

## INFLUENCIA DE LA MODIFICACIÓN DE SUELOS CON UN SURFACTANTE CATIÓNICO EN EL INCREMENTO DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS POR SUELOS

M.S. Andrades<sup>1</sup>, M.S. Rodríguez-Cruz, M.A. Bernal, M.J. Sánchez-Martín y M. Sánchez-Camazano

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca.

<sup>1</sup>Dpto Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja. Madre de Dios, 51. 26006 Logroño. mjesusm@usal.es

**RESUMEN.** Se estudia la eficacia en la adsorción de pesticidas de diferente hidrofobicidad de suelos de distintas características modificados con el surfactante catiónico, bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA) en relación a los suelos naturales. Se utilizaron cinco suelos y los pesticidas estudiados fueron alacloro, atrazina, linuron, metalaxil y penconazol. Se obtuvieron las isoterms de adsorción-desorción de todos los pesticidas por los suelos naturales y por los suelos modificados. Los valores de las constantes de Freundlich Kf indican un aumento de adsorción de todos los pesticidas por los suelos saturados con el surfactante catiónico en relación a los suelos naturales. El valor de Kf más elevado se encuentra para el pesticida más hidrofóbico penconazol, Kf aumentó 140 veces en la adsorción de este pesticida por el suelo-ODTMA con mayor contenido en montmorillonita. Las cantidades de pesticidas adsorbidos por los suelos-ODTMA a partir de una concentración inicial de 25 µg/mL representan porcentajes de adsorción superiores al 95% (penconazol), 83% (linuron), 67% (alacloro), 38% (atrazina) y 19% (metalaxil) y están relacionadas con la heterogeneidad de los minerales de la arcilla de los suelos. La relación entre las cantidades adsorbidas por los suelos saturados y naturales después de la desorción manifiestan la eficacia del catión ODTMA para aumentar la adsorción de los pesticidas estudiados por los suelos seleccionados.

**ABSTRACT.** The efficiency of soils with different characteristics modified with the cationic surfactant octadecyltrimethylammonium bromide (ODTMA) in the adsorption of pesticides of different hydrophobicity with respect to that of natural soils was studied. Five soils were used and the pesticides studied were alachlor, atrazine, linuron, metalaxyl and penconazole. The adsorption-desorption isotherms of all the pesticides by the natural and modified soils were obtained. The values of the Freundlich Kf constants indicated an increase in the adsorption of all the pesticides by soils saturated with the cationic surfactant with respect to the natural soils. The highest Kf value was obtained for the most hydrophobic pesticide penconazole; Kf increased 140-fold in the adsorption of this pesticide in the case of the ODTMA-soil with the greatest montmorillonite content. The amounts of pesticide adsorbed by the ODTMA-soils from an initial concentration of 25 µg/mL represent adsorption percentages higher than 95% (penconazole), 83% (linuron), 67% (alachlor), 38% (atrazine) and 19% (metalaxyl) and are related to the heterogeneity of the clay minerals of the

soils. The relationship between the amounts adsorbed by the saturated and natural soils after the desorption point to the efficiency of the ODTMA cation in increasing the adsorption by soils of the pesticides studied.

### 1. Introducción

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas por residuos de pesticidas agrícolas puesta de manifiesto en programas de monitorización de aguas en distintas partes del mundo (Barcelo et al., 1996; Albanis et al., 1998; Carter, 1999; Tanabe et al., 2001) es un tema de general preocupación en la actualidad, debido a los posibles efectos de los pesticidas en los ecosistemas y en la salud. Teniendo en cuenta que el uso de estos compuestos es imprescindible para garantizar los niveles de producción y de calidad de las cosechas es necesario un entendimiento de la dinámica de estos compuestos en el ambiente para cualquier estrategia de tratamiento y/o prevención. Generalmente la contaminación de las aguas ha sido atribuido a la contaminación difusa de suelos derivada del uso intensivo de estos compuestos. Sin embargo, estudios llevados a cabo en los últimos años (Jacobsen et al., 1999; Müller et al., 2002) han indicado que la contaminación del suelo desde fuentes puntuales de contaminación puede ser más importante que la contaminación difusa del suelo.

