

Caracterización de la sorción y desorción de herbicidas en suelos con diferentes tipos de ocupación

Pesticide sorption and desorption from soils having different land use

Ismael Madrigal Monárrez¹, Pierre Benoit², Enrique Barriuso³, Benoît. Réal⁴, Alain. Dutertre⁵, Michel Moquet⁶,
 Maria Trejo Hernández⁷ y Laura Ortiz Hernández⁸

RESUMEN

Este trabajo se realizó dentro del marco de un proyecto multidisciplinario sobre la evaluación de la utilización de zonas amortiguadoras como uno de los mecanismos para combatir la contaminación de aguas superficiales por plaguicidas. Estas zonas son eficaces para detener los plaguicidas transportados en las escorrentías, pero no existe mucha información sobre el futuro de las moléculas interceptadas. En el trabajo se evaluó la sorción y la desorción de dos herbicidas con propiedades muy diferentes: el isoproturon, moderadamente hidrófobo ($\log K_{ow} = 2,5$), la diflufenicanil, fuertemente hidrófobo ($\log K_{ow} = 4,9$), y la isopropilnilina, un metabolito de la isoproturon, en suelos con diferentes tipos de ocupación, barreras de hierba, zonas arboladas y parcelas de cultivo. Los experimentos se realizaron en laboratorio utilizando las moléculas marcadas con ¹⁴C. Los resultados muestran que la diflufenicanil y la isopropilnilina son más retenidos que el isoproturon en los tres suelos. Los valores de K_d de las tres moléculas revelan que la sorción del isoproturon y la diflufenicanil es más fuerte en el horizonte superficial de la zona arbolada, donde el contenido de carbono es más importante (ZB 0-2: K_d IPU = 15,1 L kg⁻¹; K_d DFF = 169,2 L kg⁻¹). En el caso del isopropilnilina, el K_d más elevado es determinado en el horizonte superficial de la barrera de hierba (BE 0-2: K_d IPA = 53.1 L kg⁻¹). Estos resultados están relacionados con el diferente contenido y naturaleza de materia orgánica de acuerdo con el tipo de ocupación del suelo.

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

ABSTRACT

This study was carried out within the framework of a multidisciplinary project for evaluating buffer zones for combating pesticide contamination of surface water. Such areas are effective in removing pesticides transported by run-off; however, little information is available about the fate of the pesticides so intercepted. Two herbicides having contrasting properties (isoproturon, moderately hydrophobic ($\log K_{ow} = 2.5$), diflufenicanil, strongly hydrophobic ($\log K_{ow} = 4.9$)) and isopropylaniline (an isoproturon metabolite) were used for characterising sorption and desorption from soil having three different land uses: grass buffer strip, woodland and cultivated plot. The experiments were carried out in controlled laboratory conditions using isoproturon labelled with ¹⁴C in the benzene ring. The results demonstrated that diflufenicanil and isopropylaniline retention was more significant than isoproturon in three soils. The three molecules' K_d values revealed that isoproturon and diflufenicanil retention was more important in woodland soil where carbon content was more significant (ZB 0-2: K_d IPU = 15.1 Ls kg⁻¹; K_d DFF = 169.2 Ls kg⁻¹). Isopropylaniline K_d was higher in grass buffer strip soil (BE 0-2: K_d IPA = 53.1 L kg⁻¹). These differences were related to different organic matter content and nature according to the type of land use.

Keywords: agrochemical product, pesticide, contamination, water, sorption, desorption, organic matter, buffer zone.

Recibido: abril 11 de 2008

Aceptado: octubre 27 de 2008

Introducción

La retención es uno de los primeros fenómenos a los que son sometidos los pesticidas a su llegada a los suelos y tiene una influencia importante sobre el destino de pesticidas y de otros compuestos orgánicos, en particular sobre su movilidad y biodisponibilidad en los suelos (Calvet, 1981; Chassin y Calvet, 1985).

La retención de los pesticidas en los suelos depende de las características físico-químicas de las moléculas y de las propiedades del suelo, en particular, de sus diferentes constituyentes. Los constituyentes del suelo que presentan mayor capacidad de sorción son los compuestos minerales y la materia orgánica, y es difícil separar claramente sus papeles debido a que a menudo están muy asociados (Calvet, 1989). Para los pesticidas no ionizados la sorción incluye interacciones tanto con las materias orgánicas como con los

¹ Ingeniero bioquímico, Instituto Tecnológico de Culiacán, México. M.Sc., Ingeniería Ambiental, UNAM, México. Ph.D., Institut National Agronomique Paris-Grignon, Francia. Responsable del Sector de Ciencias, Délégation Permanente du Mexique auprès de UNESCO, Francia. i.madrigal@unesco.org

² Ingeniero agrónomo. Ph.D., Institut National Agronomique Paris-Grignon, Francia. Investigador, Equipo Suelo de la Unité Mixte de Recherche "Environnement et Grandes Cultures", Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Francia. benoit@grignon.inra.fr

³ Dr., INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures, Francia. barriuso@grignon.inra.fr

⁴ Dr., ARVALIS - Institut du vegetal, Stratégies de production, Francia.

⁵ Ing., ARVALIS - Institut du vegetal, Stratégies de production, Francia.

⁶ Ing., ARVALIS - Institut du vegetal, Stratégies de production, Francia.

