



VNIVERSIDAD  
D SALAMANCA

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



Evaluación de riesgos derivados del uso de residuos orgánicos como enmiendas del suelo:  
Implicaciones en el comportamiento de herbicidas en el suelo

«Risks evaluation of using organic residues as soil amendments:  
Implications in the behaviour of herbicides in soils»

GEOVANNY ALEXANDER ABAVNZA

JULIO, 2014

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**



**DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**  
**Máster Universitario en Ciencias de la Tierra:**  
**Geología Ambiental y Aplicada**

Evaluación de riesgos derivados del uso de residuos orgánicos como enmiendas del suelo: Implicaciones en el comportamiento de herbicidas en el suelo

Risks evaluation of using organic residues as soil amendments: Implications in the behaviour of herbicides in soils

**Geovanny Alexander Abaunza**

Julio, 2014



**DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS**

**CONSEJO SUPERIOR DE  
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Dr. M<sup>a</sup> Jesús Sánchez Martín. Prof. de Investigación, IRNASA-CSIC

Dr. Eva Pose Juan. Investigadora Juan de la Cierva, IRNASA-CSIC


Dr. Antonio M. Álvarez Valero. PDI-Ramón y Cajal, Dept. de Geología

**CERTIFICAN:**

**Que D. Geovanny Alexander Abaunza ha realizado en la Universidad de Salamanca y en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca, CSIC, bajo su dirección, el trabajo para optar al Título de Máster en Ciencias de la Tierra: Geología Ambiental y Aplicada,**

**con el título: "Evaluación de riesgos derivados del uso de residuos orgánicos como enmiendas del suelo: Implicaciones en el comportamiento de herbicidas en el suelo"**

**Y para que así conste, firman el presente certificado en Salamanca, a de julio de dos mil catorce.**

  
Fdo: M<sup>a</sup> Jesús Sánchez

  
Fdo: Eva Pose Juan

  
Fdo: A.M. Álvarez Valero

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Vicerrectorado de Relaciones Internacionales e Institucionales de la Universidad de Salamanca y al Banco Santander por la beca concedida en el Programa de Becas Internacionales para la Movilidad en Estudios de Máster.

A la Universidad de Salamanca, por aceptarme como su estudiante; a sus Distinguidos Docentes del Departamento de Geología, que con sus lecciones y pericia impartida, abordé nuevos campos de las Ciencias de la Tierra, adquirí nuevas competencias y herramientas para contribuir al desarrollo personal y de la sociedad.

A mis Directores del Trabajo de Fin de Máster:

Dr. Antonio M. Álvarez Valero, por su confianza, apoyo y gran sentido de colaboración desde su establecimiento y finalización.

Dra. María Jesús Sánchez Martín, por su confianza, amabilidad y por la oportunidad de concederme el honor de ser parte del Grupo de Contaminación de suelos y aguas por pesticidas del IRNASA-CSIC.

Dra. Eva Pose Juan, por su paciencia, profesionalidad y las oportunas aportaciones y comentarios referentes para el desarrollo y gestión de la investigación.

A la Junta de Castilla y León por la financiación del proyecto (Proyecto CSI264A12-1) en el que ha estado encuadrado el trabajo realizado.

Al Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC) por el establecimiento, desarrollo y finalización del trabajo y por la calidad humana y ayuda prestada por los técnicos de laboratorio.

Al Coordinador del Máster Dr. Juan Gómez Barreiro, por su incondicional gestión, apoyo y cooperación en todo el desarrollo del Curso y TFM.

A mis estimados compañeros y amigos del Máster que con su amabilidad, amistad y apoyo, aportaron gran felicidad y sabiduría a este "pechito".

A Luis Alberto Revelo y a mi hermosa familia, por su gran apoyo, fe y comprensión, lo cual siempre me permite lograr todos los objetivos en la vida. Y a mi buenos Amigos (Sonia Aldana, Yina Arango, Beñat Intxauspe, Pammela Vega, Krystell Oviedo, Adriana Ramírez y Fernando Urrea) que por su incondicionalidad, hicieron posible dar este nuevo paso.

... A todos, y a los que no nombré, Infinitamente Agradecido.



## ÍNDICE

<b>RESUMEN-ABSTRACT</b> .....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>6</b>
2.1. Residuos orgánicos.....	6
2.2. Suelos.....	7
2.3. Herbicidas.....	7
2.4. Determinación de las características químicas y fisicoquímicas de los suelos y residuos orgánicos.....	8
2.5. Caracterización de los minerales de la arcilla del suelo.....	9
2.6. Determinación cuantitativa de los herbicidas.....	10
2.7. Determinación de la adsorción de los herbicidas por los suelos.....	10
2.7.1. Optimización de la relación suelo/solución.....	10
2.7.2. Influencia del pH de la suspensión en la adsorción.....	11
2.7.3. Obtención de isothermas de adsorción.....	11
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>12</b>
3.1. Caracterización de los suelos.....	12
3.2. Optimización del método analítico para la determinación de los herbicidas.....	14
3.2.1. Determinación de Triasulfuron.....	14
3.2.2. Determinación de Mesotriona.....	16
3.2.3. Parámetros de validación del método de determinación.....	18
3.3. Adsorción de Triasulfuron y Mesotriona por el suelo no enmendado y los suelos enmendados.....	18
3.3.1. Efecto de la relación suelo/disolvente en la adsorción de los herbicidas.....	18
3.3.2. Efecto del pH sobre la adsorción de los herbicidas en el suelo.....	20
3.3.3. Isothermas de adsorción del Triasulfuron.....	20
3.3.4. Isothermas de adsorción de la Mesotriona.....	25
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>28</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>29</b>



## RESUMEN

La gestión de toda clase de residuos orgánicos dirigida a resolver el problema ambiental que provoca su acumulación es, en la actualidad, una preocupación constante en los países desarrollados, dada la cantidad elevada que se generan diariamente en las distintas actividades que se llevan a cabo. Por ello, el aprovechamiento de estos residuos es una prioridad en muchos países y se han investigado diferentes opciones para rentabilizar sus recursos. La valorización de la materia orgánica (MO) de estos residuos orgánicos utilizados como enmiendas de suelo directamente en agricultura o después de un proceso de compostaje, es de gran importancia ya que el contenido y dinámica de la MO determina el potencial productivo de los sistemas naturales y cultivados. Sin embargo, la aplicación de estos residuos orgánicos en el suelo podría dar lugar a un impacto ambiental cuando se aplican simultáneamente con los pesticidas en las prácticas agrícolas. El carbón orgánico (CO) sólido y soluble de los residuos puede influir en la dinámica de los pesticidas en el suelo y dar lugar a contaminaciones no previstas en suelos y/o aguas.

De acuerdo con lo indicado el objetivo del trabajo ha sido estudiar la adsorción de dos herbicidas (triasulfuron y mesotriona) por suelos enmendados con diferentes residuos orgánicos (compost verde, lodos de depuradora y una enmienda orgánica comercial), y evaluar el posible riesgo ambiental derivado de la aplicación simultánea en el suelo de los residuos orgánicos y los herbicidas a partir de los parámetros de adsorción obtenidos. Se comprobó que el CO del suelo favorece la adsorción de triasulfuron a concentraciones bajas del herbicida en solución, mientras que en el caso de mesotriona este efecto se manifestó en concentraciones altas del mismo. Los resultados han indicado que la aplicación de los residuos orgánicos favorece la retención de los herbicidas por el suelo evitando el posible lavado rápido de los mismos en el perfil del suelo. Además, revelan el interés de conocer los parámetros de adsorción suelo-herbicida para regular la aplicación de estos residuos en suelos de forma útil y sin riesgos ambientales.

## ABSTRACT

The high amount of organic residues daily produced in the developed countries, and their subsequent accumulation, represent nowadays a first order problem for the environment. Hence, the residues management is essential in many countries to give solutions to recover their resources. The recovery of organic matter (OM) of these residues, used as soil amendments in agriculture, directly or after a composting process, is very important since the content and dynamics of the OM determines the productive potential of natural and cultivated systems. However, the application of these organic residues in soil could originate an environmental impact when applied simultaneously with pesticides in agricultural practices. The solid and soluble organic carbon (OC) of these residues can influence the dynamics of pesticides in soil and lead to unintended contamination in soil and/or water.

Thereby, the objective of this research was to study the adsorption of two herbicides (triasulfuron and mesotrione) by soils amended with different organic residues (green compost, sewage sludge, and a commercial organic amendment) in order to assess the potential environmental risk derived from the simultaneous application of organic residues and herbicides. It was found that the soil OC favors adsorption of triasulfuron at low concentrations of herbicide, while this effect occurs in high concentrations in the case of mesotrione. The results indicate that the application of organic residues favors the retention of herbicides by the soil, thus preventing their possible leaching in the soil profile. Further, it highlights the interest to know the parameters of soil-herbicide adsorption to regulate the application of these residues in an useful way and environmentally safe.





## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

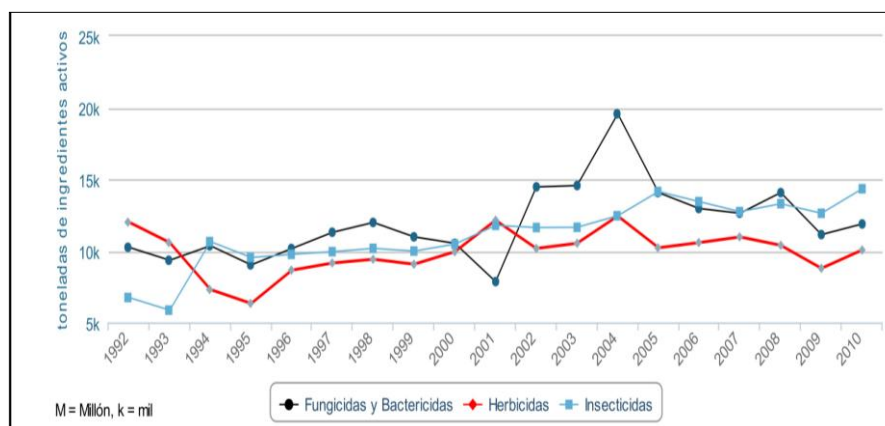
Actualmente las grandes potencias son generadoras de residuos orgánicos por la gran demanda de productos y su elevado índice de consumo. Esto puede provocar un desequilibrio del medio ambiente y de la calidad de vida del hombre; lo cual conlleva una rápida atención al manejo y disposición de estos residuos (Moreno Casco y col. 2008).

Según la Ley 10/1998 de 21 de abril, sobre desechos y residuos sólidos urbanos, se definen residuos como: “aquellas materias derivadas de actividades de producción y consumo que no han alcanzado ningún valor económico”. En España, la legislación actual regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, y contempla la conveniencia de elaborar planes de aprovechamiento y uso de residuos. Esta prioridad también está recogida por la Comisión de las Comunidades Europeas “Estrategia Temática de Prevención y Reciclaje de Residuos del 2005” (COM (2005) 666). En este sentido cabe señalar que el uso de los residuos orgánicos como enmienda de suelos con bajo contenido en materia orgánica (MO) es una gran opción de sostenibilidad para la producción agrícola ya que el contenido de MO de algunos de los suelos agrícolas en España es menor de 1,7% (Martín y col. 2005), y además este uso representa una alternativa de reducción de la saturación y contaminación de los vertederos que están destinados a su tratamiento. Estos residuos orgánicos pueden ser de distinta procedencia (forestal, vegetal, animal, urbana, industrial, etc.) y pueden ser sometidos a diferentes tratamientos de descomposición (físicos, químicos, térmicos, de fijación, etc.) garantizando que la mayor parte estén libres de patógenos, contaminantes y metales.

La MO presente en estos residuos, se puede utilizar como enmienda directa o tras un proceso de compostaje que se define como la fermentación controlada de los residuos orgánicos. Éste es un proceso bioxidativo de sustancias heterogéneas con el paso por una etapa termófila, produciendo MO estabilizada (Willson y col. 1983). La MO es un componente dinámico que ejerce una influencia dominante en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos, y en los procesos fundamentales asociados a su estructura y fertilidad. Su bajo contenido acelera considerablemente los fenómenos de degradación y desertización del suelo (Marín-Benito 2011). Se descompone por la acción de microorganismos en un proceso continuo de humificación y mineralización, que a escala regional depende de los factores formadores del suelo (clima, tiempo, vegetación, relieve y material original) y, a escala local, del régimen hídrico y térmico de sus suelos. Estos últimos factores están directamente condicionados por las características físicas, químicas y físico-químicas del suelo como sistema poroso.

Esta aplicación de residuos orgánicos al suelo coincide habitualmente con la aplicación de pesticidas orgánicos al suelo en las prácticas agrícolas. El uso de pesticidas es una práctica muy habitual en la historia de la agricultura con el objetivo de obtener rendimientos óptimos en la

producción agrícola. Según FAOSTAT (2010) el consumo de pesticidas en España fue de 10060 toneladas de ingrediente activo / 1000 hectáreas (Figura 1).



