

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS MEDIANTE EXPERIENCIAS EN BATCH

BELTRAN, J., HERNANDEZ, F. y MORELL, I.

Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
Departamento de Ciencias Experimentales.
Universidad Jaume I. CASTELLÓN.

Introducción

La retención es uno de los procesos clave que afectan al destino de los pesticidas en el medio suelo-agua. El término retención se refiere a la capacidad del suelo de inmovilizar un pesticida, u otra molécula orgánica, y de prevenir el movimiento de dicha molécula fuera de la matriz del suelo. Según esto, la retención está afectada fundamentalmente por los procesos de adsorción, aunque también incluye la absorción en la matriz del suelo y organismos (microorganismos y plantas). La retención, además de controlar y ser controlada por los procesos de transformación química y biológica, influye en el transporte hacia la atmósfera, el agua subterránea y el agua superficial, siendo un factor primario de influencia sobre la eficacia de los pesticidas aplicados directamente al suelo.

Los estudios de adsorción se llevan a cabo, generalmente, mediante experimentos denominados en *batch* (por lotes), que se basan en la agitación de una disolución acuosa conteniendo los pesticidas, con una cantidad determinada de suelo. Pasado un tiempo, durante el cual se supone se alcanza el equilibrio, se determina la concentración de los pesticidas en el líquido sobrenadante, considerando que la diferencia entre ésta y la concentración inicial es la cantidad de pesticida adsorbida sobre el suelo. Con los datos experimentales obtenidos, se pueden calcular los coeficientes de distribución, según la expresión:

$$K_a = \frac{\mu\text{g pesticida} / \text{g suelo}}{\mu\text{g pesticida} / \text{g agua}}$$

K_d es el coeficiente de distribución de cada pesticida entre el agua y el suelo. Este valor no es constante y varía considerablemente en función de las propiedades del suelo estudiado. A pesar de ello, existe una forma de normalizar los valores de dicho coeficiente, en base al contenido de materia orgánica, para obtener una constante de adsorción (K_{oc}) aplicable a todo tipo de suelos. Esta constante se puede obtener según la expresión:

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{Corgánico}}$$

Sin embargo, la mayoría de autores indican que los procesos de adsorción de pesticidas en suelos se pueden estudiar mejor utilizando modelos basados en la isoterma de Freundlich, que se obtiene determinando la adsorción en una serie de sistemas con concentraciones diferentes (Kanazawa, 1989; Lafrance *et al.*, 1988; Santos-Buelga *et al.*, 1992). La ecuación correspondiente a la isoterma de Freundlich es:

$$C_s = KC_e^n$$

$$\ln C_s = \ln K + n \cdot \ln C_e$$

donde C_s es la cantidad adsorbida de cada pesticida sobre el suelo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ suelo), C_e es la concentración de la disolución acuosa en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ disolución), y K y n son constantes características del suelo y pesticida.

Ensayos en batch

Los procesos de adsorción tienen gran influencia en el comportamiento y destino final de los pesticidas en el medio ambiente. Debido, precisamente, a que el conocimiento de estos fenómenos es una herramienta fundamental para los estudios de movimiento de pesticidas en el suelo, se han realizado unas experiencias destinadas a la obtención de los coeficientes de adsorción de los pesticidas estudiados en suelos seleccionados en la parcela experimental de Almazora (Beltrán, 1995).

El estudio se realizó sobre dos muestras de suelo obtenidas en la parcela experimental, a dos profundidades, la primera de ellas en el horizonte correspondiente a los primeros 20 cm (suelo A) y la segunda entre 80 y 100 cm de profundidad (suelo B). Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas, se trituraron y tamizaron separando la fracción menor de 2 mm. Las propiedades físico-químicas de los suelos analizados se sintetizan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos analizados

	Suelo A	Suelo B
Profundidad (cm)	0 - 20	80 - 100
pH	7.62	7.45
% materia orgánica	2.21	0.40
% arena	21.1	31.8
% limo	38.7	26.7
% arcilla	40.2	41.5
% humedad*	1.45	1.25

* muestras previamente secadas a temperatura ambiente

El procedimiento experimental fue el siguiente: en un frasco de vidrio de 100 ml, de boca ancha, se pesaron 20 g de suelo y se añadieron 50 ml de disolución acuosa de la mezcla de los pesticidas de concentración conocida. Se agitó en agitador-vibrador durante un cierto tiempo, pasado el cual se

centrifugó la suspensión suelo-agua a 1500 rpm durante 10 minutos, separándose el líquido sobrenadante para determinar la concentración de los pesticidas.