⁷ Dra., CIEB, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. mtrejo@buzon.uaem.mx

⁸ Dra., CIEB, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. lortiz@buzon.uaem.mx

constituyentes minerales del suelo. Numerosos trabajos muestran que para este tipo de moléculas las materias orgánicas tienen un papel importante en los procesos de retención en los suelos (Hassett *et al.*, 1983; Calvet, 1989). Sin embargo, las interacciones con la fase mineral pueden tener también un papel no despreciable en la retención de los pesticidas no ionizados, particularmente en los horizontes de suelos con un débil contenido de materias orgánicas. Es el caso para una molécula como el isoproturon (Madsen *et al.*, 2000). Las interacciones en este caso son de débil energía: fuerzas de atracción de Van der Waals y enlaces de hidrógeno que van a depender del tipo de cationes presentes en la superficie de las arcillas (Pantani *et al.*, 1997). Es concebido que después de una cierta cantidad de materias orgánicas la retención puede ser esencialmente controlada por los constituyentes minerales, y en particular las arcillas. Worrall *et al.* (1996) mostraron que en suelos con un contenido de carbono orgánico inferior a 27 g kg^{-1} la sorción del isoproturon sobre el carbono orgánico es limitada, mientras que en las arcillas aparece como un proceso dominante.

Las propiedades físico-químicas de las materias orgánicas controlan en parte el tipo de interacciones responsables de la retención. Estas propiedades dependen tanto de su naturaleza química como de su origen y grado de humificación. Algunas materias orgánicas, en particular las macromoléculas húmicas, que contienen partes polares (agrupaciones carboxílicas, fenólicas, aminadas), y partes hidrófobas (cadenas alifáticas), constituyen sitios potenciales para la sorción (Wershaw, 1986). El grado de descomposición de las materias orgánicas hace variar esta distribución entre las partes hidrófobas/hidrofílicas, y más particularmente sus propiedades físicas y químicas (Ussiri y Johnson, 2003). El origen de las materias orgánicas es también una fuente de variación importante de sus propiedades químicas y de la distribución de las agrupaciones funcionales (Guggenberg y Zech, 1999).

Las propiedades intrínsecas de los pesticidas favorecen algunos tipos de interacción. Dos herbicidas como el isoproturon y la diflufenicanil tienen diferentes propiedades de solubilidad y hidrofobicidad que pueden originar comportamientos muy diferentes. La fuerte retención de la diflufenicanil en los suelos está relacionada con su débil solubilidad en el agua ($< 0,05 \text{ mg l}^{-1}$) y con su fuerte hidrofobicidad ($\log P 4,9$) (Rouchaud *et al.*, 2000). Por otra parte, Haynes *et al.* (1992) explican que las materias orgánicas del suelo tienen un papel muy importante en la retención de la diflufenicanil. Además, Sharma *et al.* (1996) mostraron que los principales mecanismos implicados en la sorción de la diflufenicanil en las plantas están relacionados con interacciones hidrófobas al nivel de las ceras de las cutículas. Suponemos que este tipo de interacciones hidrófobas también puede controlar la sorción de la diflufenicanil en las materias orgánicas del suelo.

La débil solubilidad en el agua no implica solamente una retención tipo física que incluye interacciones hidrófobas y de reparto. Es, por ejemplo, el caso de las anilinas, que son metabolitos potenciales de los herbicidas, ureas sustituidas. La retención de las anilinas en los suelos implica interacciones físicas y químicas con las fracciones inorgánicas y orgánicas del suelo (Weber *et al.*, 2001). Estos compuestos, poco solubles en el agua, pueden ser adsorbidos sobre superficies cargadas principalmente por enlaces de hidrógeno, transferencia de cargas e interacciones hidrófobas (Bishop *et al.*, 1990). Su fuerte reactividad química puede ocasionar una retención irreversible controlada por reacciones de protonación en la superficie de los sitios orgánicos e inorgánicos (Stolpe *et al.*, 1993) y la formación de enlaces covalentes con algunas agrupaciones funcionales de los compuestos húmicos (Thorn *et al.*, 1996). La transformación del isoproturon en isopropilanilina es una vía posi-

ble que resulta en la estabilización de los residuos no extractables en donde los enlaces covalentes podrían estar implicados (Scheunert y Reuter, 2000). La retención de este tipo de compuestos es por consiguiente controlada por varios procesos donde las fracciones minerales y orgánicas del suelo juegan un papel importante.

El objetivo de este trabajo fue el de caracterizar y cuantificar la sorción y desorción de herbicidas en suelos con diversos tipos de ocupación: una parcela de cultivo, una barrera de hierbas y un área de bosque. Las características analíticas de los suelos fueron obtenidas por el laboratorio de análisis de suelo del INRA de Arras, Francia, a partir de muestras cernidas a 2 mm utilizando el método basado en la norma francesa X 31-107 (Afnor, 1999). Los suelos utilizados se caracterizan por tener características físico-químicas similares de su fase mineral (granulometría, composición). Su principal diferencia concierne a la materia orgánica (cantidad, naturaleza y su distribución en función de la profundidad). En el estudio se utilizaron dos herbicidas con propiedades muy diferentes: el isoproturon, soluble en agua, moderadamente hidrófobo ($S_w = 65 \text{ mg Lt}^{-1}$ a 20°C ; $\log K_{ow} = 2,5$) y débilmente adsorbido por los suelos (K_{oc} promedios 90-150 Lt kg^{-1}), y la diflufenicanil, muy hidrófoba ($S_w = 0,05 \text{ mg Lt}^{-1}$ a 20°C ; $\log K_{ow} = 4,9$) y fuertemente adsorbida por los suelos (K_{oc} promedios 1500-2000 Lt kg^{-1} ; *Pestic Manual*, 2003). Se utilizó, además, la isopropilanilina producida a través de la biodegradación del isoproturon, con objeto de evaluar los cambios en la sorción y la desorción que pueden ser inducidos por la formación del citado metabolito. Este metabolito es casi insoluble en agua, muy reactivo especialmente con la materia orgánica del suelo. Ha sido raramente extraído del suelo (Sorensen *et al.*, 2003; Lehr *et al.*, 1996; Bollag *et al.*, 1978). Se examinó de manera especial la relación entre la materia orgánica (MO) y las propiedades de sorción y desorción de los plaguicidas.