La adsorción y movilidad en el suelo de los pesticidas hidrofóbicos depende principalmente del contenido en materia orgánica del mismo, por consiguiente los suelos arcillosos con bajo contenido en esta fracción son malos adsorbentes de estos compuestos. La modificación de los minerales de la arcilla de los suelos "in situ" mediante inyección de un surfactante catiónico da lugar a un aumento del contenido en materia orgánica de los suelos por lo que esta modificación puede constituir una herramienta importante para aumentar la capacidad de adsorción de los suelos para contaminantes orgánicos no iónicos. Algunos investigadores (Burriss y Antwoth, 1992; Wagner et al., 1994; Rakhshandehroo et al., 1998) han considerado que la modificación del suelo en este sentido puede ser de gran interés para crear de forma inmediata zonas o barreras adsorbentes naturales frente a un episodio de contaminación puntual. La formación de estas barreras adsorbentes localizadas en un lugar apropiado puede inmovilizar los pesticidas hidrofóbicos desde fuentes puntuales de contaminación, impidiendo que la

**Tabla 1.** Características de los suelos utilizados en el estudio

Suelos	Textura	pH	CEC meq/100g	MO %	Arcilla %	Limo %	Arena %	Mineralogía de arcillas <sup>1</sup>		
								M%	I%	K%
S1	Franco arcillo arenosa	6.5	15.9	1.19	28.1	3.6	68.3	30	60	10
S2	Arcillo arenosa	6.9	20.5	1.79	38.1	5.8	56.1	30	60	10
S3	Franco arcillo arenosa	6.1	13.5	1.10	20.6	8.0	71.0	35	60	5
S4	Franco arenosa	5.5	8.53	1.07	18.5	5.7	75.8	15	65	20
S5	Arenosa franca	7.5	4.80	0.85	11.8	13.6	74.5	-	80	20

<sup>1</sup>M: Montmorillonita, I: Illita, K: Caolinita

contaminación se extienda en el suelo y previniendo la contaminación de las aguas. También la formación de estos suelos modificados u organo-suelos “ex situ”, a partir de suelos con elevado contenido en montmorillonita, tiene gran interés ya que pueden ser adicionados a otros suelos contaminados en la superficie, bien para estabilizar pesticidas hidrofóbicos, o para proteger suelos y aguas próximos a lugares donde existen residuos de estos contaminantes. Hasta la actualidad, los estudios realizados en este sentido han estado dirigidos a la problemática de hidrocarburos heterocíclicos o aromáticos y otros compuestos orgánicos no iónicos (Sheng et al., 1998; Gao et al., 2001; Chen et al., 2002) y no se han realizado estudios para conocer la posible utilización de los surfactantes catiónicos aplicados directamente a suelos montmorilloníticos en la inmovilización de pesticidas orgánicos no iónicos. Estos compuestos orgánicos tienen estructuras moleculares complejas en la que a pesar de su hidrofobicidad pueden existir grupos con cierto carácter polar y por consiguiente son muy diferentes de los compuestos que han sido el objetivo fundamental de los estudios realizados hasta ahora.

De acuerdo con estas consideraciones en el presente trabajo se ha estudiado la adsorción-desorción de los pesticidas penconazol, linuron, alacloro, atrazina y metalaxil muy diferentes en cuanto a su solubilidad en agua (30-8400 µg/mL) y coeficiente de distribución octanol/agua Kow (1.75-3.72) por suelos naturales y por estos suelos modificados con el surfactante bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA). Se seleccionaron suelos naturales con diferentes características, especialmente en cuanto a su contenido en arcilla y presencia de diferentes minerales en esta fracción con el objeto de evaluar la eficacia de los suelos modificados para incrementar la adsorción de los pesticidas.

## 2. Material y métodos

### 2.1. Suelos

Se seleccionaron para el estudio cinco suelos (0-30 cm) con diferentes características entre una serie de suelos de la provincia de Salamanca (García-Rodríguez et al., 1979) con bajo contenido en materia orgánica (<2%) y con contenido variable en arcilla. Además, se consideró la presencia y porcentaje de diferentes minerales de la arcilla en esta fracción especialmente de montmorillonita. Las muestras de suelos tomadas fueron secadas al aire y tamizadas (<2mm), en la Tabla 1 se incluyen algunas de sus características. Su distribución de tamaño de partículas se determinó por el método de la pipeta (Day, 1965). La capacidad de cambio de cationes (CEC) se determinó por el método del acetato amónico. El carbón orgánico (CO) se determinó por el procedimiento de Walkley-Black (Jackson, 1958) y los resultados se multiplicaron por 1.72 para

conversión del C en materia orgánica (MO). El pH del suelo se determinó en suspensiones agua/suelo según una relación 1/1. Los minerales de la arcilla fueron identificados por difracción de rayos X (Robert, 1975).