En primer lugar, se estudió el efecto del tiempo de agitación sobre la adsorción de los pesticidas sobre el suelo. Para ello se preparó una serie de frascos de vidrio conteniendo cada uno 20 g de suelo y 50 ml de disolución acuosa de los pesticidas de concentración $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Después de agitar mecánicamente cada recipiente durante 2, 6, 12, 24 y 72 horas, se decantó y centrifugó la suspensión agua-suelo, separándose el sobrenadante que fue analizado mediante ELL con diclorometano seguido de CG/ECD/NPD. Las experiencias para cada tiempo de agitación se llevaron a cabo por triplicado para cada uno de los suelos estudiados, calculándose las recuperaciones medias para cada pesticida y tiempo de agitación.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 1 y 2, en las que aparece representado el cociente entre la concentración en el equilibrio (C) y la concentración inicial (C_0) en función del tiempo de agitación para los pesticidas organofosforados y organoclorados, respectivamente, en cada uno de los suelos estudiados.

En los pesticidas organofosforados, el equilibrio aparente se alcanzó al cabo de 72 h de agitación, mientras que los pesticidas organoclorados necesitaron entre 2 y 6 horas para alcanzar dicho equilibrio (excepto tetradifon en el suelo B, cuyo tiempo de equilibrio fue aproximadamente 24 horas). Sobre este particular, Koskinen y Harper (1990) indican que el hecho de considerar la existencia de un equilibrio entre el pesticida disuelto y el adsorbido sobre el suelo es muy cuestionable, aunque reconocen que dicha consideración proporciona una base común que permite establecer comparaciones entre los resultados de los diferentes estudios de adsorción. Asimismo, Green y Karickhoff (1990) explican que el proceso de adsorción sobre la materia orgánica requiere varios días para alcanzar el equilibrio de adsorción, por lo que es difícil aceptar la situación de equilibrio después de pocas horas en suelos con elevado contenido de materia orgánica. A pesar de ello, indican que, para la mayoría de aplicaciones prácticas, los experimentos de agitación en *batch* durante 24 horas conducen a coeficientes de adsorción que representan bastante bien el equilibrio a escala macroscópica. Así, a la vista de los resultados obtenidos, se eligió 72 horas como tiempo de agitación para la determinación de las isotermas de cada pesticida en ambos suelos, considerando que al cabo de este tiempo se alcanza el equilibrio de adsorción.

Las concentraciones finales de los diferentes pesticidas fueron siempre menores cuando se utilizó el suelo A, cuyo contenido en materia orgánica es mayor (2.21%, frente a 0.4 % del suelo B), lo que apoya la hipótesis utilizada por muchos autores de que, en general, la adsorción de pesticidas no iónicos tiene lugar preferentemente sobre la materia orgánica del suelo.

A continuación, una vez preparadas disoluciones acuosas de los pesticidas en concentraciones de 10, 50, 75, 100, 150 y 200 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, se agitaron 50 ml de cada una de ellas con 20 g de suelo (suelo A y suelo B)

durante 72 horas (tres réplicas para cada concentración). Pasado este tiempo, se separó la fase acuosa por decantación y centrifugación y se analizó para determinar la concentración de cada uno de los pesticidas. A partir de la concentración en equilibrio de la fase acuosa (C_e) se calculó por diferencia la concentración de los pesticidas adsorbidos sobre el suelo (C_s). Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2 y 3.

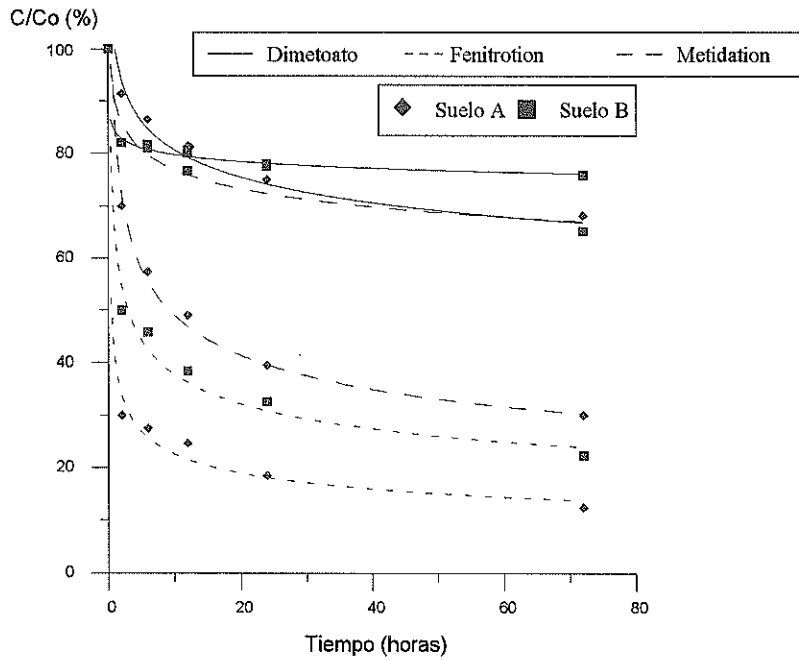


Figura 1. Efecto del tiempo de agitación sobre el equilibrio de adsorción de los pesticidas OP sobre los suelos A y B. Concentración inicial $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