**Figura 1.** Consumo de pesticidas en España desde 1992 a 2011

Los pesticidas orgánicos son compuestos químicos de diferentes estructuras (carbamatos, organoclorados, organofosforados, ureas, triazinas, tricetónicos, etc.) utilizados para destruir, controlar, prevenir, repeler o mitigar agentes nocivos que promueven la pérdida de las cosechas y el desarrollo potencial de enfermedades en los humanos. De acuerdo a su aplicación se clasifican en: herbicidas (elimina las malas hierbas), insecticidas (lucha contra insectos), fungicidas (lucha contra hongos), nematocidas (elimina nematodos), rodenticidas (combate roedores), etc. (Real Decreto 3349/1983).

El sistema comunitario establece que la autorización para comercializar y utilizar productos fitosanitarios se rige por el Reglamento 1107/2009, el cual es constantemente actualizado, fundamentalmente en lo que se refiere a la lista comunitaria de sustancias activas, que se pueden comercializar. El Real Decreto 1311/2012 establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. Según establecen las anteriores normativas citadas, para comercializar un producto fitosanitario en España deberá haber sido autorizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAGRAMA) e inscrito en el Registro Oficial de Productos y Material Fitosanitario.

Los diferentes tipos de pesticidas tienen diferentes tipos de repercusión en los organismos vivos, por lo que es difícil hacer afirmaciones generales. Aunque los pesticidas tienen sin duda efectos en la superficie terrestre, una de las principales preocupaciones es la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. La concentración máxima permitida de pesticidas en todo tipo de aguas está regulada por una serie de directivas que intentan evitar la contaminación de los ecosistemas acuáticos y, por tanto, el riesgo para la población. La Directiva 2000/60/CE establece que el nivel individual de un pesticida en agua potable no puede exceder la concentración de 0.1 µg/L y la concentración total de pesticidas en el agua no puede exceder de



0.5  $\mu\text{g/L}$ . Sin embargo, en la práctica, tal y como ponen de manifiesto una gran cantidad de trabajos bibliográficos (Arias-Estévez y col. 2008; Herrero-Hernández y col. 2013), se ha observado la presencia de residuos de pesticidas en aguas en distintos países del mundo en concentraciones superiores a los límites máximos permitidos por la legislación. Esto hace pensar que el comportamiento de estos compuestos en los suelos no se conoce bien todavía o que existen factores no controlados que modifican este comportamiento.

Cuando un pesticida se aplica, su distribución en las distintas fases del ambiente, suelo, agua, aire, animales y plantas dependerá de las propiedades físicas, químicas y/o biológicas del compuesto y de las propiedades de la fase además de las condiciones ambientales o los métodos de aplicación del compuesto (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano 1985). La interacción con la fase suelo tiene especial interés ya que regula el comportamiento en otros compartimentos ambientales. En la Figura 2 se muestran los procesos que puede experimentar un pesticida cuando alcanza el suelo. De todos los procesos indicados, adsorción, degradación, movilidad, evaporación, etc., se considera que el más importante es el de adsorción ya que controla la concentración del pesticida en el suelo y de ahí la magnitud y efecto de los demás procesos que rigen la dinámica de estos compuestos en el ambiente.

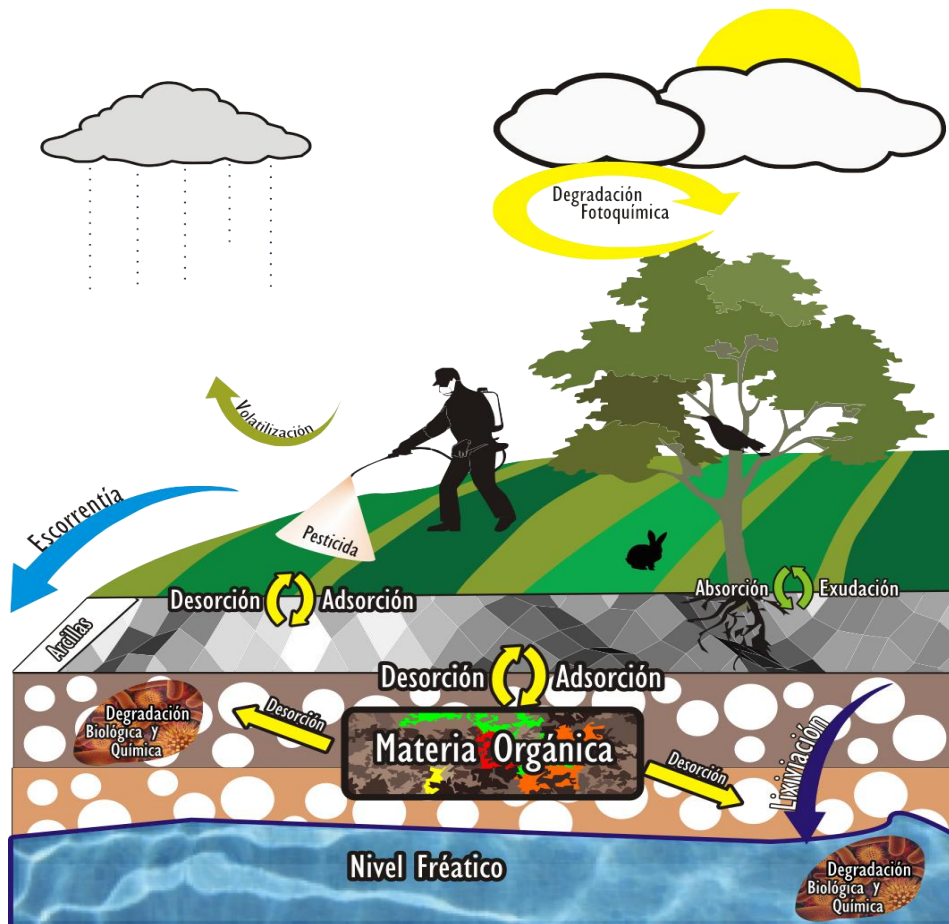


Figura 2. Procesos que determinan la dinámica de pesticidas en el suelo



El proceso de adsorción es un proceso fisicoquímico que gobierna en gran medida el destino medioambiental de los pesticidas en el suelo. Se trata de un proceso por el cual las moléculas de un soluto (adsorbato) pasan desde la fase acuosa hasta la superficie de un sólido que actúa como sorbente (adsorbente) (Calvet, 1989). En nuestro caso, las moléculas de pesticida serían el adsorbato y las partículas del suelo las de adsorbente. La adsorción es un fenómeno de naturaleza física (fisorción), cuando el adsorbato se enlaza al adsorbente mediante fuerzas atractivas débiles o de naturaleza química (quimisorción), si se une mediante un enlace químico. Distintos mecanismos han sido propuestos para explicar la adsorción de los pesticidas por los componentes del suelo (enlace iónico, enlace de hidrógeno, transferencia de carga, enlace hidrofóbico o por fuerzas de Van der Waals) (Gevao y col. 2000). La adsorción está íntimamente relacionada con la superficie específica y con las propiedades fisicoquímicas de las partículas del suelo y en consecuencia con el tamaño de las mismas. De ahí que la fracción coloidal constituida por materiales orgánicos e inorgánicos principalmente minerales de la arcilla sea la más activa en este proceso, es decir, la que tendrá mayor facilidad para retener moléculas de pesticidas. La importancia relativa de cada uno de estos componentes depende en gran medida de las características químicas y estructurales del compuesto orgánico en cuestión (Marín-Benito y col. 2009).

En este contexto cabe señalar que el efecto de la adición conjunta de pesticidas y materiales orgánicos residuales para aumentar la MO del suelo puede repercutir en los procesos que sufren los pesticidas en los suelos. La adsorción, movilización y degradación de los pesticidas está influenciada por el contenido en MO presente en el suelo. La MO sólida del suelo está relacionada con su adsorción y la materia orgánica disuelta está relacionada con su movilidad (Marín-Benito, 2011). Es por esto que, es importante estudiar el comportamiento de estos compuestos químicos buscando de manera científica y divulgativa que la industria de pesticidas, agricultores y entes gubernamentales se sensibilicen y consideren de una forma sostenible su elaboración, uso y legislación.

El **objetivo del trabajo** ha sido evaluar los riesgos ambientales de la utilización conjunta en el suelo de residuos orgánicos, como enmiendas, y pesticidas, en las prácticas agrícolas, derivados del efecto de la MO de los residuos en el comportamiento de los pesticidas. Para conseguir este objetivo se ha estudiado el proceso de adsorción de dos herbicidas por un suelo no enmendado y enmendado con diferentes residuos orgánicos. Los herbicidas utilizados son compuestos de diferente estructura química y de amplio uso en la actualidad. Por otra parte, los suelos se enmendaron con dos residuos de bajo coste y una enmienda orgánica comercial frecuentemente utilizada en agricultura.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 2.1. Residuos orgánicos

Se han utilizado 3 tipos de residuos orgánicos: compost de residuos verdes (C), lodos de depuradora (L) y una enmienda orgánica comercial en forma de pellets (P) (Figura 3).

Los compost de residuos verdes son obtenidos a partir de residuos de podas forestales y otro tipo de plantas de parques y jardines sometidos a un proceso adecuado de compostaje. Se ha comprobado que la adición de estos residuos produce efectos beneficiosos sobre otras propiedades del suelo como la capacidad de retención hídrica y de intercambio catiónico.



**Figura 3.** Enmiendas utilizadas en el estudio. Imágenes tomadas de [www.madridmas.org](http://www.madridmas.org).

Los lodos de depuradora se generan en la depuración de las aguas residuales motivada por la protección del medio y la necesidad de reutilización de las aguas. En este proceso se producen unos materiales sólidos heterogéneos cuya composición está determinada por el efluente a tratar y la tecnología empleada en su tratamiento. Los procesos básicos que se desarrollan en la depuración de las aguas residuales tienen como finalidad la eliminación de sólidos, componentes orgánicos e inorgánicos y patógenos. El tratamiento más aplicado hoy día es el de tipo biológico, pudiendo intervenir procesos físico-químicos que mejoren la efectividad del tratamiento. El uso de lodos de depuradora en el suelo está regulado por la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección del medio ambiente y en particular de la utilización de los lodos con fines agrícolas en los suelos. Desde el punto de vista de su aplicación como



fertilizante destaca el contenido en materia orgánica, nitrógeno y fósforo, además de poseer una amplia serie de elementos que pueden resultar beneficiosos para las plantas. La aplicación de lodos compostados o frescos, afecta a las propiedades físicas mejorando la estructura y estabilidad de los agregados, aumentando la permeabilidad y la retención hídrica, favorece la capacidad de cambio catiónico y afecta al pH del suelo (Moreno Casco y col. 2008).

Los pellets son residuos orgánicos de origen agroindustrial, catalogados como biomasa sólida comprimida a partir de tortas de café, estiércol de oveja, restos vegetales, purines y lisieres (formados por la unión de los excrementos sólidos y líquidos diluidos en el agua de lavado de los establos). En general, los pellets por su contenido en nitrógeno en forma orgánica e inorgánica, podrían ser considerados como fertilizantes nitrogenados ([http://www.tecnoabono.com/orgabiol\\_eco.pdf](http://www.tecnoabono.com/orgabiol_eco.pdf))

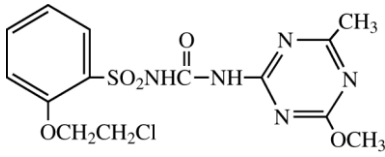
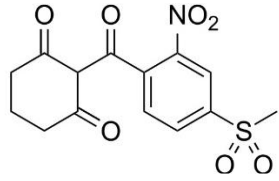
## 2.2. Suelo

Para la realización de la investigación se tomó un suelo agrícola situado en la localidad de Toro (Zamora, España). Este suelo (S), fue enmendado *in situ* con los tres tipos de residuos orgánicos descritos: Compost verde (S+C), Lodos de depuradora (S+L) y Pellets (S+P) en una dosis de 50 toneladas/hectárea referido a peso seco de residuo orgánico. Las muestras de suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos se tomaron del horizonte superficial (0-20 cm) dos meses después de haber aplicado la enmienda, y se mantuvieron en condiciones ambientales (en invernadero previamente a su preparación) para el estudio de adsorción de los herbicidas.

