 1
BE 0-2	8 \pm 2	88 \pm 2	79 \pm 1
BE- 2-13	10 \pm 3	ND	95 \pm 1
ZB 0-2	0 \pm 2	92 \pm 1	93 \pm 0
ZB 2-10	1 \pm 2	ND	94 \pm 1

ND, No determinado

Promedio \pm desviación estándar (n = 3)

superficiales del suelo del área boscosa y de la barrera de hierbas, donde la MOP representa una gran cantidad de la materia orgánica total presente en el suelo. De acuerdo con el tamaño y origen de la MOP, los valores de K_{oc} de la isopropilnilina fueron de cuatro a 25 más grandes que el isotroturon. Este incremento en la sorción así como el neto detrimento de la capacidad de desorción sugiere que la transformación del isotroturon en isopropilnilina puede modificar de manera importante la disipación de los residuos (Lehr *et al.*, 1996). Sabemos por estudios previos que la transformación de plaguicidas puede ocurrir rápidamente en ambientes como el encontrado en los suelos de la barrera de hierba que tiene una gran actividad microbiana (Benoit *et al.*, 1999). La fuerte irreversibilidad de los enlaces de la isopropilnilina en la MOP sugiere que la transformación microbiana del isotroturon en productos de anilina incrementara de manera importante la formación de residuos ligados.

Relación entre la sorción y la composición química de la materia orgánica particulada

Las capacidades de sorción y desorción de la MOP

difieren en función del tipo de ocupación y la profundidad del suelo (capa superficial y raíces). Esta diferencia fue más pronunciada para el isotroturon que para el caso de la isopropilnilina y la diflufenicanil. Considerando que el contenido orgánico estuvo en un rango relativamente próximo, las diferencias de K_{oc} sugieren una influencia de la naturaleza de la MOP. Los datos de la RMN-¹³C fueron consistentes con estudios previos sobre los efectos del tipo de ocupación del suelo sobre la composición de la materia orgánica (Kögel-Knabner *et al.*, 1992; Guggenberger *et al.*, 1995). Esto sugiere que una gran parte del carbono alquilo encontrado en la MOP de los suelos del área boscosa son originarios de estructuras como las cutinas (del foliage) y suberinas (corteza de árboles y raíces). El origen de los residuos vegetales presentes en las capas superficiales del área boscosa y las barreras de hierbas puede originar diferencias en los valores de ángulo de contacto (MacGhie y Posner, 1981). La gran alifaticidad de la MOP de los suelos boscosos fueron débilmente correlacionada con su importante hidrofobicidad (impermeabilidad) tal y como lo muestra el ángulo de contacto ($r = 0.41$, $P < 0.05$). Este resultado va

en el mismo sentido que la literatura (Capriel *et al.*, 1995). Sin embargo, no se encontraron correlaciones significativas entre el ángulo de contacto y el contenido de carbono aromático a pesar de que la aromaticidad de las materias orgánicas han sido también reportados como un factor que incrementa la hidrofobicidad (Ahmad *et al.*, 2001). Se utilizó la información sobre los componentes estructurales de la MOP obtenida por RMN-¹³C para explicar las diferencias observadas entre los valores de K_{oc} . Este tipo de aproximación ya ha sido previamente utilizada para una amplia muestra de suelos (Ahmad *et al.*, 2006) y las fracciones humicas (Salloum *et al.*, 2002). Los valores de K_{oc} del isotroturon y la isopropilnilina fueron correlacionados con el C carboxilo, C arilo y (arilo+O-arilo) C, mientras que los valores del K_{oc} de la diflufenicanil solo fueron correlacionados con el C arilo y (arilo+O-arilo) (Tabla 5). La sorción del isotroturon fue inversamente correlacionada con el O-alquilo C. El C alifático no fue correlacionado con la sorción de las tres moléculas. Estos resultados son relativamente consistentes con el trabajo de Ahmad *et al.* (2001, 2006), que muestra en un número mucho más importante de muestras de suelo, que la aromaticidad fue una buena señal de la habilidad de la materia orgánica de suelo para absorber contaminantes orgánicos no-iónicos. Estos autores también muestran que la alifaticidad de la materia orgánica del suelo no fue correlacionada con la sorción de los plaguicidas.