Todos los suelos se saturaron con el catión ODTMA por tratamiento de 1g de suelo con un volumen de agua necesario para solubilizar una cantidad de catión orgánico equivalente a 1.25 veces la CEC del suelo. Las suspensiones se agitaron a 40°C durante 2 h y posteriormente fueron centrifugadas. Los suelos saturados después de lavados con agua y liofilizados se mantuvieron a una humedad relativa del 35% hasta su uso. El contenido de C de los suelos saturados se determinó usando un analizador elemental de C (Carmograph 12H Omega). A partir de este contenido se determinó el porcentaje de ODTMA en las muestras y el porcentaje de saturación de la CEC de los suelos por este catión orgánico (Tabla 2).

**Tabla 2.** Características de los suelos saturados con el catión orgánico

Suelos	ODTMA %	Saturation CEC %	MO %
S1-ODTMA	14.5	91.5	5.65
S2-ODTMA	17.5	85.7	7.28
S3-ODTMA	13.8	102	5.41
S4-ODTMA	7.10	83.2	3.29
S5-ODTMA	5.10	106	2.44

### 2.2. Pesticidas

Se utilizaron en el estudio pesticidas normales y marcados en C<sup>14</sup>. <sup>14</sup>C-penconazol (actividad específica 1.02 MBq/mg) y <sup>14</sup>C-metalaxil (actividad específica 1.37 MBq/mg) fueron suministrados por Novartis Crop Protection AG (Basilea, Suiza), <sup>14</sup>C-alacloro (actividad específica 2.91 MBq/mg) fue suministrado por Monsanto Co. (St. Louis, MO), <sup>14</sup>C-linuron (actividad específica 4.13 MBq/mg) y <sup>14</sup>C-atrazina (actividad específica 1.31 MBq/mg) fueron suministrados por International Isotopes (Munich, Alemania). El nombre químico, la solubilidad y Kow de estos compuestos se incluyen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Pesticidas estudiados

Nombre común	Nombre químico	Solubilidad Agua <sup>1</sup> (µg/mL)	Kow <sup>1</sup>
Alacloro	2-cloro-2',6'-diethyl-N-metoximetilacetanilida	240	2.63
Atrazina	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina	30	2.50
Linuron	3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea	81	3.00
Metalaxil	Metil N-(2,6-dimetilfenil)-N-(metoxiacetil)-DL alaninato	8400	1.75
Penconazol	1-[2-(2,4-diclorofenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol	73	3.72

<sup>1</sup>Tomlin (1995)

### 2.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se obtuvieron mediante la técnica batch de equilibrio. Muestras de 1g de suelo se trataron por duplicado con soluciones acuosas de 10 mL de cada uno de los pesticidas de concentraciones 5, 10, 15, 20 y 25  $\mu\text{g/mL}$  y una actividad de 100 Bq/mL. Las suspensiones se agitaron intermitentemente a 20°C durante 24 h en cámara termostatazada (2 h cada 4 h). Experimentos preliminares indicaron el tiempo de 24 h suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 5000g durante 15 min. La concentración de equilibrio del pesticida se determinó a partir de la actividad de la solución sobrenadante, 1 mL de solución se mezcló con 4 mL de líquido de centelleo y su actividad se midió en desintegraciones por minuto (dpm) en un contador de centelleo líquido Beckman LS 1800. La concentración de equilibrio del pesticida se determinó a partir de la relación entre el valor de las dpm obtenido para las alícuotas de sobrenadante y el valor de dpm obtenido para las alícuotas de las soluciones patrón respectivas para cada uno de los pesticidas. La cantidad de pesticida adsorbido se consideró la diferencia entre la inicialmente presente en solución y la remanente en solución después del equilibrio con el suelo.

### 2.4. Isotermas de desorción

La desorción de los pesticidas se estudió en muestras de suelos tratadas inicialmente con solución de 25  $\mu\text{g/mL}$  de cada uno de los pesticidas durante el estudio de la adsorción. Después de alcanzar el equilibrio de adsorción se removieron 5 mL de la solución de equilibrio y se reemplazaron por 5 mL de agua. Las muestras resuspendidas se agitaron de nuevo durante 24h a 20°C, posteriormente las suspensiones se centrifugaron y el pesticida desorbido se midió como se ha indicado anteriormente. Este proceso de desorción fue repetido cuatro veces para cada suelo. La cantidad de compuesto adsorbido por el suelo en cada etapa de desorción fue calculado como la diferencia entre la cantidad inicial adsorbida y la cantidad desorbida. Todas las determinaciones fueron llevadas a cabo por duplicado.