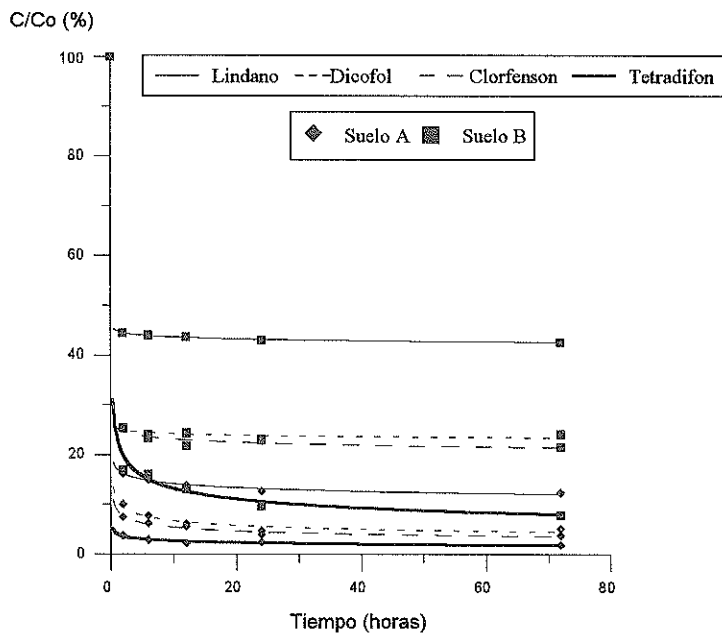


Figura 2. Efecto del tiempo de agitación sobre el equilibrio de adsorción de los pesticidas OC sobre los suelos A y B. Concentración inicial $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Tabla 2. Resultados obtenidos en la determinación de las isotermas de adsorción de los pesticidas organofosforados sobre los suelos A y B (C_e , $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$; C_s , $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Conc. ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Dimetoato				Fenitrotion				Metidation			
	Suelo A		Suelo B		Suelo A		Suelo B		Suelo A		Suelo B	
	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs
10	6.4	9.0	7.3	6.8	1.3	21.7	3.1	17.3	0.4	24.0	6.1	9.7
50	35.3	36.9	39.5	26.2	-	-	19.0	77.5	4.9	112.9	34.5	38.8
75	52.1	57.3	60.0	37.5	3.8	178.0	27.5	118.7	-	-	51.3	59.3
100	68.9	77.7	73.3	66.7	7.1	232.3	36.5	158.7	9.7	225.8	65.2	87.1
150	111.5	96.3	115.5	86.3	11.3	346.7	57.8	230.6	26.2	309.6	99.8	125.6
200	141.0	147.5	155.4	111.6	15.8	460.5	85.6	286.0	43.8	390.4	142.9	142.8

Tabla 3. Resultados obtenidos en la determinación de las isotermas de adsorción de los pesticidas organoclorados sobre los suelos A y B (C_e , $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$; C_s , $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Conc. $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$	Lindano				Dicofol				Clorfenson				Tetradifon			
	Suelo A		Suelo B		Suelo A		Suelo B		Suelo A		Suelo B		Suelo A		Suelo B	
	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs	Ce	Cs
10	1.1	22.2	4.0	15.1	1.8	120.5	3.2	16.9	0.7	23.3	2.7	18.2	0.4	24.0	3.3	16.7
50	5.9	110.2	23.2	66.9	2.6	181.0	13.6	91.0	2.3	119.3	15.4	86.5	1.4	121.6	13.9	90.3
75	7.2	169.5	31.6	108.5	3.4	241.5	20.6	136.0	3.0	180.0	20.0	137.5	1.7	183.3	16.0	147.6
100	10.4	223.9	47.4	131.5	6.6	358.5	30.4	174.1	4.0	240.0	32.3	169.1	2.2	244.5	27.1	182.2
150	14.4	339.0	69.6	200.9	8.2	479.5	44.1	264.8	6.6	358.5	46.7	258.3	3.9	365.4	35.8	285.4
200	20.0	450.0	114.8	213.0	1.0	1.0	63.0	342.4	8.2	479.4	65.7	335.7	4.8	488.1	49.0	377.5