Materiales y métodos

Características de los suelos utilizados

Los suelos utilizados en el estudio provienen del sitio experimental de Arvalis de La Jaillière, situado en la Loira Atlántica al oeste de Francia $47^\circ 26' \text{N}$; $-0^\circ 59' \text{E}$. Este sitio fue utilizado para evaluar la eficiencia de las barreras de hierbas para reducir la concentración de plaguicidas transportados en las escorrentías (Patty *et al.*, 1997). El suelo del sitio es poco profundo e hidromorfo (Patty, 1997) y considerado como un *Gleyic Cambisol* de acuerdo con la Clasificación de Suelos de la FAO 1990 y 2006. Los suelos utilizados provienen de cuatro barreras de hierba (BE), una zona arbolada (ZB) y una parcela de cultivo (PC). Las BE formadas de Ballico (*Lolium perenne*) tienen diferentes longitudes (0, 6, 12 y 18 m) y fueron instaladas en la parte inferior de una parcela de cultivo en 1992 (Real *et al.*, 1997). La PC es utilizada con una rotación de cultivo maíz-trigo. La ZB considerada esta compuesta principalmente de castaños (*Castanea sativa*), tiene una edad aproximada de ochenta años y forma parte del mismo sitio experimental. Los tres tipos de suelos se caracterizan por tener una gran diferencia de contenido de carbono orgánico y de distribución de densidad (Vincent *et al.*, 2006). La toma de muestras se realizó en el invierno de 2000 a diferentes profundidades para diferenciar los horizontes afectados por el trabajo del suelo o por la instalación de una cubierta vegetal permanente. Se recolectaron dos horizontes superficiales orgánicos 0-2 y 2-10 cm de la ZB. Se distinguieron cuatro niveles de profundidad: 0-2, 2-13, 13-30, 30-60 cm de las BE, sobre la base de criterios morfológicos: color relacionado con el contenido de materia orgánica, densidad y profundidad de las raíces. Finalmente, de la PC se recolectaron dos horizontes, correspondientes al de

trabajo (0-30 cm) y al subyacente (30-60 cm). Se recolectaron cinco muestras de cada área y profundidad. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente en el laboratorio y cernidas a < 2 mm. Los contenidos de carbono y nitrógeno de los suelos fueron determinados con un analizador de carbono orgánico total (TOC-5000A, Shimadzu) acoplado a un módulo para muestras sólidos (SSM-5000A, Shimadzu) y un analizador NA 1500 CN (Fisons Instrument), respectivamente (Tabla 1). Todos los análisis fueron elaborados por triplicado.

Tabla 1. Características de los suelos utilizados en el estudio

Dispositivo Profundidad (cm)	pH agua ^a	C	N	C:N	Arenas gruesas	Arenas finas	Limos gruesos	Limos finos	Arcillas
		— g kg ⁻¹ —			g kg ⁻¹				
Parcela de cultivo									
PC 0-30	6.4	14.3	1.4	9.9	332	104	151	204	209
PC 30-60	6.7	8.0	0.9	8.5	231	142	158	233	236
Barrera de hierba									
BE 0-2	6.1	37.8	3.3	11.5	184	132	195	239	250
BE 2-13	6.3	18.9	1.8	10.5	246	117	180	224	233
BE 13-30	6.6	13.9	1.5	9.3	253	123	172	224	228
BE 30-60	6.5	10.9	1.3	8.4	293	104	145	203	255
Zona arbolada									
ZB 0-2	5.3	71.1	4.2	16.9	182	92	216	281	228
ZB 2-10	5.0	52.4	3.5	14.8	178	97	212	297	216

^a Determinado en suspensión suelo:agua 0.2 g mL⁻¹

En general, los suelos utilizados en el estudio son cafés hidromorfos de textura limoarcillosa, 22% de arcillas, 46% de limos y 32% de arenas. La diferencia más importante, entre ellos es la MO, cuyo contenido es más elevado en los suelos de la BE y la ZB; la presencia de MO y el valor de C:N, disminuyen de manera clásica con la profundidad de los suelos, particularmente los de la BE.

Características de las moléculas estudiadas

El isoproturon (IPU) [3-(4-isopropilfenil)-1, 1-dimetilurea] fue uniformemente marcado al ¹⁴C en el anillo bencénico (actividad específica 2660 Mbq mmol⁻¹; pureza radioactiva > 95%; Amersham, Les Ulis, Francia). La diflufenicanil [N-(2,4-difluorofenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridincarboxamida] fue marcada al ¹⁴C en el carbono dos de la nicotinamida (actividad específica 718,3 Mbq mmol⁻¹, pureza radioactiva > 98.8%; Rhône-Poulenc Agro, Lyon, Francia). La 4-isopropililina fue marcada al ¹⁴C en el anillo bencénico (actividad específica 777,33 Mbq mmol⁻¹; pureza radioactiva > 98%; Instituto Isotópico de Munich, Alemania). El isoproturon y la diflufenicanil han sido aplicados durante años en el sitio experimental utilizado en este estudio. Estos dos herbicidas son ampliamente usados en Francia para el control de malezas en los cultivos de cereales de invierno y primavera (trigo, cebada y centeno) (Conte *et al.*, 1998). El isoproturon ha sido detectado en las escorrentías poco antes de su entrada a las bandas de hierba en concentraciones entre 50-100 µg L⁻¹ (Patty *et al.*, 1997). La concentración máxima de diflufenicanil detectada en las escorrentías es de 20 µg L⁻¹ (Patty *et al.*, 1997).