## 3. Resultados y discusión

Se han obtenido las isotermas de adsorción-desorción de los pesticidas por los suelos seleccionados naturales y saturados con el catión orgánico ODTMA. En la Figura 1 se muestran las isotermas obtenidas para el suelo S3. Todas las isotermas obtenidas se ajustan a la ecuación de Freundlich con valores de  $r$  entre 0.90 y 0.99 (adsorción) y entre 0.75 y 0.99 (desorción). A partir de la forma lineal de esta ecuación expresada como  $\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e$ , donde  $C_s$  es la cantidad de pesticida adsorbido ( $\mu\text{g/g}$ ) y  $C_e$  es la concentración de equilibrio del pesticida en solución ( $\mu\text{g/mL}$ ), se calculan las constantes  $K_f$  y  $n_f$ . Estas constantes son características de la adsorción o de la desorción de los pesticidas por los suelos,  $K_f$  representa la cantidad adsorbida para una  $C_e=1 \mu\text{g/mL}$  y  $n_f$  representa la variación de la adsorción con la concentración. Estas constantes se utilizan para comparar la adsorción y/o desorción de los distintos pesticidas por los suelos naturales y por los suelos-ODTMA.

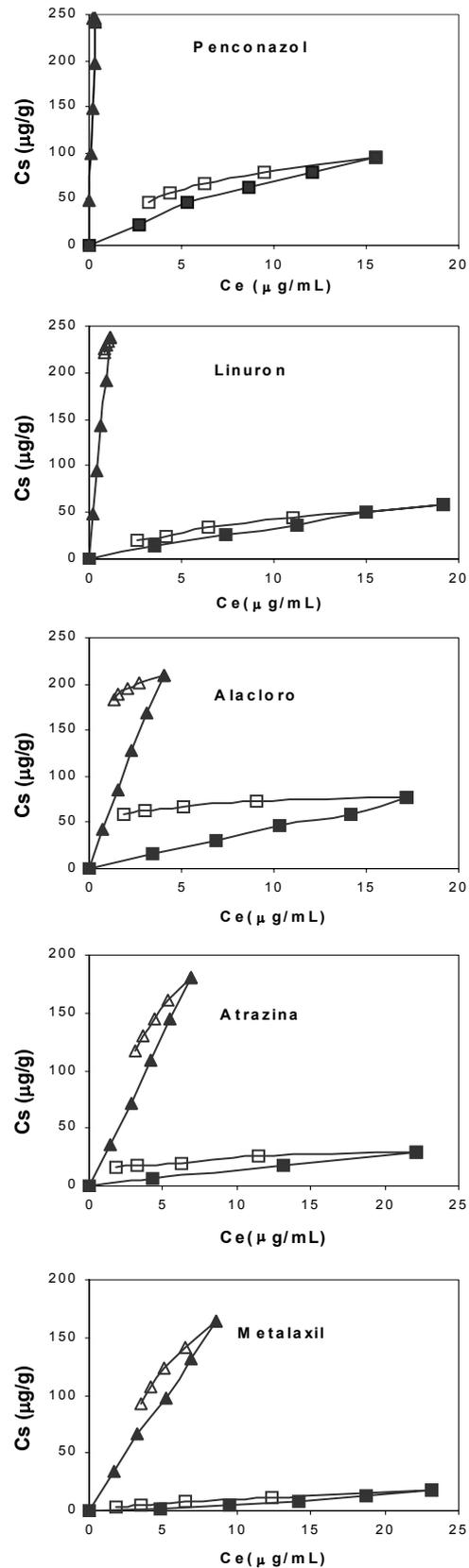


Fig. 1. Isotermas de adsorción-desorción de pesticidas para el suelo S3 natural (■) y saturado con ODTMA (▲). (Símbolos llenos corresponden a adsorción y símbolos vacíos corresponden a desorción).

**Tabla 4.** Rangos de valores de constantes de Freundlich (Kf, nf) para la adsorción de los pesticidas por los suelos naturales y por los suelos-ODTMA y coeficientes de adsorción Kom.

Pesticida	Suelos Naturales			Suelos - ODTMA		
	Kf	nf	Kom <sup>1</sup>	Kf	nf	Kom <sup>1</sup>
Penconazol	4.74 -11.0	0.71 - 0.85	2.73 - 3.02	201 - 1376	0.78 - 0.95	3.86 - 4.28
Linuron	1.60 - 5.32	0.69 - 0.94	2.28 - 2.68	52.9 - 314	0.89 - 0.99	3.34 - 3.64
Alacloro	3.29 - 5.90	0.90 - 1.04	2.51 - 2.65	22.2 - 80.3	0.93 - 0.98	2.96 - 3.09
Atrazina	0.67 - 1.99	0.82 - 0.96	1.90 - 2.22	7.13 - 41.6	0.89 - 1.04	2.47 - 2.80
Metalaxil	0.13 - 0.68	0.85 - 1.67	0.86 - 1.80	2.91 - 40.1	0.86 - 0.95	2.08 - 2.74

<sup>1</sup> Kom=Kf 100/%MO.**Tabla 5.** Rangos de valores de constantes de Freundlich (Kfd, nfd) para la desorción de los pesticidas en suelos naturales y en suelos-ODTMA y coeficientes de histéresis H.