Simultáneamente, se realizaron experiencias con el fin de comprobar si existía adsorción sobre la superficie de los frascos de vidrio, para lo cual se prepararon diversos blancos de adsorción (4 réplicas) conteniendo 50 ml de disolución acuosa de los pesticidas ($50 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$), que se agitaron durante 72 horas en ausencia de suelo. Al cabo de este tiempo, se determinó la concentración de cada pesticida en la disolución, obteniéndose las recuperaciones que se muestran en la tabla 4. Los resultados indican que no hay disminución importante en la concentración de los pesticidas después de mantener la disolución en agitación durante 72 horas. Los valores de recuperación son superiores al 85%, excepto para el metidation, utilizando la señal correspondiente al detector ECD, y las desviaciones estándar relativas son menores al 10% en todos los casos. Así pues, no parece necesario introducir ningún tipo de corrección en el cálculo de las constantes de adsorción debida a la adsorción sobre vidrio.

En las figuras 3 y 4 se presentan los datos obtenidos para las isotermas de adsorción, así como las rectas ajustadas para cada isoterma según la ecuación:

$$C_s = K_d \cdot C_e$$

en donde C_s es la concentración de pesticida en el suelo ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración en solución ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) y K_d es el coeficiente de adsorción ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabla 4. Recuperaciones obtenidas en los blancos de adsorción sobre frascos de vidrio. Concentración inicial $50 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

	ECD		NPD	
	Media	RSD (%)	Media	RSD (%)
Dimetoato	105	8	93	7
Fenitroton	92	4	97	6
Metidation	74	8	91	7
Lindano	90	4	-	-
Dicofol	95	9	-	-
Clorfenson	86	6	-	-
Tetradifon	92	6	-	-

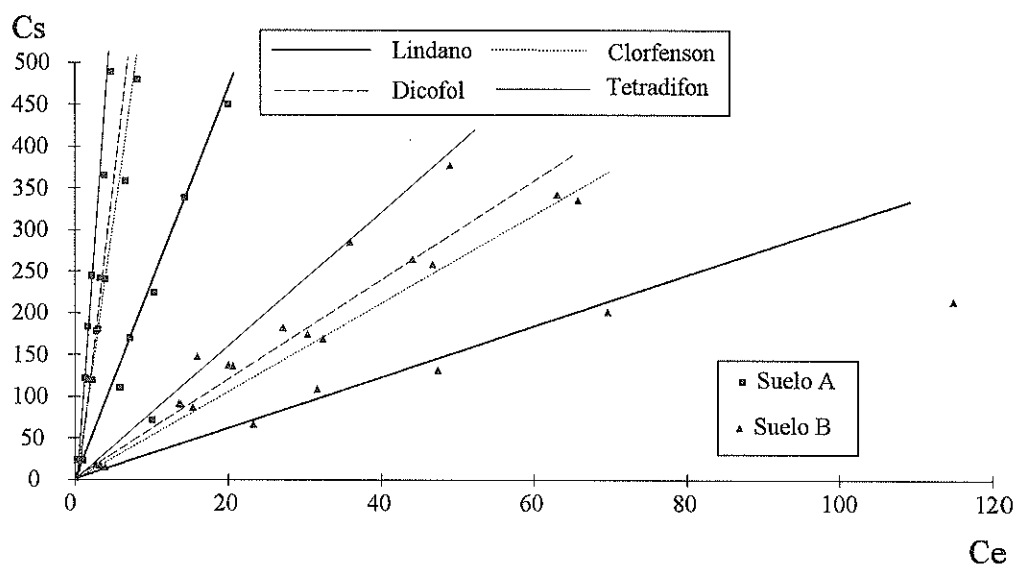


Figura 3. Isothermas de adsorción para los pesticidas OC estudiados obtenidas mediante experimentos en batch con los suelos A y B