Estudio de la sorción

Cinéticas de sorción

Se prepararon soluciones en CaCl₂ 10⁻² M de ¹⁴C-isoproturon (0,2 mg L⁻¹; 2.651 KBq L⁻¹), de ¹⁴C-diflufenicanil (0.0301 mg L⁻¹; 55 KBq L⁻¹) y de ¹⁴C-isopropililina (0,45 mg L⁻¹; 2.398 KBq L⁻¹). La concentración del isoproturon y la diflufenicanil fue seleccionada de acuerdo con los valores determinados en las escorrentías en el sitio experimental. Muestras de 5 g de suelo colocadas en tubos de

centrifugación Corex de 25 ml cerrados herméticamente con tapones con empaques de teflón se trataron por triplicado con 10 mL de la solución acuosa de cada molécula. Después de una agitación rotativa (sobre su eje) durante 1, 3, 6, 24, 48 y 72 horas a 23 ± 1 °C, las suspensiones fueron centrifugadas a 2.000 g durante 10 min (Centrífuga Sorvall RC-5BS). La concentración de equilibrio (C_e) de las moléculas se determinó a partir de la actividad de la solución sobrenadante, 1 mL de solución se mezcló con 4 mL de líquido de centello (Ultima Gold XR, Packard) y su actividad se midió en desintegraciones por minuto en un contador de centello en medio líquido Tri-carb 2100 TR Packard Instrument (Perkin Elmer, Courtaouef, France). La cantidad de ¹⁴C-molécula retenida en el suelo (x/m, mg ¹⁴C-molécula kg⁻¹ suelo) se obtuvo por diferencia, entre las concentraciones en equilibrio (C_e) y las concentraciones iniciales (C₀), expresadas en mg L⁻¹: x/m = [(C₀ - C_e) x V] / m, donde V es el volumen de solución en litros y m es la masa de suelo en kilogramos.

Isotermas de sorción y de desorción

Se prepararon soluciones en CaCl₂ 10⁻² M de ¹⁴C-isoproturon y de ¹⁴C-isopropililina con cuatro concentraciones diferentes. Las concentraciones utilizadas fueron de 0,24, 0,56, 0,99 y 4,15 mg L⁻¹ para el isoproturon y de 0,15, 0,25, 0,35 y 0,45 mg L⁻¹. La radioactividad de estas soluciones fue de 58, 82, 107 y 177 KBq L⁻¹ para el isoproturon y de 790, 1.468, 1.999 y 2.488 KBq L⁻¹ para la isopropililina. Para el diflufenicanil sólo una concentración fue utilizada para estudio de la sorción (¹⁴C-diflufenicanil 0,0301 mg L⁻¹; 55 KBq L⁻¹). Después de una agitación durante 24 horas se recuperó el sobrenadante por centrifugación y se determinó su reactividad en un contador de centello en medio líquido. La cantidad de ¹⁴C-molécula retenida en el suelo (x/m, mg ¹⁴C-molécula kg⁻¹ suelo) para las diferentes concentraciones se obtuvo por diferencia entre las C_e y las concentraciones iniciales expresadas en mg L⁻¹. Los coeficientes de la partición correspondientes entre la fase sólida y la fase líquida de K_d (L kg⁻¹) fueron determinados utilizando la ecuación: K_d = x/m / C, donde el x/m (mg kg⁻¹) es la cantidad de producto retenido por el suelo y C (mg L⁻¹) es la concentración de la solución. Los coeficientes K_d fueron normalizados respecto del contenido de carbono orgánico (K_{oc}), según la ecuación K_{oc} = K_d / CO, donde K_d es el coeficiente de partición expresado en L kg⁻¹ y CO es el contenido de carbono orgánico de suelo considerado expresado en kg_{carbono} kg_{sol}⁻¹.

La desorción de las moléculas se estudió utilizando las muestras de suelo tratadas inicialmente con la solución más concentrada durante el estudio de la sorción. Después de alcanzar el equilibrio de sorción se removieron 10 mL de la solución de equilibrio y se reemplazaron por 10 mL de CaCl₂ 10⁻² M. Las muestras fueron agitadas y centrifugadas siguiendo el protocolo descrito anteriormente. Luego de cada desorción la radioactividad presente en los sobrenadantes fue determinada por conteo de centello en medio líquido. Se realizaron en total cinco desorciones sucesivas. La cantidad de compuesto sorbida por el suelo en cada etapa de desorción fue calculada como la diferencia entre la cantidad inicial sorbida y la cantidad desorbida. Todas las determinaciones fueron elaboradas por triplicado.

Resultados y Discusión

Cinéticas de sorción

Las cinéticas de sorción son presentadas en la Figura 1. Para el isoproturon la sorción es casi instantánea en las primeras horas de contacto, posteriormente aumenta de manera progresiva y lenta. Esta ausencia de equilibrio puede ser explicada por la existencia

de una primera etapa de sorción del isoproturon en los sitios accesibles, seguida de una difusión molecular de este hacia los sitios de sorción menos accesibles como los microporos del suelo o dentro de la materia orgánica de suelo (Worall *et al.*, 1997)

metros son calculados por regresión lineal después de la transformación logarítmica (Tabla 2).

Isoproturon

La retención del isoproturon disminuye en el siguiente orden: zona arbolada > barrera de hierbas >> parcela de cultivo (Figura 2).