Pesticida	Suelos Naturales			Suelos - ODTMA		
	Kfd	nfd	H <sup>1</sup>	Kfd	nfd	H <sup>1</sup>
Penconazol	19.1 - 28.7	0.38 - 0.46	1.70 - 2.17	233 - 1374 <sup>2</sup>	0.001 - 0.11 <sup>2</sup>	8.26 - 899
Linuron	11.8 - 29.7	0.16 - 0.54	1.49 - 5.64	146 - 314 <sup>3</sup>	0.10 - 0.25 <sup>3</sup>	3.48 - 9.52
Alacloro	50.9 - 63.0	0.06 - 0.12	8.00 - 16.9	131 - 194	0.10 - 0.14	6.58 - 9.38
Atrazina	9.99 - 18.1	0.11 - 0.24	3.88 - 7.75	21.1 - 112	0.39 - 0.59	1.64 - 2.64
Metalaxil	2.34 - 3.85	0.19 - 0.72	1.91 - 6.01	7.27 - 88.3	0.48 - 0.68	1.26 - 1.99

<sup>1</sup> H=nf/nfd<sup>2</sup> Constantes determinadas por extrapolación de la recta de Freundlich a Ce=1µg/mL para los suelos S1, S2 y S3<sup>3</sup> Constantes determinadas por extrapolación de la recta de Freundlich a Ce=1µg/mL para el suelo S2

En las Tablas 4 y 5 se incluyen los intervalos de valores obtenidos para las constantes de adsorción y desorción de los pesticidas estudiados por los suelos seleccionados.

Los valores de nf correspondientes a las isothermas de adsorción de los pesticidas por los suelos naturales son en general menores que 1, excepto para metalaxil y están de acuerdo con el tipo de isothermas obtenidas, L (penconazol), C (linuron, alacloro y atrazina) o S (metalaxil), de acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1960), indicando en algunos casos fuerte dependencia de la adsorción con la concentración del pesticida. Los valores de nf correspondientes a la adsorción de los pesticidas por los suelos-ODTMA son siempre muy próximos a 1 de acuerdo también con las isothermas obtenidas de tipo C que indican una partición constante del adsorbato entre el adsorbente y la solución.

Los valores de Kf obtenidos para la adsorción de los pesticidas por los suelos naturales son bajos, los valores más elevados son encontrados para penconazol (4.74-11.0) y los más bajos para metalaxil (0.13-0.68). Estas constantes indican que la adsorción de los pesticidas estudiados por los suelos seleccionados es baja. Solamente existen pequeñas diferencias de adsorción de los pesticidas por los distintos suelos y no se encuentra correlación entre estas constantes y alguna de las características de los suelos. Los valores de Kf obtenidos para la adsorción de los pesticidas por los suelos saturados con el catión orgánico ODTMA aumentan de forma significativa para todos los suelos y todos los pesticidas. Los valores más elevados se encuentran también para la adsorción de penconazol (201-1376) y los más bajos para metalaxil (2.91-40.1). El incremento más elevado de Kf se obtiene para la adsorción de todos los pesticidas por los suelos S1 y S2. Kf llega a aumentar hasta 140 veces para la adsorción de penconazol por el suelo S2, suelo con elevado contenido en arcilla y alto porcentaje en montmorillonita, que aumenta su contenido en MO cuatro veces después de la saturación con el catión orgánico. La adsorción de metalaxil por el suelo

orgánico S2 aunque sigue siendo relativamente baja aumenta 308 veces respecto al suelo natural.

Los coeficientes de correlación simples entre los valores de las constantes Kf y los contenidos en MO de los suelos-ODTMA fueron significativos ( $p < 0.01$ ) y oscilaron en el margen entre 0.96 y 0.99 lo que pone de manifiesto la influencia de la MO derivada del catión ODTMA en la adsorción. Estos resultados muestran que la adsorción de los pesticidas por los organo suelos estudiados debe tener lugar por interacciones hidrofóbicas entre las moléculas de los pesticidas y las superficies hidrofóbicas de los suelos saturados con el catión ODTMA. La adsorción más elevada tiene lugar en los suelos con mayor porcentaje de catión orgánico que son los suelos con mayor contenido en montmorillonita (S2>S1>S3>S4>S5). Sánchez-Martín et al. (2003) han indicado la adsorción elevada de ODTMA por este mineral que da lugar a un incremento en el espacio interlamilar del silicato y a la formación de una superficie hidrofóbica mayor que en la saturación de otros minerales donde la adsorción del catión orgánico tiene lugar solamente en la superficie externa.