La aromaticidad de la MOP puede aumentar la sorción del isotroturon debido a los mecanismos de transferencia de cargas que participan en la sorción de las fenilureas (Senesi, 1992). Estos mecanismos pueden ser también propuestos para las otras dos moléculas. Otros mecanismos como los enlaces H pueden ser importantes y podrían explicar la correlación entre el K_{oc} del isotroturon con el C Carboxílico. La sorción de la isopropilnilina estuvo también correlacionada con los C aromáticos y carboxílicos de la MOP (Tabla 5). Thorn *et al.* (1996), mostraron que los enlaces covalentes de las anilinas con las materias orgánicas del suelo se realizan por medio de interacciones específicas como la adición de los nucleofílicos del grupo amina a las funciones quinonas. Debido a que no se consideró la región carbonilo (190-200 p.p.m.) en los análisis de los datos de la RMN-¹³C por la débil intensidad e interferencias, la implicación de los grupos C=O no pudo ser verificada. No obstante,

este tipo de interacciones explicaría la fuerte reversibilidad de la sorción observada para la isopropilnilina. Los bajos niveles de desorción observadas para la diflufenicanil y la isopropilnilina podrían ser también atribuidos a su gran hidrofobicidad (Pignatello y Xing, 1996). Las cantidades de molécula desorbable, Q_{irr} , fueron débilmente correlacionadas con la estructura química de la MOP. Ninguna correlación significativa fue observada excepto para el isotroturon con el C alquilo (correlación negativa), sugiriendo que la desorción incrementa con la carácter alifático de la MOP. La RMN-¹³C proporciona información cuantitativa de los componentes estructurales de la materia orgánica. Sin embargo, no provee ninguna información sobre su distribución espacial. Los dominios hidrófobos asociados con las estructuras alifáticas y aromáticas pueden estar localizados en las superficies o en el interior de las partículas lo que resulta más o menos accesible para la sorción. Dependiendo de la ubicación de estas estructuras, el herbicida en solución puede reaccionar de manera diferente con el sólido (Pignatello y Xing, 1996). Estas limitaciones podrían ser una explicación de la ausencia de correlación entre las capacidades de sorción representadas por el K_{oc} y las características estructurales como el C alifático.

Relación entre la sorción y el tamaño de partícula de la materia orgánica particulada

Un segundo factor en la variación del K_{oc} fue el tamaño de la partícula de la MOP. Los valores de K_{oc} se incrementan con la disminución de tamaño de la MOP. Cuando el tamaño de la partícula de MOP disminuye, los mayores cambios en la composición de las MOP son la disminución del C O-alquilo y el incremento de los carbonos aromáticos y alifáticos. Estas modificaciones están relacionadas con la composición de la MOP, con la relativa rápida pérdida de carbonos disponibles en las etapas iniciales de la descomposición y la preservación selectiva de las estructuras aromáticas y alquilo incluyendo aquellas como la lignina y la cutina (Lorenz *et al.*, 2004). Sin embargo, se observa que al mismo tiempo, la disminución del tamaño de la MOP de 200 a 50 μm aumenta considerablemente el área específica de las partículas. Un cálculo simple que asume que la MOP es homogénea y las partículas no son porosas, muestra que el área específica de la fracción 200-50

Tabla 5. Coeficientes de correlación r entre los coeficientes K_{oc}, cantidades irreversiblemente adsorbidas (Q_{irr}), componentes estructurales y los ángulos de contacto de la MOP provenientes de los horizontes superficiales de los suelos con diferentes tipos de ocupación.

	Isoproturon		Isopropilanilina		Diflufenicanil	
	K _{oc} (L kg ⁻¹)	Q _{irr} (%)	K _{oc} (L kg ⁻¹)	Q _{irr} (%)	K _{oc} (L kg ⁻¹)	Q _{irr} (%)
Componentes estructurales MOP ^a						
Alquilo C	0.23 NS	-0.42	-0.02 NS	-0.01 NS	-0.28 NS	0.17 NS
O Alquilo	-0.57	0.38	-0.23 NS	-0.15 NS	-0.00 NS	-0.23 NS
O Arilo C	0.29 NS	-0.10 NS	0.22 NS	0.16 NS	-0.11 NS	0.31 NS
Arilo C	0.58	-0.10 NS	0.33 NS	0.09 NS	0.72	0.14 NS
Arilo + O-Arilo	0.76	-0.17 NS	0.47	0.01 NS	0.58	0.366
Carboxilo C	0.50	0.27 NS	0.42	0.11 NS	0.28 NS	0.17 NS
Angulo de contacto ^b	-0.44	-0.03 NS	-0.50	-0.36	0.50	0.24 NS