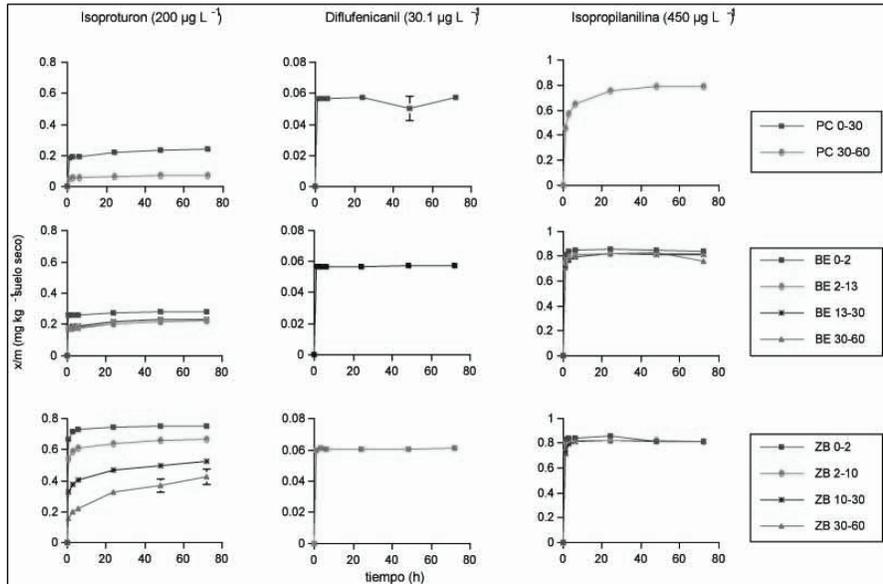


Figura 1. Cinéticas de sorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilamila en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB)

Para la diflufenicanil y la isopropilamila las cinéticas de sorción presentan una fase de equilibrio alcanzada muy rápidamente desde los primeros 6 h de contacto. Resultados similares fueron obtenidos por Dao y Lavy (1987). Los diferentes comportamientos observados en las cinéticas de sorción están relacionados con las propiedades físico-químicas de las tres moléculas, en particular sus distintas propiedades de solubilidad en el agua.

Isotermas de sorción

Los resultados muestran que la retención de la diflufenicanil y de la isopropilamila es mucho más fuerte que la del isoproturon en todos los suelos estudiados (Figura 2). Este resultado refleja diferencias importantes del carácter hidrófobo de las tres moléculas (Walker y Jurado-Exposito, 1998). Estas diferencias de magnitud en la retención del isoproturon y el diflufenicanil son similares a los resultados obtenidos *in situ* sobre la retención de estas dos moléculas en la barrera de hierba de La Jallière (Souillier *et al.*, 2002). Las isotermas de sorción fueron comparadas para los diferentes suelos y horizontes utilizando la ecuación de Freundlich: $x/m = K_f \cdot C_e^n$, donde K_f y n son los parámetros de Freundlich. El parámetro K_f se asocia a la capacidad de sorción de los suelos, mientras que el parámetro n está relacionado con la curvatura de las isotermas y constituye un indicador de la intensidad de la sorción (Calvet, 1989). Estos dos parámetros

son calculados por regresión lineal después de la transformación logarítmica (Tabla 2). Para las tres ocupaciones de suelo se observa una relación importante entre la cantidad de isoproturon adsorbida y el contenido de materia orgánica (Benoit *et al.*, 1999). Los valores de n son inferiores a la unidad. Estos valores se sitúan entre 0,80 y 0,89, con un promedio de 0,84 (Tabla 2). De acuerdo con la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1960), las isotermas obtenidas son, por consiguiente, del tipo de L ($n < 1$), lo que significa una reducción de los sitios de sorción disponibles cuando la concentración de la solución aumenta. Nemeth-Konda *et al.* (2001) también obtuvieron isotermas del tipo L estudiando la retención del isoproturon en suelos provenientes de un bosque

de castañas. El parámetro n traduce la curvatura de las isotermas y da una indicación de la afinidad del compuesto por los sitios de sorción (Giles *et al.*, 1960). Se observa que, a pesar de que los valores de n sean del mismo orden de magnitud para las diferentes ocupaciones del suelo, existe una ligera superioridad de este parámetro para los suelos arbolados y con hierbas en comparación con los de cultivo. Esto tiende a indicar una afinidad más importante del isoproturon por estos suelos.

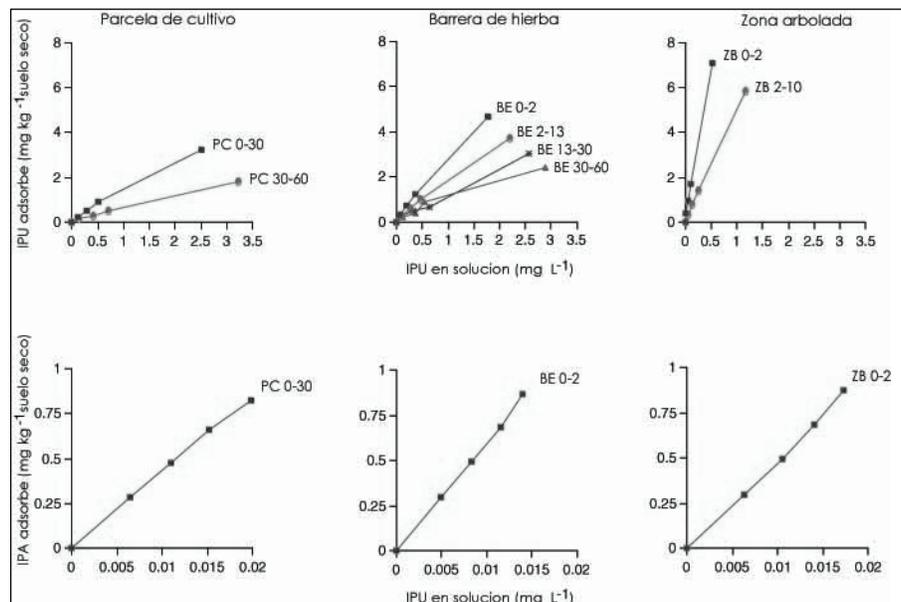


Figura 2. Isotermas de sorción del isoproturon (IPU) y de la isopropilamila (IPA) en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB)

Tabla 2. Coeficientes de partición (K_d) y coeficientes de partición sobre la materia orgánica (K_{oc}) del IPU, de la DFF y de la IPA. Coeficientes de sorción de Freundlich (K_f et n) del IPU.