Los valores de Kf normalizados respecto al contenido en MO de los suelos Kom (Kom = Kf 100/%MO) (Tabla 4) están de acuerdo con los resultados obtenidos. Estos valores varían en un margen estrecho y son más elevados para los pesticidas más hidrofóbicos penconazol (3.86-4.28) y linuron (3.34-3.64). Los valores medios de Kom encontrados son 4.06 (penconazol), 3.54 (linuron), 3.03 (alacloro), 2.66 (atrazina) y 2.50 (metalaxil), aunque son próximos a los valores de Kow de cada uno de los pesticidas (Tabla 3) son siempre más elevados lo que indica mayor hidrofobicidad de la fase orgánica derivada del catión ODTMA que del octanol. También son más elevados que los valores de Kom dados por distintos autores para la adsorción de estos pesticidas por suelos naturales con contenidos en MO similares a los que tienen los suelos saturados con el catión ODTM (Koskinen y Clay, 1997; Sánchez-Camazano et al., 2000; Sánchez-Martín et al., 2000; Andrades et al., 2001).

En la Tabla 5 se incluyen los rangos de valores de las constantes de Freundlich para las isothermas de desorción (K<sub>fd</sub> y n<sub>fd</sub>) de todos los pesticidas en los suelos naturales y suelos-ODTMA y los coeficientes de histéresis H calculados a partir de la relación n<sub>f</sub>/n<sub>fd</sub> que se consideran una medida de la irreversibilidad de la adsorción.

Los valores de K<sub>fd</sub> para las isothermas de desorción de todos los pesticidas son siempre más elevados que los valores K<sub>f</sub> lo que indica la existencia de histéresis positiva en la desorción tanto para los suelos naturales como para los suelos orgánicos. En los suelos naturales los coeficientes de histéresis más elevados corresponden a los pesticidas alacloro y atrazina con carácter hidrofóbico intermedio. Sin embargo en los suelos orgánicos los coeficientes de histéresis H más elevados corresponden a los pesticidas más hidrofóbicos llegando a aumentar más de 500 veces para penconazol en el suelo S2-ODTMA, respecto al suelo natural. Estos coeficientes disminuyen para alacloro, atrazina y metalaxil indicando menor irreversibilidad de la adsorción de estos pesticidas desde los suelos-ODTMA que desde los suelos naturales.

Con el fin de conocer la eficacia de los suelos-ODTMA para la adsorción de los distintos pesticidas estudiados se determinaron unos coeficientes de eficiencia (E) a partir de la relación de las cantidades de pesticida adsorbido por suelos orgánicos y por los suelos naturales a la concentración de 25 µg/mL (máxima concentración de pesticida utilizada en las isothermas). En la Tabla 6 se muestran los intervalos de valores correspondientes a las

cantidades adsorbidas expresadas como porcentajes de la cantidad de pesticida inicialmente en solución. Estos valores indican variaciones de adsorción por los distintos suelos y para los distintos pesticidas, los porcentajes de adsorción más elevados corresponden a la adsorción de penconazol por los suelos-ODTMA (>95%), sin embargo los coeficientes E no son muy elevados (2.60-4.02) dado que los porcentajes de adsorción por los suelos naturales son superiores al 25%. Los porcentajes de adsorción de todos los pesticidas por los suelos orgánicos S1, S2 y S3 son los más elevados, la adsorción de penconazol por el suelo S2 es prácticamente total, y es 97% para linuron, 88.7% para alacloro, 81.5% para atrazina y 78.3 para metalaxil. Los coeficientes de eficacia más bajos corresponden al alacloro (2.67-2.90) y los más elevados a metalaxil (6.04-9.23).

**Tabla 6.** Rango de valores de adsorción de pesticidas por suelos naturales y por suelos-ODTMA (A) expresados como porcentajes de la cantidad inicial en solución y coeficientes de eficiencia, (E).