a Número de observaciones n = 12

b Número de observaciones n = 8

NS, no significativo

Nivel de la significación P < 0.05

µm es cuarenta veces superior que el de la fracción > 2000 µm. Estas diferencias en el área específica son comunes aun sabiendo que las MOP son probablemente partículas porosas y su porosidad incrementara con su descomposición. Sin embargo, esto sugiere que el incremento del área específica relacionado con la reducción del tamaño de la partícula puede explicar el incremento observado en los valores de K_{oc}. Esta hipótesis puede ser considerada aun si la sorción de los herbicidas en la MOP no sea un fenómeno controlado solo por la superficie (ejemplo: adsorción) y probablemente también debida al reparto con las partículas en su conjunto. Debido a que los parámetros se refieren a la masa del sorbente y no a su área específica, no fue posible separar la influencia del área específica de los cambios en la composición química de la MOP.

El valor del ángulo de contacto entre la superficie de la partícula y la gota de agua caracteriza las propiedades de hidrofobicidad de la superficie a una escala macroscópica (mm²) (Bachmann *et al.*, 2000). Se observó que los valores de ángulo de contacto disminuyen con el tamaño de la partícula. Esto sugiere que la MOP > 2000 µm es más hidrófoba que la MOP 200-50 µm. Observaciones similares fueron realizadas por Bachmann *et al.*, (2000) en un suelo de bosque. Una disminución del ángulo de contacto con el tamaño de partícula

podría indicar que el grado de hidrofobicidad disminuye con la descomposición de la MOP (Valat *et al.*, 1991).

Conclusiones

La información química obtenida por RMN-¹³C y la estimación del grado de hidrofobicidad mediante la medición del ángulo de contacto, proporcionan dos enfoques complementarios para el entendimiento de la sorción de los herbicidas no-iónicos en la MOP. Las capacidades de sorción de la MOP de los diferentes tipos de ocupación del suelo fueron controladas por su composición química y por su área específica. El incremento de los valores de K_{oc} con la disminución del tamaño de partícula se debe muy probablemente al aumento del número de sitios reactivos relacionados con una mayor área específica.

En función del tipo de ocupación del suelo, la MOP del área boscosa fue más hidrófoba y absorbió más isoproturon y diflufenicanil que la MOP de las barreras de hierba y la parcela de cultivo. La aromaticidad de la MOP fue correlacionada con los coeficientes K_{oc} del isoproturon y la diflufenicanil. Aunque el C alquilo fue correlacionado con el grado de hidrofobicidad de la MOP, la alifaticidad no fue correlacionada con los coeficientes de sorción. Las relativas débiles correlaciones observadas entre los

coeficientes K_{oc} y la composición química de suelo, sugieren que es necesaria una mejor caracterización de la composición química de la superficie de los sitios de sorción de la MOP para entender completamente los mecanismos de sorción de los herbicidas.

La desorción de la diflufenicanil y de la isopropilamilina fue muy limitada independientemente del origen de la MOP. En contraste, la desorción del isoproturon fue más fácil para la MOP del área boscosa que el de las barreras de hierba y las parcelas de cultivo. Los resultados muestran que la MOP de la barrera de hierba tiene un papel importante en la intercepción de los plaguicidas presentes en los escurrimientos. En función del tipo de plaguicidas, es previsible que los compuestos menos hidrófobos serán fácilmente desorbidos y transportados más fácilmente en los escurrimientos y en los eventos de infiltración, mientras que los compuestos más hidrófobos serán más irreversiblemente adsorbidos por las capas superficiales de suelo.