Dispositivo - Horizonte (cm)	Isoproturon					Diflufenicanil		Isopropilanilina			
	K_f	n	r^2	K_d ($l\ kg^{-1}$)	K_{oc} ($l\ kg^{-1}$)	K_d ($l\ kg^{-1}$)	K_{oc} ($l\ kg^{-1}$)	n	r^2	K_d ($l\ kg^{-1}$)	K_{oc} ($l\ kg^{-1}$)
Parcela de cultivo											
PC 0-30	1.5 ± 0.1	0.82 ± 0.03	0.99	2.2 ± 0.0	144 ± 1	90.4 ± 3.9	6315 ± 275	0.94 ± 0.01	0.99	46.2 ± 0.6	3230 ± 42
PC 30-60	0.7 ± 0.0	0.80 ± 0.02	0.99	1.0 ± 0.0	129 ± 1	24.2 ± 1.5	3027 ± 187			14.3 ± 0.4	1790 ± 46
Barrera de hierba											
BE 0-2	2.9 ± 0.1	0.86 ± 0.02	0.99	3.8 ± 0.1	120 ± 1	111.2 ± 7.2	2941 ± 191	1.03 ± 0.03	0.99	53.1 ± 0.6	1404 ± 16
BE 2-13	1.9 ± 0.1	0.84 ± 0.01	1.00	2.6 ± 0.0	137 ± 0	85.2 ± 4.7	4520 ± 248			36.6 ± 0.6	1941 ± 30
BE 13-30	1.2 ± 0.0	0.80 ± 0.02	0.96	1.8 ± 0.0	131 ± 0	79.0 ± 3.5	5687 ± 252			43.7 ± 0.0	3146 ± 2
BE 30-60	1.1 ± 0.0	0.82 ± 0.01	0.96	1.5 ± 0.0	139 ± 0	74.7 ± 7.37	6858 ± 673			43.3 ± 1.3	3969 ± 117
Zona arbolada											
ZB 0-2	11.9 ± 0.2	0.87 ± 0.01	0.99	15.1 ± 0.1	148 ± 0	169.2 ± 24	2379 ± 334	1.07 ± 0.01	0.99	34.4 ± 0.6	484 ± 9
ZB 2-10	5.1 ± 0.3	0.89 ± 0.03	1.00	6.2 ± 0.0	162 ± 1	145.7 ± 11	2783 ± 203			44.9 ± 2.4	857 ± 46
ZB 10-30	ND	ND	ND	2.3 ± 0.0*	126 ± 4	97.2 ± 21.3	5336 ± 1171			43.7 ± 0.4	2401 ± 22
ZB 30-60	ND	ND	ND	1.2 ± 0.1*	26 ± 15	71.3 ± 0.2	7697.7 ± 17			47.9 ± 2	5167 ± 179

* Valores calculados a partir de las cinéticas a 24 horas
 ND No determinado

Las isothermas de sorción del isoproturon no son lineales y los valores estimados de K_d varían según la concentración del isoproturon. Los coeficientes de K_d han sido, por tanto, calculados para un mismo valor de concentración de isoproturon en equilibrio: $150\ \mu\text{g}\ \text{l}^{-1}$ (Tabla 2). Este valor se encuentra dentro del rango de las concentraciones del isoproturon detectadas en las escorrentías de La Jaillière (Patty, 1997). Los valores de K_d obtenidos son del mismo orden de magnitud que los de K_f calculados. El análisis de los resultados fue por consiguiente realizado a partir de los diferentes valores de K_d .

Isopropilanilina

En las isothermas de sorción de la isopropilanilina presentadas en la Figura 2 se observa una capacidad de sorción más fuerte de los suelos con hierbas que en los suelos arbolados y de cultivo. Para esta molécula, la relación entre las capacidades de retención de los diferentes horizontes de suelos arbolados y con hierbas con sus respectivos contenidos de materia orgánica arbolados es menos clara que para el isoproturon.

Los valores de n no son significativamente diferentes y varían entre 1,07 y 0,94 con un promedio de 1,01. De acuerdo con la clasificación propuesta por Gilles *et al.* (1960) las isothermas obtenidas en el rango de concentraciones de isopropilanilina utilizado son del tipo C. La sorción es, por consiguiente, lineal, y los valores de K_d estimados varían según la concentración de la isopropilanilina (Tabla 2). Más allá de una adsorción en tanto que un fenómeno de superficie, esta linealidad muestra la importancia de las interacciones de naturaleza no específica (enlaces de hidrógeno e hidrófobos) y subraya el papel de la materia orgánica en los fenómenos de partición con la fase acuosa (Boyd *et al.*, 1989).

Variaciones de los coeficientes K_d y K_{oc} con la profundidad de los horizontes de los suelos

Coefficiente K_d

Para las tres moléculas, la comparación de los valores de K_d muestra capacidades de retención de los suelos con hierbas y arbolados superiores a la de los suelos de cultivo (Tabla 2). La sorción del isoproturon y la diflufenicanil es más fuerte en el horizonte superficial de la zona arbolada, donde el contenido de carbono es más importante. En el caso del isopropilanilina, el K_d más elevado es determinado en el horizonte superficial de la barrera de hierba. Estas

diferencias de conducta pueden estar relacionadas tanto con los diferentes contenidos de materia orgánica como con la naturaleza diversa de las materias orgánicas según el tipo de ocupación del suelo.