Pesticida	A <sup>1</sup>		E <sup>2</sup>
	Suelos Naturales	Suelos-ODTMA	
Penconazol	23.7 - 37.8	95.4 - 99.3	2.61-4.02
Linuron	12.1 - 23.3	83.5 - 97.0	4.09-6.86
Alacloro	24.0 - 31.1	67.5 - 88.7	2.67-2.91
Atrazina	5.88 - 11.4	38.6 - 81.4	5.66-8.65
Metalaxil	3.27 - 10.6	19.7 - 78.3	6.04-9.23

<sup>1</sup> Ci=25 µg/mL; <sup>2</sup> E = Adsorción de pesticida por el suelo-ODTMA / Adsorción de pesticida por el suelo natural

**Tabla 7.** Rangos de valores de desorción de pesticidas (D) en suelos naturales y en suelos-ODTMA y rangos de valores de adsorción de pesticidas por los suelos después de la desorción (Ad) y coeficientes de eficiencia (Ed)

Pesticida	D <sup>1</sup>		Ad <sup>2</sup>		Ed <sup>3</sup>
	Suelos Naturales	Suelos-ODTMA	Suelos Naturales	Suelos-ODTMA	
Penconazol	48.5 - 54.7	2.09 - 6.31	10.7-18.7	89.4-97.2	5.10-8.31
Linuron	31.4 - 65.9	4.64 - 18.2	7.94-13.5	68.7-92.5	6.69-11.2
Alacloro	14.1 - 23.1	10.5 - 17.4	20.6-25.8	55.7-79.1	2.70-3.17
Atrazina	25.3 - 43.8	23.4 - 59.1	4.39-7.72	15.7-62.3	3.58-9.62
Metalaxil	53.1 - 83.2	28.2 - 73.9	1.16-1.78	5.15-56.2	3.36-31.5

<sup>1</sup> Expresado como porcentaje de la cantidad inicial adsorbida

<sup>2</sup> Expresado como porcentaje de la cantidad inicial en solución Ci=25 µg/mL

<sup>3</sup> Ed = Adsorción de pesticida por el suelo-ODTMA / Adsorción de pesticida por el suelo natural

Considerando que la cantidad de pesticida inicialmente adsorbido por los suelos-ODTMA puede ser desorbido después de sucesivos lavados con agua se consideró de interés calcular también los coeficientes de eficiencia (Ed) a partir de la relación de las cantidades que permanecen adsorbidas en los suelos después de efectuados los cuatro ciclos de desorción. En la Tabla 7 se presentan los rangos de valores correspondientes a las cantidades desorbidas (D) expresados como porcentajes de la cantidad inicial de pesticida adsorbido y las cantidades remanentes en los suelos después de la desorción (Ad) expresadas como porcentajes de la cantidad inicial de pesticida en solución (Ci=25 µg/mL). Los resultados obtenidos indican una disminución de los porcentajes de adsorción como era de esperar después de la desorción, sin embargo estos porcentajes siguen siendo elevados y están también de acuerdo con los valores de Kow de cada uno de los pesticidas llegando a alcanzar valores de 97.2% para penconazol, 92.5% para linuron, 79.1% para alacloro, 62.3% para atrazina y 56.2% para metalaxil. Los

coeficientes de eficiencia Ed son más elevados que los encontrados antes de la desorción (Tabla 7) lo que confirma la estabilidad de los pesticidas adsorbidos en la superficie hidrofóbica generada por el catión orgánico ODTMA en la superficie de los suelos naturales.

#### 4. Conclusiones

La adsorción de los pesticidas penconazol, linuron, alacloro, atrazina y metalaxil por los suelos saturados con el surfactante catiónico ODTMA aumenta de forma significativa respecto a su adsorción por los suelos naturales. La adsorción de los pesticidas está relacionada con la heterogeneidad de los minerales de la arcilla y con el carácter hidrofóbico del pesticida. La adsorción del pesticida más hidrofóbico penconazol fue prácticamente total por el suelo orgánico con contenido más elevado en arcilla y montmorillonita. Los porcentajes de pesticida adsorbido después del lavado indican la estabilidad de los

pesticidas adsorbidos en la superficie hidrofóbica generada por el catión orgánico ODTMA en la superficie de los suelos naturales. Los resultados obtenidos muestran el interés de la inyección del surfactante ODTMA en suelos, especialmente en suelos conteniendo montmorillonita, para conseguir zonas adsorbentes en suelos con vistas a la inmovilización de pesticidas procedentes de fuentes puntuales de contaminación impidiendo que la contaminación se extienda y previniendo la contaminación de las aguas.

*Agradecimientos.* Este trabajo forma parte del Proyecto REN2000-0884/TECNO financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y del Proyecto CSI15-03 financiado por la Junta de Castilla y León. Los autores agradecen a L.F. Lorenzo, J.M. Ordax y A. Núñez por su asistencia técnica, y a Novartis Crop Protection AG y Monsanto Co. por su amable aportación de los pesticidas marcados penconazol, metalaxil y alacoloro utilizados en el estudio.