Agradecimientos

Este estudio se realizó dentro del marco de cooperación ECOS-NORD (Acción M01A03) entre en la *Unité Mixte de Recherche INRA-INA-PG "Environnement et Grandes Cultures"* y el Centro de Investigación en Biotecnología (CIEB) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Los autores agradecen al Comité ECOS por su apoyo financiero. Los autores agradecen, además, la colaboración de la Dra. Caroline Preston del *Pacific Forestry Centre, Natural Resources Canada*, en los análisis de RMN- ^{13}C , de la Dra. Claire Chenu y Dra. Stephanie Baumberger del *AgroParisTech, Grignon*, en las evaluaciones del ángulo de contacto, y del Dr. Germán Cuevas Rodríguez de la Universidad de Guanajuato, en las correcciones de edición.

Bibliografía

Abelmann, K., Kleineidam, S., Knicker, H., Grathwohl, P., y Kögel-Knabner I. 2005. Sorption of HOC in soils with carbonaceous contamination: Influence of organic matter composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 198: 293-306.

Ahmad, R., Nelson P.N., y Kookana, R.S. 2006. The molecular composition of soil organic matter as determined by ^{13}C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *European Journal of Soil Science*, 57: 883-893.

Ahmad R., Kookana R. S., Alston A. M., y Skjemstad J. O., 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1.

Relation with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 878-884.

Anderson D. W. y Paul E. A., 1994. Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating. *J. Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 298-301.

Bachmann J., Horton R., Van der ploeg R. R., y Woche S., 2000. Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil. *Soil Sci. Am. J.*, 64: 564-567.

Baldock J. A., Oades J. M., Nelson P. N., Skene T. M., Golchin A., Clarke P., 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.*, 35: 1061-1083.

Balesdent J., 1996. Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols en France. *Etude et Gestion des Sols*, 3, 4: 245-260.

Barriuso E., Benoit P., y Bergheaud V., 1994. Role of soil fractions in retention and stabilisation of pesticide in soil. En A. Copin, G. Houins, L. Pussemier J. F., Salembier (Eds), *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects, COST, European Study Service, Rixensart, Belgique*, 138-143 pp.

Benoit P., Barriuso E., Vidon Ph., y Réal B., 1999. Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. *J. Environ. Qual.*, 28: 121-129.

Brock J. H., y DeBano L. F., 1990. Wettability of an Arizona Chaparral soil influenced by prescribed burning. *USDA Forest Service, General Technical Report RM-191*. 206-209 pp.

Capriel P., Beck T., Borchert H., Gronholz J., Zachman G., 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.*, 27: 1453-1458.

Chenu, C., Le Bissonnais, Y., y Arrouays D. 2000. Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, 64: 1479-1486.

Chiou, C.T., Poster, P.E., y Schmedding D.W. 1983. Partitioning equilibriums of non ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science and Technology*, 17: 227-231.

Condron L. M., y Newman R. H., 1998. Chemical nature of soil organic matter under grassland and recently established forest. *Eur. J. Soil Sci.*, 49: 597-603.

Conte E. Morali G., Galli M., Imbroglini, y Leake Ch., 1998. Long-term degradation and potential plant uptake of diflufenican under field conditions. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4766-4770.

DeBano L. F., 2000. Water repellency in soils: a historical overview. *J. Hydrol.*, 231/232: 4-32.

Duchauffour Ph., 1987. *Manual de edafología*. Deuxième édition en espagnol. Masson. Paris, France.

Gigliotti G., Kaiser K., Guggenberger G., y Haumaier L., 2002. Differences in the chemical composition dissolved organic matter from waste material of different sources. *Biol. Fert. Soil*, 36: 321-329.

Harper R. J., McKissock I., Gilkes R. J., Carter D. J., y Blackwell P. S., 2000. A multivariate framework for interpreting the effects of soil properties, soil management and landuse on water repellency. *J. Hydrol.*, 231/232: 371-383.

Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., y Smith D., 1960. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isothermes, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface of solids*. *J. Chem. Soc.*, 3: 3973-3993.

Guggenberger G., Zech W., Huamaier L., y Christensen B. T., 1995. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soils. II. CPMAS and solution ^{13}C NMR analysis. *Eur. J. Soil Sci.*, 46: 147-158.