Los perfiles de K_d del isoproturon y la diflufenicanil presentan ciertas similitudes. Los valores de K_d de las dos moléculas disminuyen con la profundidad de la misma manera que el volumen de carbono orgánico de los perfiles (Tabla 2). El comportamiento es diferente para la isopropilanilina, ya que en los suelos arbolados los valores de K_d de los horizontes profundos son más elevados que los de la capa superficial (ZB 0-2 cm).

Los valores de K_d del isoproturon y de la diflufenicanil observados en los horizontes superficiales muestran que la capacidad de sorción de la zona arbolada es de dos a cuatro veces mayor que la de la barrera de hierba y de la parcela de cultivo. Para estos horizontes superficiales la isopropilanilina presenta una conducta similar, pero esta relación entre la capacidad de sorción y el contenido de materia orgánica es menos clara.

Por otra parte, se constata una relación entre los valores de K_d y el contenido de carbono orgánico de los diferentes suelos y horizontes (Figura 3). Una relación similar entre el K_d y el contenido de carbono ha sido ya demostrada para el isoproturon (Coquet y Barriuso, 2002), para la diflufenicanil (Haynes y Kirkwood, 1992), y para la anilina (Paya-Pérez y Pelusio, 1992).

Coefficiente K_{oc}

A fin de describir mejor la relación entre la sorción y el contenido de materia orgánica de los suelos, se calcularon los coeficientes K_{oc} de acuerdo con la ecuación descrita anteriormente. Este coeficiente da cuenta de la afinidad de una molécula por la materia orgánica de un suelo. En una primera aproximación, entre más grande sea el valor de K_{oc} , más importante es la afinidad entre el herbicida y la materia orgánica del suelo (Tabla 2).

Los valores de K_{oc} obtenidos para las tres ocupaciones de suelo muestran diversos grados de afinidad de las moléculas por la materia orgánica de los suelos. Para los horizontes superficiales, las tres moléculas tienen una afinidad superior por la materia orgánica humificada de la parcela de cultivo ($K_{oc} = 144\ \text{kg}\ \text{L}^{-1}$ isoproturon, $6,315\ \text{kg}\ \text{L}^{-1}$ para la diflufenicanil y $3,230\ \text{kg}\ \text{L}^{-1}$ para la isopropilanilina). En los suelos de la barrera de hierba y de la zona arbolada, las tres moléculas presentan valores de K_{oc} más elevados para los

horizontes más profundos que tienen los contenidos de materias orgánicas más pequeños (Tabla 2). Esto también podría indicar un incremento de la influencia de las partículas minerales como las arcillas en la sorción, junto a la reducción de las materias orgánicas (Clausen y Fabricius, 2001).

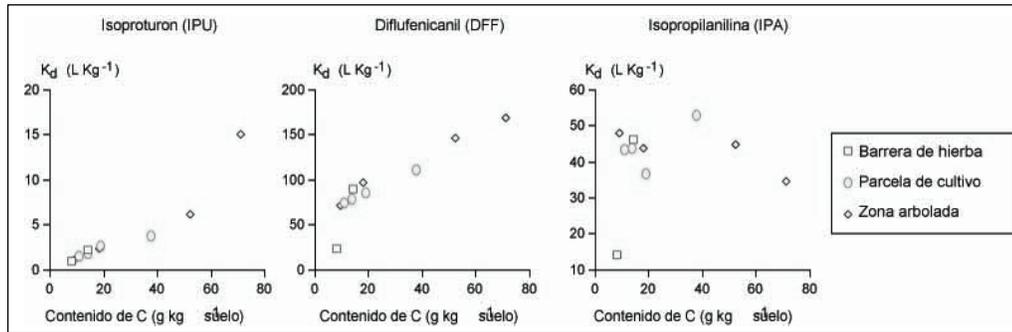


Figura 3. Relación entre los coeficientes de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina y el volumen de carbono orgánico del suelo

En el caso del isoproturon, Kumar *et al.* (1987) estudiaron su adsorción en arcillas homioónicas –ricas en iones Cu^{2+} , Ca^{2+} y K^{+} –. Los mecanismos implicados en la sorción del isoproturon son la formación de enlaces de hidrógeno y reacciones de protonación de los iones Cu^{2+} , Ca^{2+} y K^{+} en la superficie de las arcillas. Una cantidad no despreciable de isoproturon es además adsorbida en las arcillas mediante las fuerzas de atracción de Van der Waals. Pantani *et al.* (1997) han mostrado también la participación de enlaces de hidrógeno en la sorción del isoproturon en arcillas homioónicas –ricas en iones Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^{+} y hexadeciltrimetilamónio (HDTMA)–. Según el origen de las materias orgánicas, la presencia de algunos compuestos contribuye a aumentar la retención, mientras que otros traen consigo, por lo contrario, una reducción de la retención (Barriuso *et al.*, 1998). Así, para la diflufenicanil y la isopropilanilina la comparación de los valores de K_{oc} de los horizontes de suelo 0-2 cm que contienen las capas superiores muestran que las capacidades de retención de las materias orgánicas de la barrera de hierbas son mucho más elevadas que las originarias de los suelos boscosos.

En la barrera de hierbas y la zona arbolada el valor de K_{oc} aumenta con la profundidad de suelo, lo cual indica una participación más importante de la fracción mineral en la sorción en los horizontes más profundos (Bishop *et al.*, 1990). Para el isoproturon, al contrario, los K_{oc} de los horizontes 0-2 y 2-10 cm de la zona arbolada son ligeramente más elevados que los K_{oc} de los horizontes subyacentes. Este comportamiento diferente puede reflejar una afinidad más fuerte del isoproturon por la materia orgánica de los primeros centímetros de los suelos arbolados, ricos en restos vegetales poco humificados (Benoit *et al.*, 1999).