## 2.3. Herbicidas

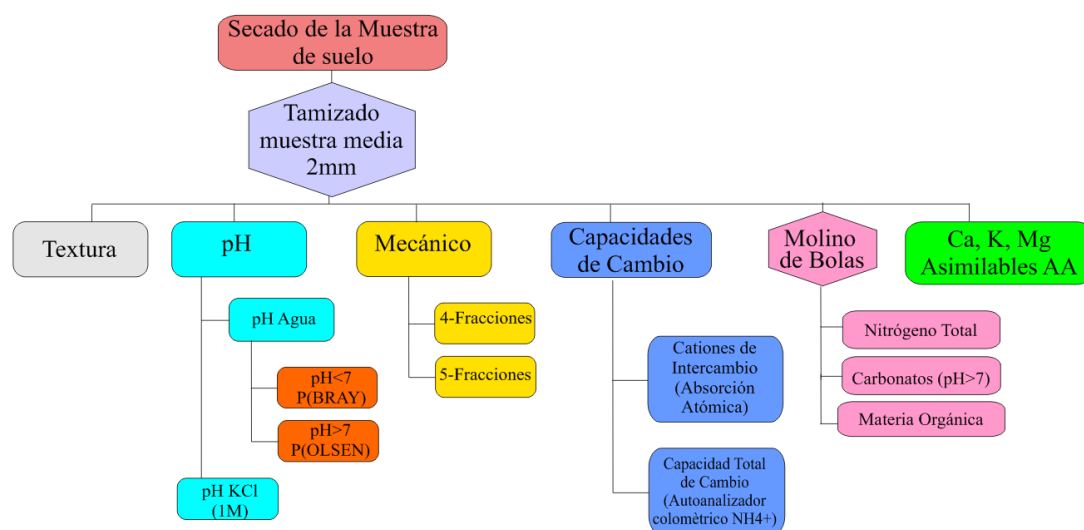
Se seleccionaron para el estudio los herbicidas triasulfuron y mesotriona con distinta estructura química y ampliamente utilizados en la actualidad. Ambos compuestos son utilizados para el control preemergente y postemergente de malas hierbas de hoja ancha en los cereales (triasulfuron) y en el control postemergente de gramíneas y hierbas de hoja ancha en maíz (mesotriona). Las propiedades de ambos compuestos se incluyen en la Tabla 1. Son compuestos de carácter ácido débil que se ionizan a valores de pH próximos al valor de su constante de disociación (pKa), 4.64 y 3.12 para triasulfuron y mesotriona, respectivamente.

**Tabla 1.** Propiedades del triasulfuron y la mesotriona (PPDB, 2013)

Herbicida	Triasulfuron	Mesotriona
Grupo químico	Sulfonilurea	Tricetona
Estructura química		
Nombre IUPAC	1-[2-(2-chloroethoxy)phenylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)urea	2-(4-mesylyl-2-nitrobenzoyl)cyclohexane-1,3-dione
Formula química	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> C <sub>1</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> S
Masa molecular (g/mol)	401.8	339.2
Solubilidad (en agua a 20°C) (mg/L)	815 (pH=7) 32 (pH=5)	160
Log Kow	-0.59	0.11
pKa	4.64	3.12
λ de absorción máxima de UV-vis (nm)	223.4– 282.8	224- 272

#### 2.4. Determinación de las características químicas y fisicoquímicas de los suelos y residuos orgánicos

Las características de los suelos y residuos orgánicos se determinaron de acuerdo con los protocolos del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC), los cuales se mencionan de manera esquemática en la Figura 4.



**Figura 4.** Protocolo de determinación de las características químicas y fisicoquímicas de los suelos y residuos orgánicos.



El pH se determinó por el método de pasta saturada en agua desionizada con un pHmetro con electrodo mixto CRISON micropH 2002.

El análisis granulométrico o mecánico (de 4 fracciones) se llevó a cabo por el método de la pipeta de Robinson. La muestra de suelo se agita durante 8 horas con un agente dispersante, directamente o después de la eliminación de la MO o carbonatos cuando contiene estas fracciones. Se determina el contenido en arcilla, limo y arena del suelo y los valores obtenidos se incluyen en el triángulo de texturas del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) para determinar la textura del suelo.

El carbono orgánico (CO) se determinó por oxidación y el porcentaje de MO se determinó multiplicando por 1.72 el %CO (Jackson, 1964). El carbono orgánico disuelto (COD) en agua se determinó en extractos de suelos obtenidos a partir de 5 g de suelo con 10 mL de H<sub>2</sub>O destilada, después de agitación, centrifugación y filtración. El COD se analizó en un Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC), Shimadzu TOC-VCSH con calibración previa. El contenido de carbonatos (%CaCO<sub>3</sub>), se determinó mediante el calcímetro de Bernard basado en volumetría de gases. El contenido de nitrógeno total se determinó mediante el método Kjeldahl modificado. La capacidad de intercambio catiónico se realizó por saturación de muestras con acetato de amonio (1N; pH 7.0), para extraer los cationes Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>; y posteriormente, tras lavado de la muestra con etanol, el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se extrajo también por percolación con NaCl 1M. Las concentraciones de los cationes se determinaron en un Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA) Varian (modelo SpectrAA 220/FS) y la concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se determinó en un Autoanalizador de flujo segmentado Bran+Luebbe (modelo AA3).

## 2.5. Caracterización de los minerales de la arcilla del suelo

Los minerales de la arcilla del suelo se caracterizaron por difracción de rayos X. Para ello se prepararon agregados orientados a partir de la suspensión de arcilla extraída del suelo natural y tras ser sometidos a distintos tratamientos específicos: solvatación con glicerol en un desecador de vacío termostatzado durante varias horas y posterior calentamiento de la muestra en un horno mufla a una temperatura de 550°C. Los difractogramas se obtuvieron en un aparato de difracción de rayos X PW1710 Philips Analytical utilizando radiación K $\alpha$  de Cu y controlado por un programa X'Pert Quantify (EA Almelo, The Netherlands). Las condiciones de operación fueron 50 kV y 40 mA y los difractogramas se registraron entre 3 y 30° con un tamaño de paso de 0.04° (2 $\theta$ ) a 2.5 s/paso.





## 2.6. Determinación cuantitativa de los herbicidas

La determinación cuantitativa de los herbicidas se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de fotodiodos y espectrometría de masas (HPLC-DAD-MS). El cromatógrafo empleado fue un Waters (Milford, MA, USA) con un sistema de bombeo multisolvente modelo e2695 y un sistema de inyector automático, un detector de fotodiodos, modelo 996, acoplado a un espectrofotómetro de masas (MS) de cuadrupolo simple Micromas ZQ con interfaz de electrospray (ESI). La adquisición y procesamiento de datos se ha llevado a cabo con el software Empower Pro (Waters Technology).

La columna empleada fue una Luna PFP2 de 150 mm x 4.6 mm empaquetada con partículas de tamaño 3.0  $\mu\text{m}$  (Phenomenex, Torrance, CA, USA) con una precolumna C-18 Waters Symmetry (Waters, Milford, MA, USA) para salvaguardar la misma. La fase móvil empleada ha sido acetonitrilo (90%) y agua ultrapura (10%) acidificada con ácido fórmico (0.1 o 1%), el flujo empleado ha sido 0.4 mL/min, con un volumen de inyección de 10  $\mu\text{L}$ . Los parámetros del MS fueron los siguientes: voltaje capilar, 3.1 kV; temperatura de la fuente, 120  $^{\circ}\text{C}$ ; la temperatura de desolvatación y el flujo de gas de desolvatación han sido fijados en 300  $^{\circ}\text{C}$  y 400 L/h, respectivamente, y el flujo de gas del cono ha sido fijado en 60 L/h.

La longitud de onda y la relación masa/carga ( $m/z$ ) ha sido la característica de cada ion, las condiciones de funcionamiento del sistema de MS se optimizaron en el modo scan (rango  $m/z$  50-500). La recta de calibrado empleada ha sido de 0.5-25  $\mu\text{g/mL}$ .

## 2.7. Determinación de la adsorción de los herbicidas por los suelos

### 2.7.1. Optimización de la relación suelo/solución

Previamente al estudio de adsorción se llevó a cabo una optimización de la relación suelo/solución. Se prepararon suspensiones del suelo no enmendado poniendo en contacto 1, 2.5 y 5 g de suelo con 10 mL de solución en agua de cada uno de los herbicidas de concentración 15  $\mu\text{g/mL}$  y 25  $\mu\text{g/mL}$  para triasulfuron y mesotriona, respectivamente. Las suspensiones se agitaron en cámara termostata a 20 $^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Se centrifugaron a 3000 rpm durante 30 minutos. Se filtró el sobrenadante con filtros de nylon SARTORIUS-Y de 0.45  $\mu\text{m}$  de porosidad y se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-DAD-MS), obteniéndose los valores de concentración de los herbicidas en el equilibrio.



### 2.7.2. Influencia del pH de la suspensión en la adsorción

Triasulfuron y mesotriona son compuestos ionizables con carácter de ácido débil. Estos se convierten en aniones a un pH próximo al valor de su pKa (4.64 y 3.12, respectivamente). Por ello se consideró de interés estudiar la influencia del pH en la adsorción. El estudio se llevó a cabo para el triasulfuron poniendo en contacto 2.5 g de suelo no enmendado con 10 mL de una disolución del herbicida en agua de 15 µg/mL previamente ajustada a valores de pH de 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 con soluciones de HCl o NaOH. Las suspensiones se agitaron en cámara termostatazada a 20°C durante 24 horas siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.7.1.

### 2.7.3. Obtención de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción establecen la relación entre la cantidad de herbicida (adsorbato) adsorbida por el suelo (adsorbente) y la concentración en equilibrio del herbicida a diferentes concentraciones iniciales del mismo y a temperatura constante. En el trabajo se obtuvieron isotermas de adsorción de los herbicidas por el suelo no enmendado y enmendados con los residuos orgánicos mediante la técnica “batch” en equilibrio utilizando 2.5 g de suelo y 10 mL de solución de los herbicidas de concentraciones 1, 5, 10, 15, 20 y 25 µg/mL en CaCl<sub>2</sub> 0.01M. Los experimentos se realizaron por triplicado. Las suspensiones se agitaron en cámara termostatazada a 20°C durante 24 horas, siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.7.1.

La cantidad de adsorbato adsorbida ( $C_s$ ) se determina en condiciones de equilibrio como la diferencia entre la cantidad inicialmente presente en la solución ( $C_i$ ) y la existente en la solución de equilibrio ( $C_e$ ) de acuerdo con la ecuación:

$$C_s = (C_i - C_e) * V / m \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo  $m$  la cantidad de adsorbente utilizada (g) y  $V$  el volumen de la solución de adsorbato (mL) (Marín-Benito, 2011).

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción como el modelo lineal o el modelo de Freundlich, siendo el más frecuentemente utilizado el modelo de Freundlich que se expresa como:

$$C_s = K_f C_e^{n_f} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $C_s$  (µg/g) es la cantidad de pesticida adsorbido por unidad de masa de adsorbente;  $C_e$  (µg/mL) es la concentración de equilibrio del pesticida en la solución;  $K_f$  (µg<sup>1-nf</sup> mL<sup>nf</sup>/g) y  $n_f$



son dos constantes características de la capacidad de adsorción del pesticida por el suelo. Estas dos constantes se determinan a partir de la forma lineal de esta ecuación:

$$\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e \quad \text{Ecuación 3}$$

El valor de  $K_f$  corresponde a la cantidad de pesticida adsorbida cuando la concentración del pesticida en el equilibrio es igual a la unidad y es considerada como una medida de la capacidad de adsorción del suelo para el pesticida en cuestión. El parámetro  $n_f$  es la pendiente de la representación lineal de  $\log C_s$  frente a  $\log C_e$  y se considera una medida de la intensidad de adsorción. Los valores de  $K_f$  permiten comparar la capacidad de adsorción de diferentes pesticidas y de distintos suelos, siempre y cuando se hayan utilizado condiciones experimentales similares y los valores de  $n_f$  sean parecidos.

Cuando los valores de  $n_f$  de los distintos adsorbentes son muy diferentes es frecuente la determinación de un coeficiente de distribución para comparar la adsorción de un adsorbato por diferentes adsorbentes. El coeficiente de distribución,  $K_d$  (mL/g) mide la relación entre la concentración del pesticida en el suelo y en solución en condiciones de equilibrio para una concentración de equilibrio dada mediante la siguiente expresión:

$$K_d = C_s / C_e \quad \text{Ecuación 4}$$

Este coeficiente de distribución  $K_d$  no varía en el rango de concentración estudiado cuando  $C_s$  depende linealmente de  $C_e$ , pero en muchos casos la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de equilibrio no es lineal, por lo que el valor de  $K_d$  depende de la concentración de equilibrio a la que se evalúe (Calvet, 1989).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los suelos

Las características químicas y fisicoquímicas del suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos determinadas por los métodos de experimentación descritos en el apartado 2.4. se incluyen en la Tabla 2. El suelo utilizado presenta una textura franco arenosa de acuerdo con la composición granulométrica determinada.