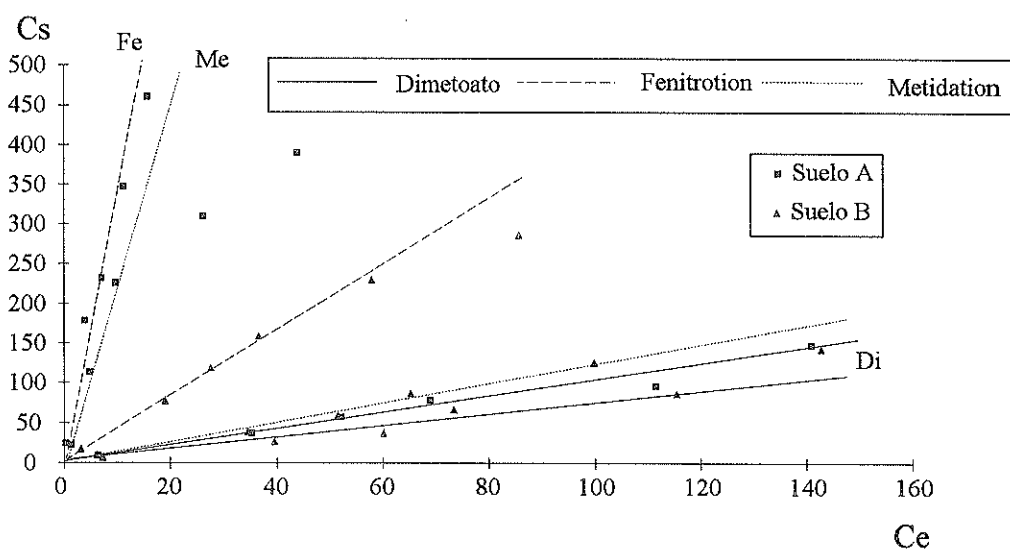


Figura 4. Isothermas de adsorción para los pesticidas OP estudiados obtenidas mediante experimentos en batch con los suelos A y B

En la tabla 5. se muestran los resultados correspondientes al análisis de regresión lineal de las isotermas anteriores.

Tabla 5. Resultados correspondientes a K_d , K_{OC} y coeficientes de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isotermas.

	Solubilidad	Suelo A			Suelo B		
	(mg.l ⁻¹ agua)	Kd	r	Koc	Kd	r	Koc
Dimetoato	25000	1.0	0.983	81.6	0.7	0.985	321.3
Fenitrotion	21	30.5	0.978	2479.5	3.7	0.978	1603.4
Metidation	250	10.3	0.840	834.5	1.1	0.973	486.4
Lindano	7	22.5	0.996	1830.6	2.3	0.886	990.2
Dicofol	0.8	59.0	0.977	4796.8	5.8	0.993	2485.4
Clorfenson	---	57.0	0.996	4384.6	5.3	0.990	2321.7
Tetradifon	0.05	100.8	0.994	8192.6	7.7	0.990	3327.7

Los coeficientes de correlación (r) obtenidos varían entre 0.89 y 1.00, excepto en el caso de la adsorción de metidation sobre el suelo A, que presenta un valor de 0.84. Los valores de coeficiente de correlación más bajos corresponden a las isotermas de adsorción de lindano (suelo B), fenitrotion (suelos A y B) y metidation (suelo A), que son precisamente aquellas que presentan cierto grado de curvatura en el rango de concentraciones altas. Dicho comportamiento indica que los fenómenos de adsorción correspondientes no resultan descritos adecuadamente por la ecuación anterior. En dichos casos, es más recomendable la aplicación de la isoterma de Freundlich, según la ecuación:

$$C_s = K_F \cdot C_e^n$$

en donde C_s es la concentración de pesticida en el suelo (ng·g⁻¹), C_e es la concentración en solución (ng·ml⁻¹), K_F es el coeficiente de adsorción de Freundlich y n es un coeficiente que indica el grado de adsorción.

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de regresión de las isotermas de Freundlich para cada pesticida en los suelos estudiados.

Tabla 6. Resultados correspondientes a K_F , n y coeficiente de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isotermas de Freundlich.

Suelo A	Dimetoato	Fenitrotion	Metidation	Lindano	Dicofol	Clorfenson	Tetradifon
r	0.9961	0.9613	0.9919	0.9974	0.9912	0.994	0.9916
n	0.8818	1.184	0.606	1.053	0.852	1.210	1.219
ln K_F	0.5414	3.063	3.796	2.963	4.355	3.710	4.390
K_F	1.71841	21.3831	44.5183	19.356	77.8824	40.8375	80.6162
Suelo B							
r	0.9897	0.998	0.9947	0.9889	0.9956	0.9965	0.9914
n	0.9287	0.869	0.888	0.830	1.017	0.920	1.152
ln K_F	0.0068	1.868	0.639	1.646	1.726	2.002	1.518
K_F	1.00682	6.47274	1.89364	5.18775	5.61926	7.40163	4.56492