## Referencias

- Albanis, T.A., Hela, D.G., Sakellarides, T.M. y Konstantinou I.K. (1998). Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by solidphase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromatogr.* 824, 59-71.
- 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 vineyard soils. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2363-2369.
- Barcelo, D., Chiron, S., Fernández-Alba, A., Valverde, A. y Aloendurada, M.F. (1996). Monitoring pesticides and metabolites in surface waters and groundwater in Spain. En: *Herbicides-Metabolites in surface and groundwater*. M.T. Meyer (ed.). Am. Chem. Soc., Washington, DC. Pp. 237-253.
- Burris, D.R. y Antwoth C.P. (1992). In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. *J. Contam. Hydrol.* 10, 325-337.
- Carter, A.D. (1999). Pesticide contamination of water sources and the monitoring data across the EU. En: *Proceedings of the XI Symposium Pesticide Chemistry*. Del Re, A.A.M., Brown, C., Capri, E., Errera, G., Trevisan, M. (Eds). La Goliardica Pavese, Pavia, Italy, pp. 11-20.
- Chen, H., Yang, R., Zhu, K., Zhou, W. y Jiang, M. (2002). Attenuating toluene mobility in loess soil modified with anion-cation surfactants. *J. Hazardous Mater.* 2878, 1-11.
- Day, P.R. (1965). Particle fractionation and particle-size analysis. En: *Methods of Soil Analysis*. Black C.A. (Ed). American Society of Agronomy, Madison, WI. Part I. pp 545-566.
- Gao, B., Wang, X., Zhao, J. y Sheng, G. (2001). Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant-modified soils. *Chemosphere* 43, 1095-1102.
- García-Rodríguez, A., Forteza, J., Prat-Pérez, L., Gallardo-Lancho, J., Lorenzo-Martín, L.F. (1979). Suelos. En: *Estudio integrado y multidisciplinario de la dehesa salmantina*. CEBAS. Salamanca, España, pp. 65-100.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa S. N. y Smith, D. (1960). 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 areas of solids. *J. Chem. Soc.* 111, 3973-3993.
- Jackson, M.L. (1958). *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY, pp 219-222.
- Jacobsen, O.S., Brusch, W., Laier, T., Hansen, S.U., Spliid, N.H. y Helweg, A. (1999). Transport and dating of pesticide residues from a 40 year old point source. En: *Proceedings of the XI Symposium Pesticide Chemistry*. Del Re, A.A.M., Brown, C., Capri, E., Errera, G., Trevisan, M. (Eds). La Goliardica Pavese, Pavia, Italy, pp. 355-362.
- Koskinen, W.C. y Clay, S.A. (1997) Factors affecting atrazine fate in North Central U.S. Soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 151, 117-166.
- Müller, K., Bach, M., Hartmann, H., Spitteller, M. y Frede, H.G. (2002). Point and non-point source pesticide contamination in the Zwester Ohm Catchment, Germany. *J. Environ. Qual.* 31, 309-318.
- Rakhshandehroo, G.R., Wallace, R.B., Boyd, S.A. y Voice, T.C. (1998). Hydraulic characteristics of organomodified soils for use in sorptive zone applications. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 5-12.
- Robert, M. (1975). Principes de détermination qualitative des minéraux argileux a l'aide des rayons X. *An. Agron.* 26, 363-399.
- Sánchez-Camazano, M.; Sánchez-Martín, M. J. y Delgado-Pascual, R. (2000) Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3018-3026
- Sanchez-Martín, M.J., Andrades, M.S. y Sánchez-Camazano, M. (2000). Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. *Soil Sci.* 165, 951-960.
- Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S. y Sánchez-Camazano, M. (2003). Assessment of natural clays and cationic surfactant modified clays as adsorbents of different pesticides. En: *Pesticide in air, plant, soil and water system*. A.A.M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, M. Trevisan. (Eds) La Goliardica Pavese, Piacenza, Italy, pp 617-625.
- Sheng, G., Wang, X., Wu, S. y Boyd, S.A. (1998). Enhanced sorption of organic contaminants by smectitic soils modified with a cationic surfactant. *J. Environ. Qual.* 27, 806-814.
- Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, A., Yasuhara, A., Shibamoto, T. (2001). Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3847-3852.
- Tomlin, C. (1995). *The pesticide manual*. British Crop Protection Council: Cambridge, England.
- Wagner, J., Chen, H., Brownawell, B.J. y Westall, J.C. (1994). Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 28, 231-237.