El pH de los suelos enmendados varió en el rango 6.16-7.86, indicando una modificación respecto al pH del suelo no enmendado (6.39) aproximándose más al pH de los residuos orgánicos que oscilan entre 6.73 y 7.83. La capacidad de cambio de cationes del suelo (CEC) se modificó también después de la adición de los residuos así como el contenido de los elementos de cambio Na, K, Ca y Mg (Tabla 2). Sin embargo el parámetro que experimentó una mayor modificación derivado de la incorporación de los residuos orgánicos en el suelo fue el contenido

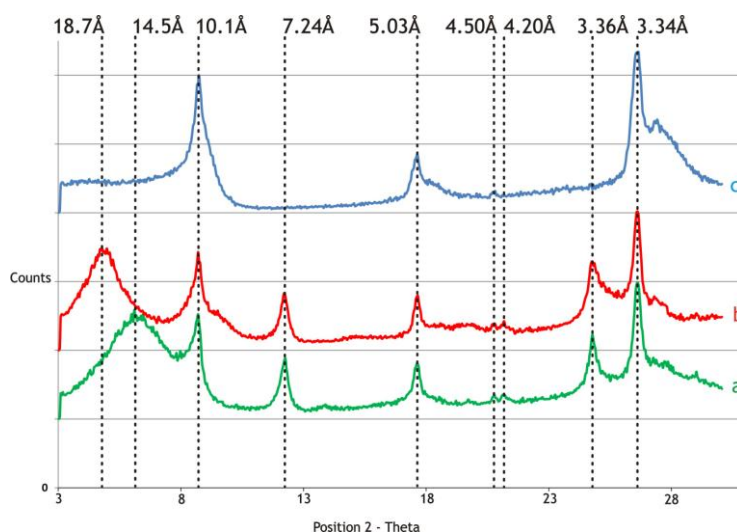
en CO que aumentó desde 0.49% en el suelo no enmendado hasta 2.20% en el suelo enmendado con lodos, coincidiendo así con el mayor contenido en CO de este residuo (27.0%). Otro parámetro a destacar es el COD que aumenta hasta 4 veces en el suelo enmendado con pellets respecto al suelo sin enmendar.

**Tabla 2.** Características químicas y fisicoquímicas de los residuos orgánicos, y del suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos.

Parámetro	Compost (C)	Lodos (L)	Pellets (P)	Suelo (S)	S+C	S+L	S+P
pH (Agua)	7.08	6.73	7.83	6.39	7.40	6.16	7.86
CaCO <sub>3</sub> (%)	-	-	-	-	0.48	-	1.41
CO (%)	8.06	27.0	22.2	0.49	1.50	2.20	1.73
COD <sup>a</sup> (mg/g)	1.02	21.7	15.2	0.14	0.12	0.27	0.59
MO (%)	9.17	40.0	32.1	0.51	1.31	3.27	2.31
N (%)	0.48	4.76	1.75	0.03	0.08	0.23	0.13
C/N	11	4.90	10.6	8.20	9.50	8.10	10.3
CEC <sup>b</sup> (Cmol/kg)	18.7	64.5	43.6	4.38	6.87	7.95	5.43
Na (Cmol/k)	0.27	1.22	1.15	0.03	0.03	0.02	0.06
K (Cmol/k)	56.4	4.99	415	0.66	2.78	0.78	5.46
Ca (Cmol/k)	28.9	24.5	36.5	6.96	17.2	10.8	23.7
Mg (Cmol/k)	3.83	14.2	10.7	2.40	3.16	4.33	6.14
Arcilla (%)	-	-	-	9.48	-	-	-
Limo (%)	-	-	-	5.90	-	-	-
Arena (%)	-	-	-	86.6	-	-	-

<sup>a</sup>Carbono orgánico disuelto, <sup>b</sup>Capacidad de intercambio catiónico.

La caracterización de los minerales de la arcilla por difracción de rayos X indicó la presencia de los minerales illita, y caolinita de acuerdo con las difracciones d001 obtenidas a 10.1 y 7.24 Å. Además el difractograma mostró la posible existencia de esmectita de acuerdo con el pico ancho obtenido a 14.5 Å, como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla del suelo: Agregado orientado sin tratar (a), tratado con glicerol (b) y calentado a 550°C (c)



La comprobación de la existencia de este mineral se llevó a cabo por tratamiento de la muestra con glicerol que dio lugar a una difracción a 18.7 Å que desapareció por calentamiento posterior de la muestra a 550°.

La presencia de esmectita en un suelo es un factor fundamental junto con la MO para determinar la capacidad de adsorción de un compuesto orgánico, como son los pesticidas, por el suelo ya que pueden ser retenidos por distintos mecanismos de interacción dependiendo de la estructura y naturaleza del compuesto orgánico (Gevao y col. 2000). De ahí el interés de estudiar la presencia de este mineral de la arcilla en el suelo.

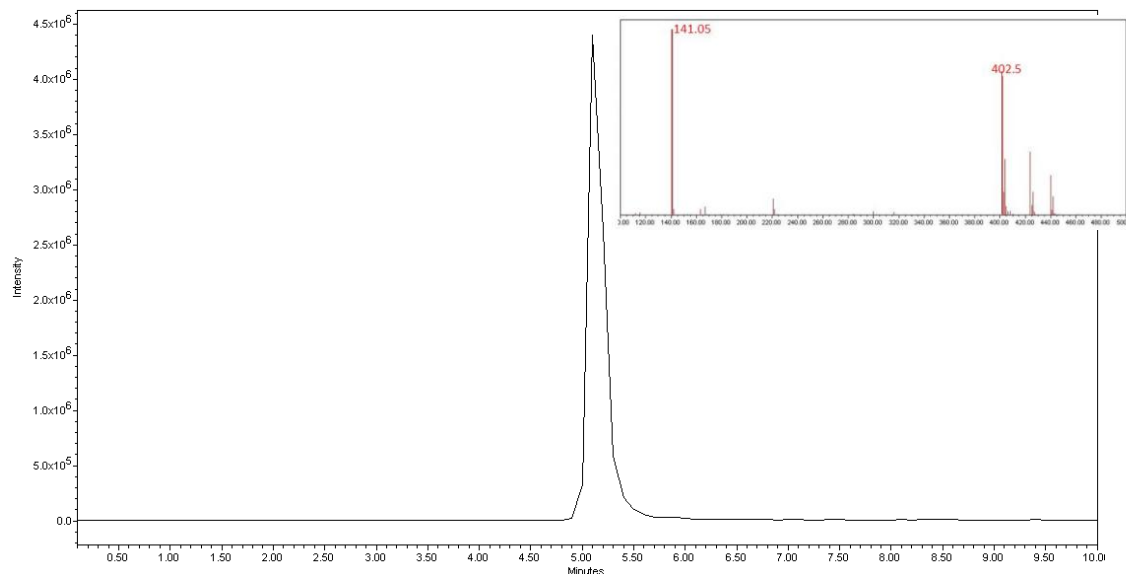
### **3.2. Optimización del método analítico para la determinación de los herbicidas**

La determinación analítica de ambos herbicidas implica la optimización inicial del método cromatográfico para la obtención de concentraciones correctas que permitan evaluar la adsorción de los herbicidas por los suelos. Para ello es necesario estudiar la fase móvil a utilizar y el método de detección disponible del compuesto, mediante espectroscopia ultravioleta con detector de fotodiodos o mediante espectrometría de masas con ionización positiva (ES+) o negativa (ES-) de acuerdo con la capacidad del compuesto para adquirir una carga positiva o negativa.

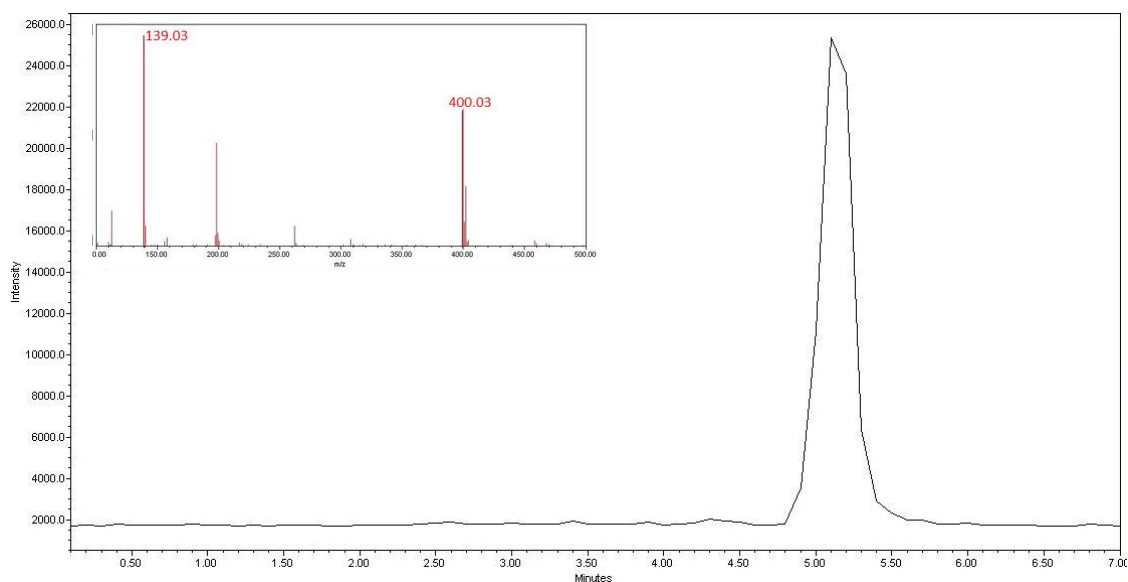
#### **3.2.1. Determinación de Triasulfuron**

La determinación de triasulfuron se optimizó a partir de una fase móvil de acetonitrilo:agua en proporción 90:10. La fase agua se preparó además en ácido fórmico al 1% con el fin de mantener un pH en la fase móvil inferior al pKa de triasulfuron (4.64) y al compuesto sin disociar dada su naturaleza de ácido débil. En estas condiciones se monitorizó el ión positivo molecular de m/z 402.0 utilizando diferentes voltajes de cono entre 10 y 60 V para seleccionar el de mayor señal para la determinación del compuesto (20 V). El cromatograma obtenido, así como su espectro de masas se muestra en la Figura 6. El tiempo de retención del compuesto es de 5.1 minutos.

Otras condiciones ensayadas fueron (i) la determinación del compuesto en forma aniónica para un valor m/z de 400.0; y (ii) la determinación por espectroscopia ultravioleta a la longitud de onda seleccionada de 284 nm. Cabe señalar que la determinación del ion negativo de triasulfuron dio una disminución de la señal de 170 veces (Figura 7). Por otra parte no fue posible la determinación del compuesto por UV (Figura 8) debido a interferencias de los extractos solubles de MO cuando se determinó la adsorción del compuesto por los suelos enmendados.



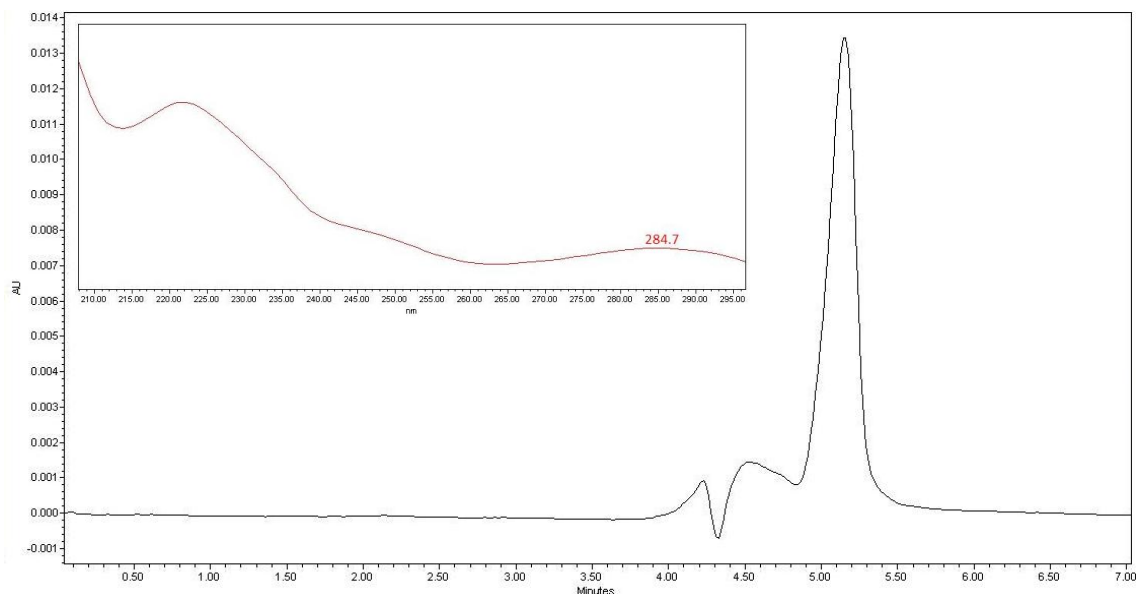
**Figura 6.** Cromatograma del triasulfuron y espectro de masas, inyección en modo ES+



**Figura 7.** Cromatograma del triasulfuron y espectro de masas, inyección en modo ES-

La cuantificación de triasulfuron se llevó a cabo con patrones externos y la recta de calibrado se preparó en el rango de concentraciones entre 0.5 y 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Esta recta de calibrado se preparó en el extracto correspondiente a cada uno de los suelos utilizados para evitar el efecto de la interferencia de los extractos solubles del suelo (efecto matriz). Éste provocaba una disminución de la señal del compuesto orgánico próxima a un 50%. El cromatograma obtenido en estas condiciones fue similar en tiempo de retención al obtenido en agua y/o metanol obteniéndose de igual forma una buena señal y un pico con buena resolución.