Los coeficientes de correlación obtenidos a partir de las isothermas de Freundlich varían entre 0.96 y 1.00. Por otro lado, los valores calculados para el coeficiente n varían entre 0.83 y 1.22, excepto, de nuevo, para el metidation que presenta un valor de 0.61 en la isoterma correspondiente al suelo A. Este pesticida es el que presenta mayor desviación del ajuste de la isoterma representada en la figura 4 (mayor curvatura a concentraciones elevadas). Esta relación entre el grado de curvatura y el coeficiente n ha sido descrita por Green y Karickhoff (1990) que indican que el valor de n en la ecuación de Freundlich es, generalmente, menor que 1, de forma que la isoterma es curvilínea, con lo que la cantidad de pesticida adsorbida aumenta rápidamente a medida que aumenta la concentración en el rango de concentraciones bajas, mientras que la adsorción se aproxima lentamente a un máximo en el rango de concentraciones altas. Esto significa que K_d disminuye a medida que aumenta la concentración. Este comportamiento se repite para fenitrotion (suelo B) y lindano (suelo B) que, con valores bajos de n (0.87 y 0.83), dan lugar a representaciones del tipo indicado por Green y Karickhoff. En los casos anteriores, se puede comprobar que, además, existe una mayor diferencia entre los valores de K_d y K_F debido al mejor ajuste de la isoterma de Freundlich. Todo lo expuesto indica que el uso de la isoterma de Freundlich es más adecuado para calcular los coeficientes de distribución para pesticidas de diferentes características químicas.

Cuando se comparan los valores de los coeficientes de distribución obtenidos para los pesticidas en los suelos estudiados, se observa claramente que existe gran diferencia de comportamiento de los pesticidas en cada suelo, siendo mucho mayores los coeficientes correspondientes al suelo A. Este suelo, obtenido a una profundidad de entre 0-20 cm, es precisamente el que tiene mayor contenido en materia orgánica. Este resultado parece confirmar la indicación hecha por numerosos autores de que la adsorción de los pesticidas no iónicos se produce, principalmente, sobre la materia orgánica del suelo (Kanazawa, 1989; Lafrance *et al.*, 1988; Mersie y Foy, 1985; Reddy y Grambell, 1987; Santos-Buelga *et al.*, 1992). Con el fin de corregir dicho efecto, se han calculado los coeficientes de adsorción corregidos por el contenido de materia orgánica (K_{oc}), a partir de los valores de K_d (tabla 5), según la expresión:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

donde f_{oc} es la fracción de carbono orgánico del suelo ($f_{oc} = f_{OM}/1.724$, tabla 1)

Las referencias consultadas coinciden en que los valores de K_{oc} presentan menor grado de variación cuando se compara la adsorción de un mismo pesticida en suelos de diferentes características físico-químicas, permitiendo la comparación de los resultados obtenidos por diferentes autores. Green y Karickhoff (1990) indican que el uso de K_{oc} es una aproximación que tiende a unificar los datos de adsorción existentes, siempre que se cumpla una serie de condiciones iniciales: (i) equilibrio en el proceso de adsorción-

Los coeficientes de correlación obtenidos a partir de las isothermas de Freundlich varían entre 0.96 y 1.00. Por otro lado, los valores calculados para el coeficiente n varían entre 0.83 y 1.22, excepto, de nuevo, para el metidation que presenta un valor de 0.61 en la isoterma correspondiente al suelo A. Este pesticida es el que presenta mayor desviación del ajuste de la isoterma representada en la figura 4 (mayor curvatura a concentraciones elevadas). Esta relación entre el grado de curvatura y el coeficiente n ha sido descrita por Green y Karickhoff (1990) que indican que el valor de n en la ecuación de Freundlich es, generalmente, menor que 1, de forma que la isoterma es curvilínea, con lo que la cantidad de pesticida adsorbida aumenta rápidamente a medida que aumenta la concentración en el rango de concentraciones bajas, mientras que la adsorción se aproxima lentamente a un máximo en el rango de concentraciones altas. Esto significa que K_d disminuye a medida que aumenta la concentración. Este comportamiento se repite para fenitrotion (suelo B) y lindano (suelo B) que, con valores bajos de n (0.87 y 0.83), dan lugar a representaciones del tipo indicado por Green y Karickhoff. En los casos anteriores, se puede comprobar que, además, existe una mayor diferencia entre los valores de K_d y K_F debido al mejor ajuste de la isoterma de Freundlich. Todo lo expuesto indica que el uso de la isoterma de Freundlich es más adecuado para calcular los coeficientes de distribución para pesticidas de diferentes características químicas.