Kögel-Knabner I., Hatcher P. G., Tegelaar E. W., y Leeuw J. W., 1992. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state ^{13}C NMR and analytical pyrolysis. *The Sci. of the Total Env.*, 113: 89-106.

ISSS-ISRIC-FAO 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. ISSN 0532-0488, O.C. Spaargaren ed., Wageningen/Rome, The

- Nederlands/ Italy.
- Krutz, L.J., Senseman, S.A., Zablotowicz, R.M., y Matocha, M.A. 2005. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. *Weed Science*, 53: 353-367.
- Lehr S., Glassgen W.E., Sandermann H. Jr., Beese F., y Scheunert I., 1996. Metabolism of isoproturon in soils originating from different agricultural management systems and in cultures of isolated bacteria. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 65: 231-243.
- Lickfeldt D. W. y Branham B. E., 1995. Sorption of nonionic organic compounds by Kentucky bluegrass leaves and thatch. *J. Environ. Qual.*, 24: 980-985.
- Locke, M.A., y Bryson, C.T. 1997. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. *Weed Science*, 45: 307-320.
- Lorenz, K., Preston, C.M., Krumrei, S, y Feger, K.-H. 2004. Decomposition of needle/leaf litter from Scots pine, black cherry, common oak, and beech at a conurbation forest site. *Eur. J. Forest Res.*, 123: 177-188.
- MacGhie D. A., y Posner A. M., 1981. The effect of plant top material on the water repellence of fired sands and water repellent soils. *Aust. J. Agric. Res.*, 32: 600-620.
- Madrigal, I. 2004. Retention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés: rôle des matières organiques. Tesis Doctoral, Institut National Agronomique Paris-Grignon (INAPG), Francia (en <http://pastel.paristech.org/1214/01/These-MADRIGAL.pdf>).
- Madrigal, I., Benoit, P., Barriuso, E., Etiévant, V., Souiller, C., Réal, B., y Dutertre, A. 2002. Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Deuxième partie: Propriétés de rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufenicanil dans différents sols de bandes enherbées. *Etude et Gestion des Sols*, 9: 287-302.
- Mathers N. J., Xu Z., Blumfield T. J. Berners-Price S. J., y Saffigna P. G., 2003. Composition and quality of harvest residues and soil organic matter under windrow residue management in young hoop pine plantations as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *For. Ecol. Manage.*, 175: 467-488.
- Patty L. 1997. Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées. Tesis doctoral, Universidad Joseph-Fourier de Grenoble, Francia.
- Patty L., Réal B., y Gril J., 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pestic. Sci.* 49: 243-251.
- Pesticide Manual 1995. Incorporating the Agrochemicals Handbook. 10th ed.; Crop Protection Publication, British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry, London.
- Pignatello J., y Xing B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1-11.
- Quideau S. A., Anderson M. A., Graham R. C., Chadwick O. A., y Trumbore S. E., 2000. Soil Organic matter processes: characterization by ¹³C NMR and ¹⁴C measurements. *For. Ecol. Manage.*, 138: 19-27.
- Salloum, M.J., Chefetz, B. y Hatcher, P.G. 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Env. Sci. Tech.*, 36: 1953-1958.
- Senesi N., 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.*, 123: 63-76.
- Thorn K. A., Pettigrew P. J., y Goldenberg, W. S., 1996. Covalent binding of aniline to humic substances. 2. N-15 NMR studies of nucleophilic addition reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2764-2775.
- Valat, B., Jouany, C. y Rivière, L.M. 1991. Characterization of the wetting properties of air-dried peats and composts. *Soil Sci.*, 152: 100-107.
- Vincent, A., Benoit, P., Pot V., Madrigal, I., Delgado-Moreno, L., y Labat, C. 2007. Impact of different land uses on the migration of two herbicides in a silt loam soil: unsaturated soil column displacement studies. *Eur. J. Soil Sci.*, 58: 320-328.
- Webster E. A., Hopkins D. W., Chudek, J. A., Haslam S. F. I., Simek M., y Picek T., 2001. The relationship between microbial carbon and the resource quality of soil carbon. *J. Environ. Qual.*, 30: 147-150.
- Webster E. A., Chudek, J. A., y Hopkins D. W., 2000. Carbon transformation during decomposition of different components of plant leaves in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 32: 301-314.