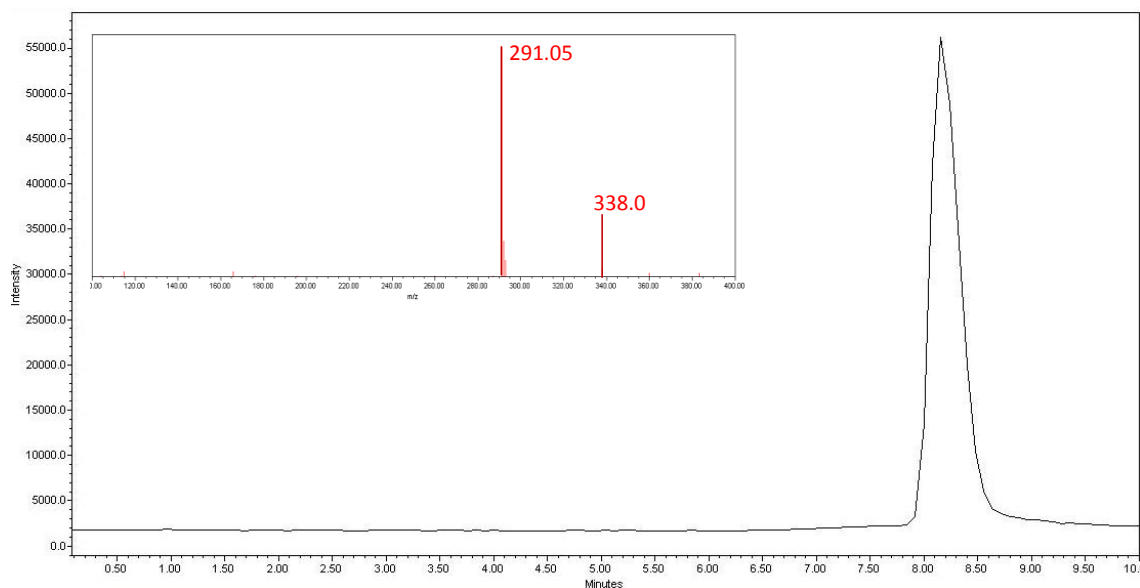
**Figura 8.** Cromatograma del triasulfuron y espectro de UV, inyección en PDA

### 3.2.2. Determinación de Mesotriona

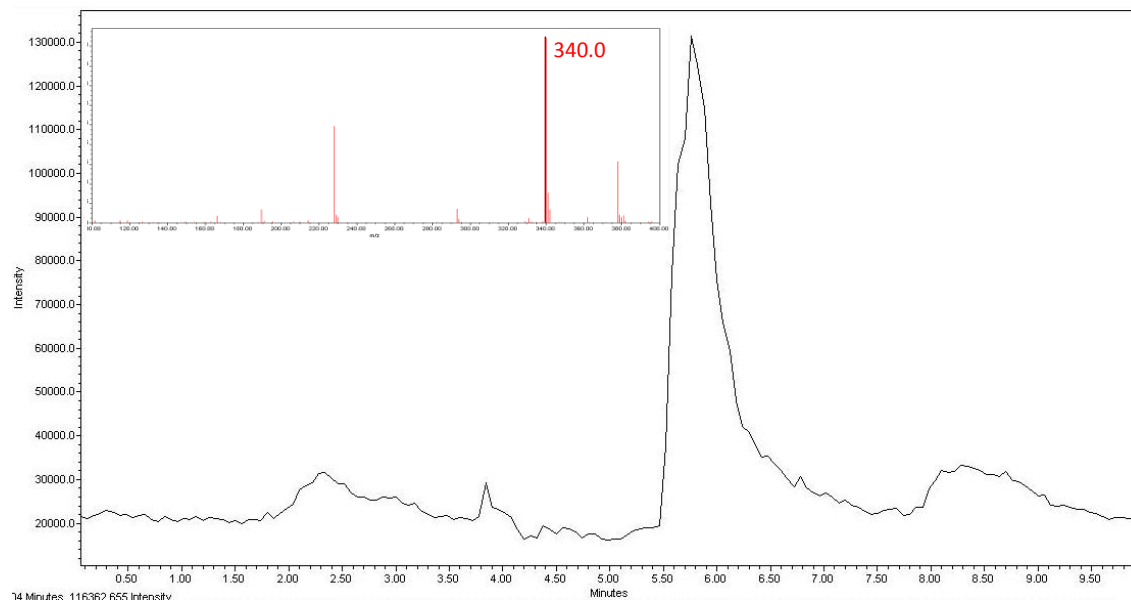
En el caso de la mesotriona la fase móvil optimizada fue también acetonitrilo: agua (90:10). La mesotriona es también un compuesto ácido con un valor de pKa de 3.12. Por ello la optimización de su determinación consistió en evaluar la determinación del ion positivo de m/z 340.0 utilizando la fase agua acidificada con un 1% de ácido fórmico, además de evaluar la determinación del ion negativo de m/z 338.0 utilizando la fase agua solamente acidificada con un 0.1% de fórmico.

En el modo de ionización negativo se observó la señal correspondiente al ion negativo de m/z 338.0 junto con la presencia de otro ion de m/z 291.0 correspondiente a un producto de ionización posterior (Figura 9). Este ion ha sido referido en la bibliografía (Durand y col. 2006) como un ion característico de la mesotriona en condiciones de impacto de electrones negativo (ES<sup>-</sup>). En nuestro caso fue seleccionado para la monitorización del herbicida dada la mayor sensibilidad obtenida.

Otras condiciones ensayadas fueron la determinación del compuesto como ion positivo para un valor m/z de 340.0 (Figura 10) o la determinación por espectroscopia ultravioleta a las longitudes de onda seleccionadas de 224 y 270 nm (Figura 11). El tiempo de retención es de 5.6 min.



**Figura 9.** Cromatograma de la mesotriona y espectro de masas, inyección en modo ES-



**Figura 10.** Cromatograma de la mesotriona y espectro de masas, inyección en modo ES+

Como en el caso del triasulfuron la recta de calibrado empleada en la realización de las isotermas ha sido preparada en extracto de suelo, tanto enmendado como no enmendado, para evitar el efecto matriz. Hay que tener en cuenta que esto provoca una disminución de la señal en torno a un 50%, pero obteniéndose de igual forma una buena señal y un pico con buena resolución.

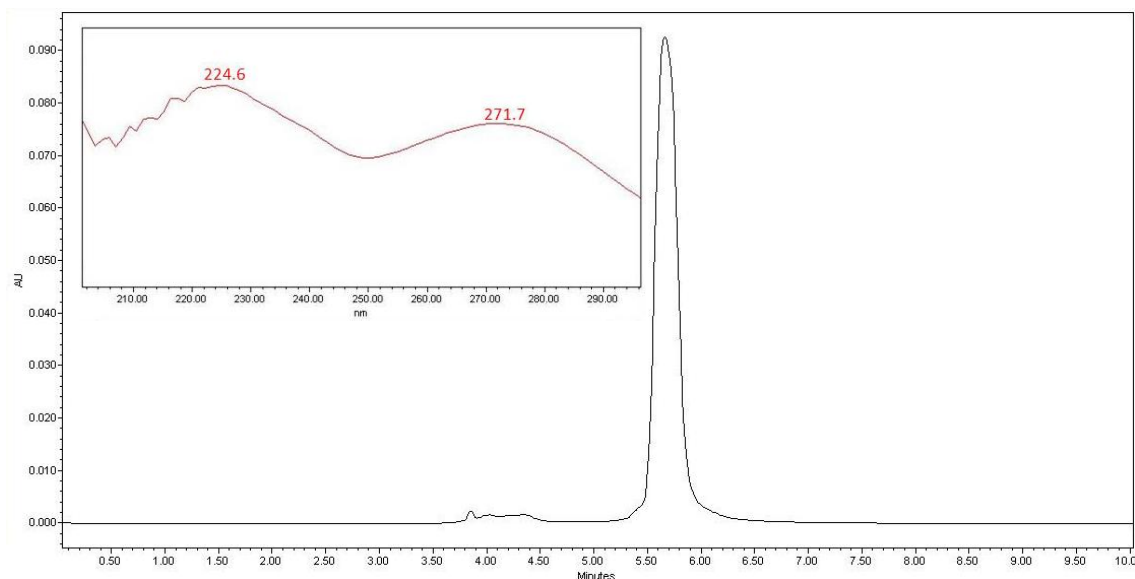


Figura 11. Cromatograma de la mesotriona y espectro de UV, inyección en PDA

### 3.2.3. Parámetros de validación del método de determinación.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros obtenidos tras la optimización del método para ambos compuestos. Se han determinado los límites de detección, cuantificación y linealidad del método para curvas de calibrado entre 0.5 y 25  $\mu\text{g/mL}$ . Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se definen como la concentración del analito con una relación señal/ruido de 3 y 10, respectivamente.

Tabla 3. Parámetros de validación de los métodos de cuantificación de los herbicidas.

Compuesto	LD ( $\mu\text{g/mL}$ )	LC ( $\mu\text{g/mL}$ )	$r^2$
Triasulfuron	0.012	0.113	0.99
Mesotriona	0.002	0.002	0.99

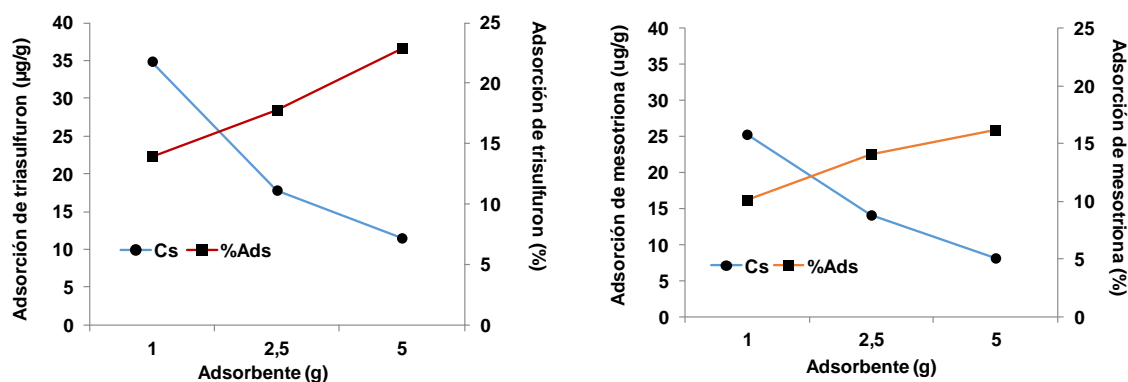
## 3.3. Adsorción de Triasulfuron y Mesotriona por el suelo no enmendado y los suelos enmendados

### 3.3.1. Efecto de la relación suelo/disolvente en la adsorción de los herbicidas

En la Figura 12 se muestra la variación en la cantidad de herbicida adsorbido ( $C_s$ ) expresada en  $\mu\text{g/g}$  de adsorbente y el porcentaje adsorbido (% Ads) en función de la cantidad de adsorbente en suspensión.

Se observa una disminución de la adsorción de los herbicidas al aumentar la cantidad de adsorbente en suspensión expresada como  $\mu\text{g/g}$  cuando la relación suelo/solución se aumentó de 1:10 (1 g / 10 mL) a 1:2 (5 g / 10 mL) mientras que la adsorción por el suelo expresada como

porcentaje de la cantidad inicial aumenta desde 13.9% al 22.9 % para triasulfuron y desde el 10.1% al 16.2% para mesotriona. Inicialmente se observa que la adsorción de triasulfuron fue mayor que la de mesotriona.