Cuando se comparan los valores de los coeficientes de distribución obtenidos para los pesticidas en los suelos estudiados, se observa claramente que existe gran diferencia de comportamiento de los pesticidas en cada suelo, siendo mucho mayores los coeficientes correspondientes al suelo A. Este suelo, obtenido a una profundidad de entre 0-20 cm, es precisamente el que tiene mayor contenido en materia orgánica. Este resultado parece confirmar la indicación hecha por numerosos autores de que la adsorción de los pesticidas no iónicos se produce, principalmente, sobre la materia orgánica del suelo (Kanazawa, 1989; Lafrance *et al.*, 1988; Mersie y Foy, 1985; Reddy y Grambell, 1987; Santos-Buelga *et al.*, 1992). Con el fin de corregir dicho efecto, se han calculado los coeficientes de adsorción corregidos por el contenido de materia orgánica (K_{oc}), a partir de los valores de K_d (tabla 5), según la expresión:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

donde f_{oc} es la fracción de carbono orgánico del suelo ($f_{oc} = f_{OM}/1.724$, tabla 1)

Las referencias consultadas coinciden en que los valores de K_{oc} presentan menor grado de variación cuando se compara la adsorción de un mismo pesticida en suelos de diferentes características físico-químicas, permitiendo la comparación de los resultados obtenidos por diferentes autores. Green y Karickhoff (1990) indican que el uso de K_{oc} es una aproximación que tiende a unificar los datos de adsorción existentes, siempre que se cumpla una serie de condiciones iniciales: (i) equilibrio en el proceso de adsorción-

desorción, (ii) isoterma lineal, (iii) adsorción exclusivamente sobre el componente orgánico del suelo, y (iv) el carbono orgánico del suelo es constante en su capacidad de adsorción. Esta aproximación parece ser válida para los compuestos hidrófobos no iónicos cuya solubilidad en agua no exceda de 10^{-3} M (o $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Los resultados obtenidos en la presente investigación (tabla 5) muestran que, en cierta medida, existe un efecto corrector al calcular los coeficientes de distribución referidos al contenido de materia orgánica. Así, si los valores correspondientes a K_d son del orden de 10 veces mayores en el suelo A que en el suelo B, estas diferencias se reducen considerablemente cuando se comparan los valores de K_{oc} (entre 1.5 y 2.5 veces mayores), ya que se reduce el valor de los coeficientes correspondientes al suelo con mayor contenido de materia orgánica, aumentándose los correspondientes al suelo con contenidos menores.

En cuanto a los resultados obtenidos, cabe destacar el hecho de que el dimetoato presenta un comportamiento diferente al resto de los pesticidas, ya que al utilizar K_{oc} en lugar de K_d se acentúa la diferencia entre el suelo A y el suelo B, lo que indica que para este compuesto no resulta correcto el uso de K_{oc} . Este comportamiento anómalo podría estar relacionado con la elevada solubilidad en agua de este compuesto ($25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) que, según Green y Karickhoff (1990), queda fuera de los márgenes de validez de la aproximación de K_{oc} . Además, este pesticida presenta los valores más bajos de todos los estudiados, por lo que la baja adsorción del dimetoato en ambos suelos parece estar relacionada, en efecto, con su elevada solubilidad en agua.

Metidation y fenitrotion presentan valores de K_{oc} mucho más altos que dimetoato, del orden de entre 10 y 30 veces mayores (suelo A). El orden de adsorción entre los pesticidas organofosforados estudiados resulta ser: dimetoato < metidation < fenitrotion. Este orden coincide de forma inversa con el orden de solubilidad en agua de estos pesticidas (tabla 5).

En el caso de los pesticidas organoclorados, el orden de adsorción obtenido es el siguiente: lindano < clorfenoson < dicofol < tetradifon, coincidiendo también en orden inverso con el de solubilidades de los mismos (tabla 5).

La ordenación de los pesticidas estudiados, tanto OP como OC en función de sus características de adsorción coincide con la indicada en la bibliografía por Kanazawa (1989) para dimetoato, lindano y fenitrotion.

Estas observaciones confirman el postulado de que la solubilidad en agua puede estar relacionada con la adsorción dentro de un determinado tipo de compuestos, aunque no se puede generalizar entre compuestos de diferentes grupos químicos. Así, en el caso de los pesticidas estudiados, parece cumplirse el principio de que un soluto es más fuertemente adsorbido desde disoluciones en disolventes pobres que desde disoluciones en disolventes fuertes.

Briggs (1981) realiza un estudio con el fin de determinar las posibles relaciones entre los coeficientes de adsorción y las propiedades físico-

químicas de los pesticidas, entre las cuales destaca la solubilidad en agua. Los resultados obtenidos por el autor para diversos pesticidas indican la existencia de una relación entre K_{om} y solubilidad en agua (WS) en forma logarítmica según las ecuaciones:

$$\log K_{om} = 0.9 - 0.52 \log WS$$

$$\log K_{oc} = 0.74 - 0.55 \log WS$$

donde K_{om} es la constante de adsorción corregida al contenido de materia orgánica ($K_{om} = K_{oc}/1.724$), y WS la solubilidad en agua. Los coeficientes de correlación indicados son del orden de 0.88.