*Figura 12. Influencia de la relación suelo/solución en la adsorción de triasulfuron y mesotriona por el suelo no enmendado.*

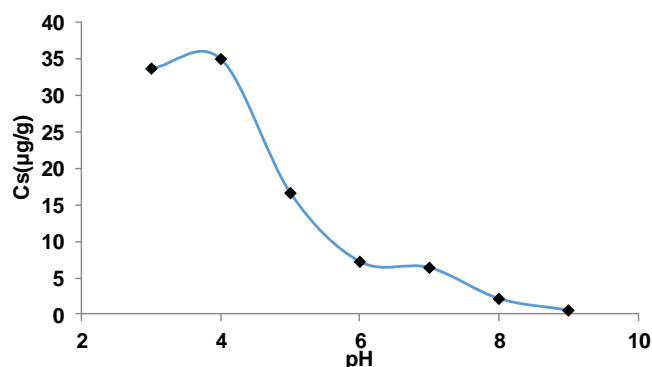
El aumento en el porcentaje de adsorción (eficiencia de adsorción) a medida que aumenta la cantidad de adsorbente es debido al mayor número de posiciones posibles de adsorción disponibles. Por el contrario, la intensidad de adsorción (herbicide adsorbido (µg)/ cantidad de adsorbente (g)) disminuye cuando la concentración de adsorbente aumenta. En otros trabajos de adsorción de pesticidas y otros compuestos orgánicos (Rodríguez-Cruz y col. 2008) se han descrito resultados similares para otros pesticidas y adsorbentes. Estos autores indicaron como posibles causas para explicar esta disminución en la intensidad de adsorción: (i) no alcanzar el equilibrio de adsorción, (ii) desorción del compuesto adsorbido reversiblemente, y/o (iii) agregación de partículas de adsorbente. La agregación de partículas causaría una disminución del área superficial para la adsorción y una resistencia a la difusión del compuesto lo que podría causar que no se alcance el equilibrio durante el experimento de adsorción a corto-plazo.

Con el objetivo de minimizar estos efectos se seleccionó una proporción 1:4 (2.5 g de suelo / 10 mL de solución de herbicida) para llevar a cabo los estudios de adsorción de los compuestos seleccionados.

### 3.3.2. Efecto del pH sobre la adsorción de los herbicidas en el suelo.

En la Figura 13 se muestra la adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado a distintos valores de pH de la solución. Se observa una disminución de la adsorción al aumentar el pH de la solución de forma similar a lo observado por otros autores en estudios previos para triasulfuron y otras sulfonilureas (Pusino y col. 2003, Delgado-Moreno y Peña 2008). Un aumento de la adsorción a pH ácidos puede ser debido a la mayor tendencia a atraer o adsorber las especies moleculares neutras de los herbicidas por los componentes del suelo. A pH bajo, la

solubilidad en agua del compuesto podría disminuir contribuyendo a que aumente la adsorción, debido a que la retención del pesticida sobre las superficies orgánicas es a menudo inversamente correlacionada con su solubilidad en agua. El aumento de pH aumenta la fracción de moléculas del herbicida cargadas negativamente. Por tanto se produce una repulsión de las moléculas aniónicas del herbicida con las superficies adsorbentes cargadas negativamente, especialmente de la MO, lo que hace que disminuya la adsorción.



*Figura 13. Efecto del pH en la adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado.*

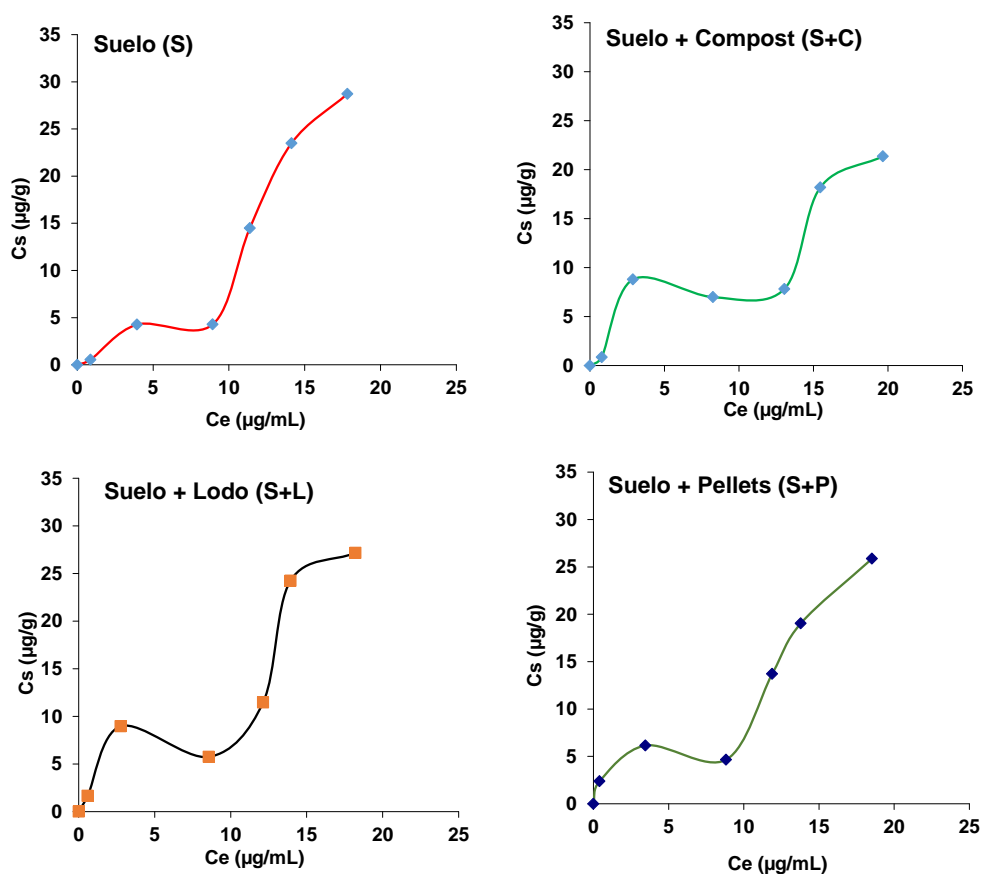
### 3.3.3. Isotermas de adsorción de Triasulfuron

Las isotermas de adsorción de triasulfuron por los suelos sin enmendar y enmendados, determinadas por triplicado utilizando concentraciones del herbicida entre 1 y 25 µg/mL dentro de la solubilidad en agua del compuesto, se incluyen en la Figura 14. En ellas se representan los valores de las concentraciones de equilibrio ( $C_e$ ), expresadas en µg/mL, para las diferentes concentraciones iniciales ( $C_i$ ) frente a las cantidades adsorbidas ( $C_s$ ), expresadas en µg/g, calculadas a partir de la diferencia entre  $C_i$  y  $C_e$  (ver apartado 2.7.3).

Las isotermas de adsorción de triasulfuron por los suelos (Figura 14) corresponden al tipo S (suelo no enmendado) o tipo L (suelos enmendados) de acuerdo con la pendiente inicial según la clasificación de isotermas propuesta por Giles y col (1960). Las isotermas tipo L muestran un comportamiento cóncavo en su inicio respecto al eje de concentraciones indicando una adsorción rápida, y se estabiliza en el máximo de adsorción al disminuirse los lugares disponibles para la adsorción cuando aumenta la concentración del compuesto en la solución. Estas isotermas indican una fuerte interacción inicial entre el herbicida y el adsorbente. Sin embargo las isotermas tipo S presentan una pendiente inicial baja e indican un aumento de adsorción al aumentar la concentración del herbicida en la solución. Esto sugiere una afinidad inicial de la superficie por el adsorbato menor que la de la solución, probablemente debido a

competencia entre el adsorbato y el disolvente por el adsorbente. Este tipo de isoterma presenta una forma inicial convexa respecto al eje de las concentraciones.

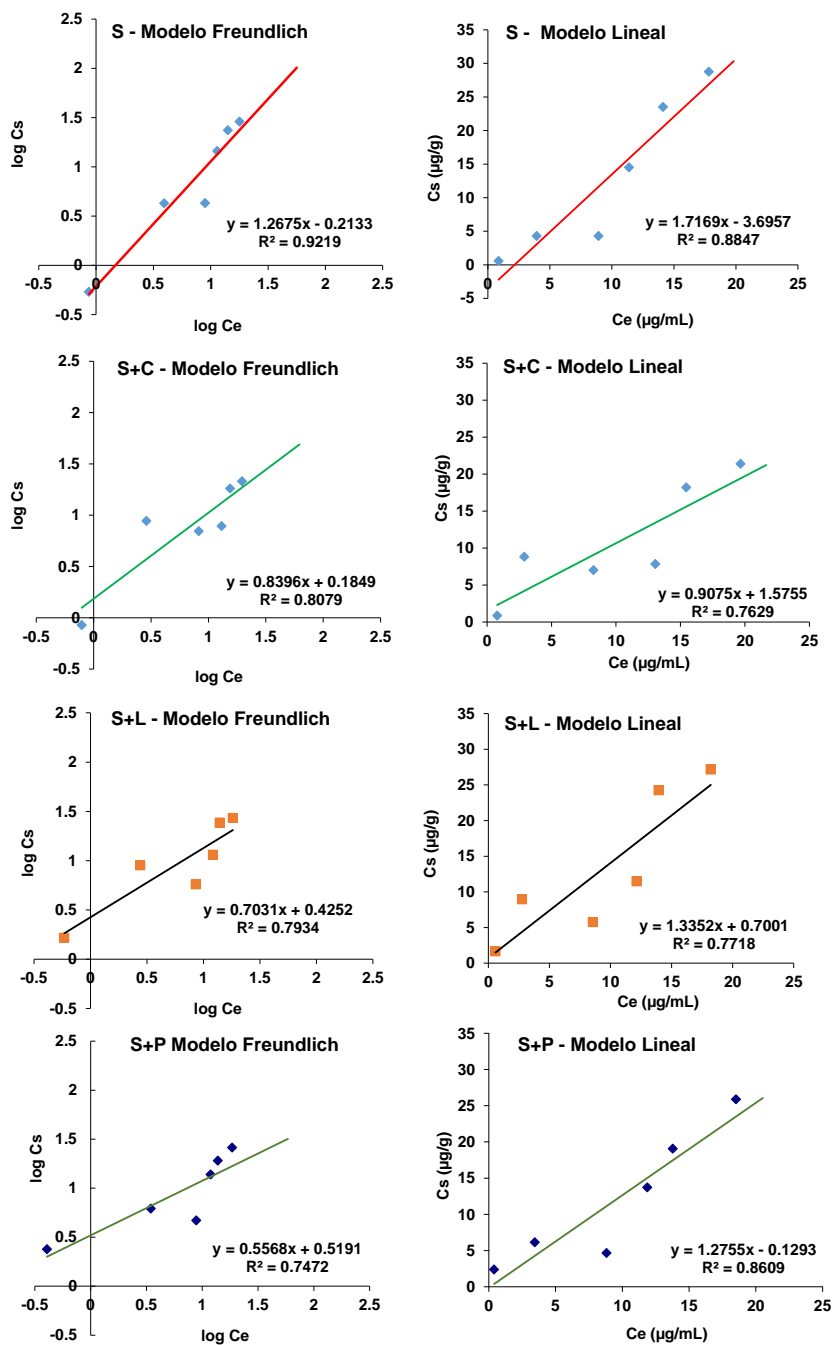
Basándose en la parte superior de las curvas, todas las isotermas podrían clasificarse en el subgrupo 4 de los tipos L o S de la clasificación de Giles con una combinación de dos “plateau”: un primer “plateau” o inflexión cóncava o convexa seguida de una zona de estabilización; y un segundo “plateau” o zona cóncava de adsorción. Este tipo de isotermas han sido citadas en la literatura para otros compuestos aniónicos y diferentes adsorbentes (Atay y col. 2002; Sánchez-Martín y col. 2008). La forma de estas isotermas es una característica de gran importancia porque proporciona mucha información acerca de los mecanismos de adsorción que se dan y está también relacionada con la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie adsorbente.



**Figura 14.** Isotermas de adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos.

La adsorción del triasulfuron por los suelos puede ser descrita por la ecuación de adsorción de Freundlich ya indicada en el apartado 2.7.3 con un coeficiente de correlación  $r \geq 0.89$  ( $p < 0.1$ ) para las muestras de S, S+C y S+L y  $r = 0.86$  para la muestra de S+P. Solo en el suelo enmendado con pellets la isoterma es mejor descrita por una ecuación lineal ( $r = 0.93$ ,  $p < 0.1$ ), como se muestra en la Figura 15 donde se incluyen las isotermas de adsorción ajustadas al modelo de Freundlich y al modelo lineal.





**Figura 15.** Isotermas de adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendados con los residuos orgánicos descritas por el modelo de Freundlich y por el modelo lineal.

A partir de la forma lineal de la ecuación de Freundlich se han determinado las constantes  $K_f$  y  $n_f$  características de la capacidad de adsorción del herbicida por los suelos. Los valores de estas constantes ( $K_f$  y  $n_f$ ) junto con sus desviaciones estándar (SD) se muestran en la Tabla 4 y se utilizan para comparar la adsorción del herbicida por los diferentes suelos.



**Tabla 4.** Constantes de Freundlich ( $K_f$  y  $n_f$ ) y coeficientes de distribución ( $K_d$ ) correspondientes a la adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos.