El análisis de regresión de los datos obtenidos en la presente investigación conduce a una ecuación similar a la dada por Briggs (1981) y que se indica a continuación:

$$\log K_{oc} = 8.0 - 0.20 \log WS \quad r = 0.84$$

donde los valores de K_{oc} y solubilidad en agua (WS) son los que aparecen en la Tabla 5.

Referencias

- BELTRÁN, J. (1995). Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada. *Tesis Doctoral. Universidad Jaume I. Castellón*. 287 pp.
- ALBERTS, E.E., BURWELL, R.E. y SCHUMAN, G.E., (1977). Soil nitrate-nitrogen determined by coring and solution extraction techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:90-92.
- BEIER, C., HANSEN, K. (1992). Evaluation of porous cup soil-water samplers under controlled field conditions: comparison of ceramic and PTFE cups, *Journal of Soil Science*, 43: 261-271.
- BERNHARD, C., SCHENCK, C. (1986). Utilisation de bougies poreuses pour extraire la solution du sol dans le ried central de Ill en Alsace, *Bulletin du G.F.H.N.* 20: 73-85.
- BRIGGS, G.G. (1981). Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, biconcentration factors, and the parachor, *J. Agric. Food Chem.* 29: 1050-1059.
- BRIGGS, L.J., MCCALL, A.G. (1984). An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture, *Science* 20: 566-569.
- CAQUET, T., THYBAUD, E., LEBRAS, S., JONOT, O., RAMADE, F. (1992). Fate and biological effects of lindane and deltamethrin in freshwater mesocosms, *Aquatic Toxicology* 23: 261-78.
- CHEVERRY, C. (1983). L'extraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses, *Bulletin du G.F.H.N.* 14: 47-71.
- FRANK, R., BRAUN, H.E., CHAPMAN N. y BURCHAT, C. (1991). Degradation of parent compounds of nine organophosphorus insecticides in Ontario surface and groundwaters under controlled conditions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47: 374-80.
- GRANDE, J.A., GONZALEZ, A. y SANCHIS, E. (1994). Contaminación por nitratos en zona no saturada del sector occidental del acuífero Ayamonte-Huelva, en *Investigación en zona no saturada*, ed. J. Morell.

- GREEN, R.E. y KARICKHOFF, S.W. (1990). Sorption estimates for modeling, en *The soil environment, SSSA Book Series, no 2, Soil Science Society of America, Madison*, pp 79-101.
- HANSEN, E.A. y HARRIS, A.R. (1975). Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 528-36.
- KANAZAWA, J. (1989). Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties, *Environ. Toxicol. and Chemistry* 7: 474-84.
- KOSKINEN, W.C. y HARPER, S.S. (1990). The retention process: mechanisms, in *Pesticides en the soil environment, SSSA Book Series, no 2, Soil Science Society of America, Madison*, pp 51-77.
- LAFRANCE, P., AIT-SSI, L., BANTON, O., CAMPBELL, P.G.C. y VILLENEUVE, J.P. (1988). Sorption of the pesticide aldicarb in soil: its mobility through a saturated medium in the presence of dissolved organic matter, *Water Poll. Res. J. Canada* 23 (2) 253-69.
- MERSIE, W. y FOY, C.L. (1985). Phytotoxicity and adsorption of chlorosulfuron as affected by soil properties, *Weed Science* 33: 564-68.
- MORELL, I., ESTELLER, M.V. y DURAN, A. (1994). Efecto depurador de la zona no saturada sobre efluentes urbanos utilizados para riego, en *Investigación en zona no saturada, ed. I. Morell*.
- PERRIN-GANIER, C., SCHIAVON, M., PORTAL, J.M., BREUZIN, C. y BABUT, M. (1993). Porous cups for pesticides monitoring in soil solution laboratory tests, *Chemosphere* 26: 2231-2239.
- REDDY, K.S. y GAMBRELL, R.P. (1987). Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 18: 231-241.
- SANCHEZ-PÉREZ, J.M., ANTIGÜEDAD, I., ARRATE I., RUIZ M., MORELL I. (1994). La zona no saturada y la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (País Vasco), en *Investigación en zona no saturada, ed. I. Morell*.
- SANTOS-BUELGA, M.D., SANCHEZ-MARTIN, M.J. y SANCHEZ-CAMAZANO, M. (1992). Effect of dissolved organic matter on the adsorption of ethofumesate by soil and their components, *Chemosphere* 25(5) 727-734.