Muestra	$K_f \pm SD$	$n_f \pm SD$	r	$Kd_5^a \pm SD$	$Kd_{15}^b \pm SD$
S	0.61±0.08	1.27±0.09	0.960	0.94±0.08	1.26±0.20
S+C	1.53±0.28	0.84±0.13	0.899	1.18±0.20	0.99±0.28
S+L	2.66±0.52	0.70±0.02	0.891	1.65±0.10	1.19±0.19
S+P	3.30±0.46	0.56±0.08	0.864	1.61±0.12	0.99±0.01

<sup>a</sup>Coefficiente de distribución del herbicida determinado para una  $C_e = 5 \mu\text{g/mL}$ ;

<sup>b</sup>Coefficiente de distribución del herbicida determinado para una  $C_e = 15 \mu\text{g/mL}$

Los valores de  $n_f$  obtenidos son menores de 1 para los suelos enmendados de acuerdo con la forma L de las isothermas obtenidas y es mayor de 1 para el suelo no enmendado debido a la curvatura convexa de la isoterma a concentraciones muy bajas. Los valores obtenidos varían en un rango amplio, lo que indica que inicialmente la adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendado es diferente.

De acuerdo con lo indicado anteriormente los valores de  $K_f$  incluidos en la Tabla 4 varían entre 0.61 para el suelo no enmendado y 3.30 para el S+P. Estos resultados indican el aumento de la adsorción de triasulfuron en el orden  $S < S+C < S+L < S+P$ , es decir, que aumenta en los suelos enmendados con mayor contenido en CO en mayor medida que en el suelo no enmendado.

Dado que los valores de  $n_f$  obtenidos se separan de la unidad y con el fin de obtener más información sobre el proceso de adsorción del herbicida por los suelos se determinaron dos coeficientes de distribución  $K_d$  a dos concentraciones de equilibrio intermedias en el rango de concentraciones estudiado. Este parámetro mide la relación entre la concentración de pesticida en el suelo ( $C_s$ ) y en solución en condiciones de equilibrio. En este caso los  $K_d$  se han determinado para las concentraciones de equilibrio de  $5 \mu\text{g/mL}$  y  $15 \mu\text{g/mL}$  y los valores obtenidos, incluidos en la Tabla 4, muestran una disminución respecto a los valores de  $K_f$  para los suelos S+C, S+L y S+P, variando además en un rango más próximos entre ellos que los valores de  $K_f$ , mientras que para el suelo no enmendado presentan valores más elevados.

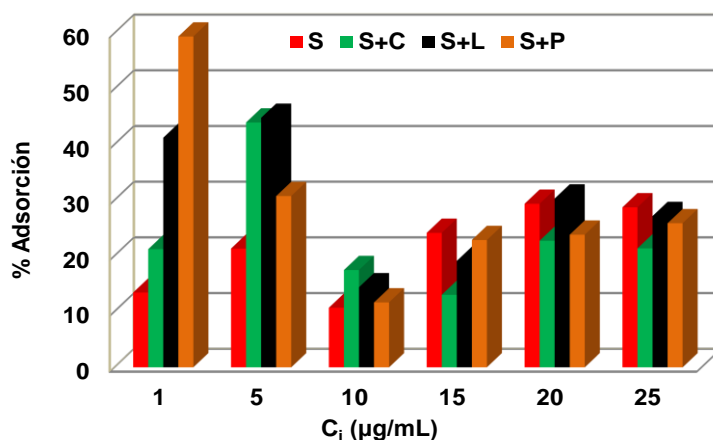
De acuerdo con estos resultados y con el fin de obtener mayor información sobre la influencia de los parámetros del suelo en la adsorción de triasulfuron se han determinado las correlaciones entre los parámetros de adsorción y las características de los suelos. Especial atención ha requerido el contenido en CO, parámetro que influye en la adsorción de compuestos de diferentes características, así como el contenido en COD (Marín-Benito y col., 2012) que puede influir en la adsorción en sistema cerrado. Algunos autores han indicado una disminución

de la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos por suelos en presencia de COD (Wanner y col. 2005). Otros autores indican que las moléculas disueltas podrían ser posteriormente adsorbidas de nuevo por el suelo (Singh y col. 2003) sin afectar negativamente a la adsorción del pesticida.

Los resultados obtenidos indicaron la existencia de una relación lineal positiva entre las constantes de adsorción  $K_f$  ( $r= 0.85$ ,  $p> 0.1$ ),  $Kd_5$  ( $r= 0.96$ ,  $p< 0.05$ ) y el contenido en CO de los suelos. Solo la correlación entre el coeficiente  $Kd_5$  y el CO fue significativa debido al bajo número de muestras examinadas. También se encontró una relación positiva entre los valores de  $K_f$  ( $r= 0.90$ ,  $p< 0.1$ ) y el contenido en COD de los suelos. Esta correlación es indicativa de que a mayor contenido en CO, mayor adsorción. Sin embargo, cuando se relaciona el coeficiente  $Kd_{15}$  no se obtuvo correlación con el contenido en CO o COD, pero se obtuvo una correlación negativa con el pH ( $r= 0.92$ ,  $p< 0.1$ ). Esta correlación con el pH estaría de acuerdo con la disminución de la adsorción indicada anteriormente para el suelo no enmendado (Figura 13).

Estos resultados indican el efecto de la adición de los residuos orgánicos al suelo para aumentar la adsorción de triasulfuron, en mayor medida aquellos con mayor contenido en CO y COD como ocurre para el residuo orgánico pellet que facilitó la mayor adsorción del herbicida a concentraciones bajas. Sin embargo, este efecto no se observa al aumentar la concentración del herbicida en solución. En estas condiciones la mayor adsorción por el suelo no enmendado podría indicar que la fracción mineral del suelo tendría más importancia en la adsorción que la fracción orgánica como ocurre para otros compuestos ionizables solubles en agua (Azejjel y col. 2008).

En la Figura 16 se incluyen los porcentajes de adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendado a las distintas concentraciones iniciales.

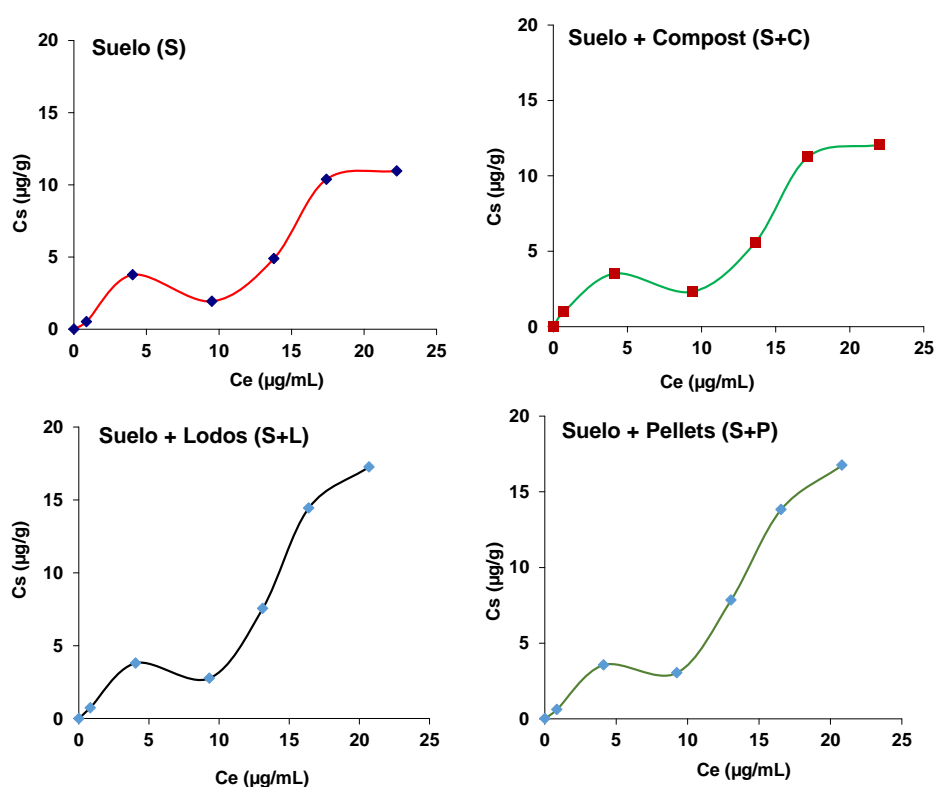


**Figura 16.** Porcentaje de adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos a distintas concentraciones iniciales ( $C_i$ ).

Se observa una mayor influencia del CO en la adsorción en el caso de las concentraciones bajas, entre 1 y 5  $\mu\text{g/mL}$ , siendo mayor en el caso del S+L y S+P, y disminuyendo para el S+C y el S. Pero según se aumenta el rango de concentraciones esta adsorción se revierte, siendo mayor en el caso del S, seguida en este orden S+L > S+P > S+C.

### 3.3.4. Isotermas de adsorción de la Mesotriona.

Las isotermas de adsorción de mesotriona por los suelos sin enmendar y enmendados se determinaron también utilizando concentraciones del herbicida entre 1 y 25  $\mu\text{g/mL}$  dentro del rango de la solubilidad en agua del compuesto y se incluyen en la Figura 17. Las isotermas obtenidas son similares a las obtenidas para triasulfuron, es decir de tipo L subtipo 4, según la clasificación de isotermas propuesta por Giles y col (1960).

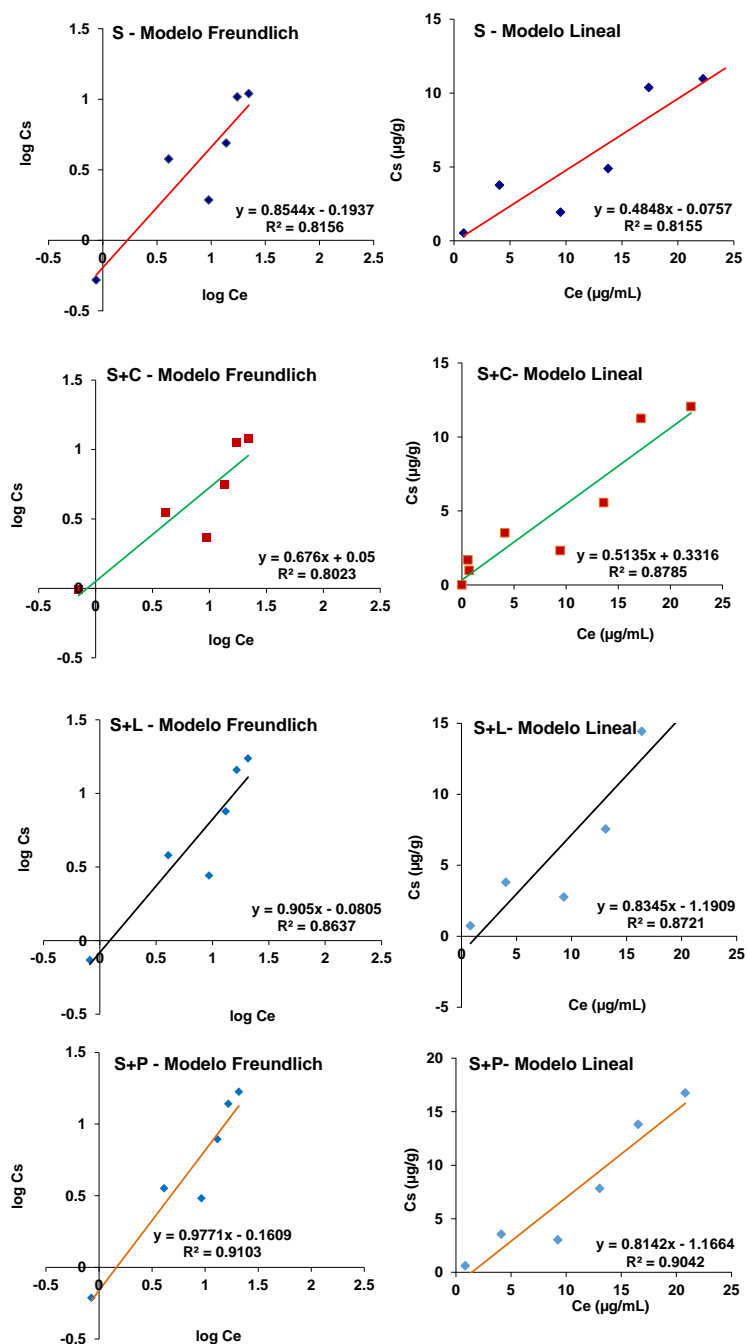


**Figura 17.** Isotermas de adsorción de mesotriona por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos.

La adsorción de mesotriona por los suelos puede ser descrita por la ecuación de adsorción de Freundlich con un coeficiente de correlación  $r$  en el rango entre 0.90 y 0.95 ( $p < 0.1-0.05$ ) para todos los suelos. En general fueron también descritas por una ecuación lineal con coeficientes de correlación similares, como se muestra en la Figura 18 donde se incluyen las isotermas de adsorción ajustadas al modelo de Freundlich y al modelo lineal.



Las constantes de adsorción de mesotriona por el suelo no enmendado y enmendado  $K_f$  y  $n_f$  determinadas a partir de la forma lineal de la ecuación de Freundlich se muestran en la Tabla 5.



**Figura 18.** Isothermas de adsorción de mesotriona por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos descritas por el modelo de Freundlich y por el modelo lineal.

Los valores de  $n_f$  obtenidos varían en un rango estrecho entre 0.68 y 0.98, indicando que no existen grandes diferencias en la adsorción de mesotriona por los suelos no enmendado y enmendado para concentraciones bajas del herbicida en solución. Los valores de  $K_f$  obtenidos



incluidos en la Tabla 5 varían entre 0.64 para el suelo no enmendado y 1.12 para el S+C. Estos resultados indican la adsorción de mesotriona aumentan en el orden  $S < S+P < S+L < S+C$ , es decir que la adsorción aumenta en los suelos enmendados, respecto al no enmendado, aunque no se evidencia que el aumento de adsorción esté influenciado por el CO adicionado al suelo con la enmienda orgánica.

**Tabla 5.** Constantes de Freundlich ( $K_f$  y  $n_f$ ) y coeficientes de distribución ( $K_d$ ) correspondientes a la adsorción de mesotriona por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos.

Muestra	$K_f \pm SD$	$n_f \pm SD$	r	$Kd_5^a \pm SD$	$Kd_{15}^b \pm SD$
S	0.64±0.02	0.85±0.01	0.903	0.50±0.01	0.43±0.01
S+C	1.12±0.52	0.68±0.13	0.896	0.66±0.01	0.46±0.02
S+L	0.83±0.09	0.90±0.20	0.929	0.71±0.07	0.64±0.01
S+P	0.69±0.13	0.98±0.12	0.954	0.66±0.03	0.64±0.13

<sup>a</sup>Coefficiente de distribución del herbicida determinado para una  $C_e = 5 \mu\text{g/mL}$ ;

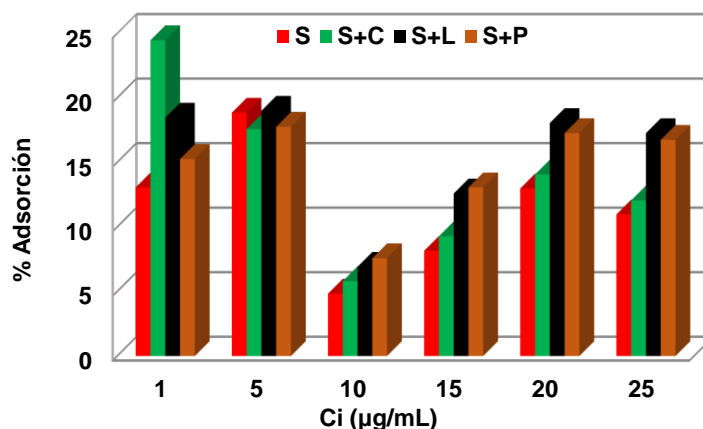
<sup>b</sup>Coefficiente de distribución del herbicida determinado para una  $C_e = 15 \mu\text{g/mL}$

Dado que los valores de  $n_f$  obtenidos se separan de la unidad y con el fin de obtener más información sobre el proceso de adsorción del herbicida por los suelos, se determinaron también dos coeficientes de distribución  $K_d$  a las concentraciones de equilibrio intermedias en el rango de concentraciones de  $5 \mu\text{g/mL}$  y  $15 \mu\text{g/mL}$ . Los valores obtenidos incluidos en la Tabla 5 muestran una disminución respecto a los valores de  $K_f$  para todos los suelos variando además en un rango más próximo entre ellos que los valores de  $K_f$  para los suelos S y S+C y S+L y S+P. Los valores más elevados de  $K_d$  se encontraron para el S+L y S+P.

Dado que los suelos S+L y S+P son los que tienen mayor contenido en CO y con el fin de obtener mayor información sobre la influencia de los parámetros del suelo en la adsorción de mesotriona se obtuvieron también las correlaciones entre los parámetros de adsorción y las características de los suelos.

Los resultados obtenidos indicaron que no existe correlación de los valores de  $K_f$  con ningún parámetro del suelo. Sin embargo, se observa una relación positiva entre los coeficientes de distribución  $Kd_5$  y  $Kd_{15}$  y el contenido en CO ( $r = 0.86$ ,  $p > 0.1$  y  $r = 0.92$ ,  $p < 0.1$ ) que es significativa en el caso del coeficiente  $Kd_{15}$ . Estos resultados muestran que la influencia del CO se manifiesta en mayor medida al aumentar la concentración de mesotriona en solución. Se encontró también una relación positiva aunque no significativa entre el coeficiente  $Kd_{15}$  y el contenido en COD ( $r = 0.84$ ,  $p > 0.1$ ), pero no se encontró correlación con el pH, como ocurrió con el triasulfuron, a pesar de ser la mesotriona un compuesto ionizable y haber sido ya indicada esta relación por otros autores (Dyson y col. 2002).

La influencia del CO en la adsorción de mesotriona a medida que aumenta la concentración del herbicida queda reflejada en la Figura 19, siendo mayor el porcentaje de adsorción de mesotriona por los suelos S+L y S+P con mayor contenido en CO a concentraciones iniciales altas de compuesto.



*Figura 19. Porcentaje de adsorción de mesotriona por el suelo no enmendado y enmendado con los residuos orgánicos a distintas concentraciones iniciales (Ci).*

#### 4. CONCLUSIONES

1. La aplicación de los residuos orgánicos compost verde, lodos de aguas residuales y pellets mejoró las cualidades del suelo, aumentando ligeramente el pH, la CEC y el contenido de elementos de cambio, así como y en mayor medida, el contenido en CO. Este parámetro aumentó entre 3 y 4.5 veces en los suelos enmendados respecto al suelo no enmendado.

2. El estudio de la adsorción de los herbicidas por los suelos no enmendado y enmendados permitió poner a punto un método de cromatografía líquida con detector de fotodiodos y espectrómetro de masas (HPLC-DAD-MS) para su determinación en presencia de los extractos solubles del suelo. Hemos obtenido valores de linealidad ( $r^2 \geq 0.99$ ) con una recta de calibrado entre 0.5 y 25 µg/mL, y valores de límites de detección y cuantificación más bajos en el caso de mesotriona que en el de triasulfuron.

3. Las isotermas de adsorción de los herbicidas por los suelos fueron descritas por la ecuación de Freundlich con coeficientes de correlación aceptables observándose un aumento de los coeficientes de adsorción Kf hasta 5 veces para triasulfuron y 2 veces para mesotriona en los suelos enmendados respecto al suelo no enmendado.

4. La determinación de la adsorción expresada por los coeficientes de distribución a concentraciones de equilibrio más elevadas que la unidad indicaron que el CO favorece la





adsorción de triasulfuron a concentraciones bajas del herbicida en solución, mientras que en el caso de mesotriona este efecto se manifiesta a altas concentraciones del mismo.

5. La adsorción de triasulfuron por el suelo no enmendado fue más elevada que por el suelo enmendado a concentraciones elevadas del herbicida en solución lo que podría indicar la influencia de la fracción mineral en la adsorción del herbicida teniendo en cuenta la presencia en el suelo del mineral de la arcilla esmectita (con gran capacidad de adsorción).

6. Los resultados indican que la aplicación de los residuos orgánicos favorecen la retención de los herbicidas por el suelo evitando el posible lavado rápido de los mismos y se pone de manifiesto, además, el interés de conocer los parámetros de adsorción suelo-herbicida para regular la aplicación de estos residuos en suelos de forma útil y sin riesgos ambientales derivados de su aplicación.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

**Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.C.; García-Río, L. (2008).** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agr. Ecosyst. Environ.* 123, 247-260.

**Atay, N.Z.; Yenigun, O.; Asutay, M. (2002).** Sorption of anionic surfactants SDS, AOT and cationic surfactant Hyamine 1622 on natural soils. *Water Air Soil Poll.* 136, 55-67.

**Azejjel, H.; Aatouf, N.; Draoui, K.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Sánchez-Martín, M.J. (2008).** Influence of soil properties on the adsorption of two ionisable herbicides by moroccan soils. *Fresenius Environ. Bull.* 17, 1627-1633.

**Calvet, R. (1989).** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspec.* 83, 145-177.

**COM 666 (2005). Comunicación de la Comisión de 21 de diciembre de 2005.** Un paso adelante en el consumo sostenible de recursos - Estrategia temática sobre prevención y reciclado de residuos.

**Delgado-Moreno, L.; Peña, A. (2008).** Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Res.* 48, 461-469.

**Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986,** relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.

**Directiva 2000/60/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de octubre de 2000,** por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

**Durand, S.; Légeret, B.; Martin, A.S.; Sancelme, M.; Delort, A.M.; Besse, H.P.; Combourieu, B. (2006).** Biotransformation of the triketone herbicide mesotrione by a *Bacillus* strain. Metabolite profiling using liquid chromatography/electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Sp.* 20, 2603-2613

**Dyson, J.S.; Beulke, S.; Brown, C.D.; Lane M.C.G. (2002).** Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. *J. Environ. Qual.* 31, 613-618.



**FAOSTAT (The Statistics Division of the FAO). (2010).** Food and Agriculture Organization of the United Nations; (<http://www.fao.org>). Fecha de consulta 25 de mayo de 2014.

**Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. (2000).** Review: Bound pesticide residue in soils. *Environ. Pollut.* 108, 3-14.

**Giles, C.H.; McEwan, S.N.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. (1960).** Studies in adsorption. Part XI. A system of clasification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area in solids. *J. Chem. Soc.* 3973-3993.

**Herrero-Hernández, E.; Andrades, M.S.; Álvarez-Martín, A.; Pose-Juan, E.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Sánchez- Martín, M.J. (2013).** Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486, 234-245.

**Jackson, M.L. (1964).** Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ (USA). 498, 39-40

**Ley 10/1998 del 21 de abril sobre residuos.** Boletín Oficial del Estado, pp 13372-13384.

**Marín-Benito, J.M. (2011).** Dinámica de fungicidas en suelos de viñedo enmendados con substrato postcultivo de hongos. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca.

**Marín-Benito, J.M.; Andrades, M.S.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Sánchez- Martín, M.J.; (2012)** Changes in the sorption-desorption of fungicides over time in an amended sandy clay loam soil under laboratory conditions. *J. Soil Sediment* 12, 1111-1123.

**Marín-Benito, J.M.; Sánchez-Martín, M.J.; Andrades, M.S.; Pérez-Clavijo, M.; Rodríguez-Cruz, M.S. (2009).** Effect of spent mushroom substrate amendment of vineyard soils on the behaviour of fungicides: 1. Adsorption-desorption of penconazole and metalaxyl by soils and sub soils. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9634-9642.

**Martín, J.A.R.; Arias, M.L.; Corbí, J.M.G. (2005).** Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de los suelos agrícolas y pastos de España peninsular, Volumen 1. Ed. INIA. (España).

**Moreno-Casco, J.; Moral-Herrero, R. (2008).** Compostaje. Ed. Mundi-Prensa. Madrid, (España).

**PPDB (Footprint Pesticides Properties DataBase). (2013)** University of Hertfordshire. (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>). Fecha de consulta 21 de mayo de 2014.

**Pusino, A.; Fiori, M.A.; Braschi, I.; Gessa, C. (2003).** Adsorption and desorption of triasulfuron by soil. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5350-5354.

**Real Decreto 3349/1983, del 30 de noviembre,** por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas. Boletín Oficial del Estado de 24 de enero de 1984,1850-1856.

**Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre,** por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. Boletín Oficial del Estado de 15 de Septiembre de 2012, 65127-65171.

**Reglamento 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009,** relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo. Diario Oficial de la Unión Europea, 309, 1-50.

**Rodríguez-Cruz, M.S.; Andrades, M.S.; Parada, A.M.; Sánchez-Martín, M.J. (2008).** Effect of Different wood pretreatments on the sorption-desorption of linuron and metalaxyl by woods. *J. Agric. Food Chem.* 56, 7339-7346.



**Sánchez-Martín, M.J.; Dorado, C.; Rodríguez-Cruz, M.S. (2008).** Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.* 150, 115-123.

**Sánchez-Martín, M.J.; Sánchez-Camazano, M. (1985).** Los Plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. IRNASA (España).

**Singh, N.; Megharaj, M.; Gates, W.P.; Churchman, G.J.; Anderson, J.; Kookana, R.S.; Naidu, R.; Chen, Z.; Slade, P.G.; Sethunathan, N. (2003).** Bioavailability of an organophosphorus pesticide, fenamiphos, sorbed on an organo clay. *J. Agric. Food Chem.* 51, 2653-2658.

**Wanner, U.; Führ, F.; Burauel, P. (2005).** Influence of the amendment of corn straw on the degradation behaviour of the fungicide dithianon in soil. *Environ. Pollut.* 133, 63-70.

**Willson, G.B.; Parr, J.F.; Sikora, L.J. (1983).** Experiences with organic waste composting in developing countries. En "El reciclaje de materias orgánicas en la agricultura de América latina", 60-68. Ed. FAO, Roma (Italia).