Caracterización de la desorción

La caracterización de la desorción permite valorar el grado de la reversibilidad de la retención y la movilidad potencial del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina, inmediatamente después de su sorción en el suelo.

La Figura 4 presenta las isotermas de desorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina obtenidas para los suelos de la parcela de cultivo, la barrera de hierba y la zona arbolada.

La comparación de estas isotermas con las de sorción permite mostrar para las tres moléculas la histéresis de la sorción y el carácter irreversible de la retención para la diflufenicanil y la isopropilanilina.

Para comparar los resultados de la desorción de las diferentes muestras de suelo, expresamos la cantidad de molécula no desorbible después de cinco desorciones en porcentaje de ^{14}C de la molécula inicialmente absorbida (Figura 5).

Los valores del porcentaje no desorbido después de cinco desorciones son sistemáticamente más elevados para la diflufenicanil y la isopropilanilina que para el isoproturon. Para la diflufenicanil el carácter más irreversible es observado en el horizonte BE 0-2 cm, con más con de 95% de diflufenicanil irreversiblemente absorbida, mientras que en el mismo horizonte solamente 20% del isoproturon es estimado como no desorbible. Estas diferencias de conducta en el proceso de desorción confirman la existencia de mecanismos de retención muy diferentes entre estas dos moléculas.

La desorción del isoproturon es menor en los niveles superficiales de los dispositivos con hierbas y arbolados que en el horizonte de trabajo de las parcelas de cultivo. Tanto para los suelos con hierbas como para los suelos arbolados aparece también una reducción de la proporción del isoproturon no desorbible con la profundidad. En los horizontes más profundos, donde la influencia de la vegetación de hierbas en la contribución de materia orgánica tiende a ser menos importante, la retención del isoproturon es menor. Nuestros resultados de la cantidad no desorbible muestran que la disponibilidad (y la movilidad potencial) de este herbicida es más elevada en los horizontes profundos que en los superficiales.

Conclusiones

Los resultados muestran que la diflufenicanil y la isopropilanilina son más retenidas que el isoproturon en los tres suelos. Los valores de K_d de las tres moléculas son más elevados en los suelos con hierbas y arbolados que en la parcela de cultivo. Esta diferencia es observada sobre todo en los horizontes superficiales, y puede deberse a la diferencia del contenido de materia orgánica.

En los dispositivos con hierbas y de bosque la retención del isoproturon y de la diflufenicanil es especialmente importante en los horizontes superficiales, y disminuye con la profundidad. Un factor esencial del aumento de la retención en los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y de bosque es la presencia de materias orgánicas aun poco descompuestas, las cuales presentan elevadas capacidades de sorción de pesticidas (Benoit *et al.*, 1999). En ese sentido, estos resultados se unen a trabajos anteriores que evocan los efectos de la vegetación muerta o viva en la retención de los agroquímicos presentes en las escorrentías (Baker *et al.*, 1995). Para las zonas arboladas, las camas de hojas localizadas en la superficie del suelo aumentan la capacidad de retención de una manera muy significativa.

La comparación entre los diferentes horizontes de los suelos con hierbas y de bosque muestra una reducción importante de las capacidades de retención con la profundidad. Así, más allá de los 30 cm de profundidad, las diferencias entre los suelos de cultivo y los

suelos con hierbas no son significativas, la retención es inclusive menos importante en los horizontes 30-60 cm de los suelos de los dispositivos amortiguadores. A esta profundidad, la influencia de la vegetación en la contribución de materias orgánicas no es importante. El carácter irreversible de la retención estimado de acuerdo con las propiedades de desorción disminuye con la profundidad, al igual que las capacidades de retención. Estos resultados indican que el isoproturon es potencialmente móvil. Dicha movilidad es más grande en los horizontes 30-60 de los dispositivos con hierbas y arbolados que en los horizontes superficiales.

Las tres moléculas exhiben valores de K_{oc} más grandes en el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo que en los de la barrera de hierba y la zona arbolada. Estas diferencias de K_{oc} indican una influencia de la composición de las materias orgánicas de los diferentes horizontes de los suelos en los procesos de retención. En los suelos con hierbas y de bosque las tres moléculas presentan valores de K_{oc} más elevados en los horizontes más profundos con débiles volúmenes en materias orgánicas. Esto podría indicar una afinidad de las moléculas por la materia orgánica más evolucionada de estos horizontes, o una contribución más importante en la sorción

de los constituyentes minerales, como las arcillas. Tales resultados confirman el papel de las materias orgánicas del suelo en la retención de las tres moléculas estudiadas. Esta influencia es debida a las modificaciones de los contenidos de carbono y también a los cambios de la naturaleza de esas materias orgánicas: abundancia de residuos vegetales poco descompuestos en los horizontes superficiales de los suelos con hierba y arbolados y materias orgánicas poco humificadas en los suelos de cultivo, que presentan accesibilidad diversa debido a las diferencias de estructura.

La contribución de las materias orgánicas de materias originadas por la instalación de los dispositivos con hierbas y arbolados modifica los mecanismos de retención y de desorción de las tres moléculas. Los resultados de la desorción muestran que el isoproturon retenido en los diferentes

horizontes de los suelos con hierbas y arbolados es más disponible y por consiguiente potencialmente más móvil que la diflufenicanil y la isopropililina particularmente en los horizontes más profundos. La movilidad de la diflufenicanil y la isopropililina en estos horizontes poco orgánicos continua siendo muy limitada, debido a su muy débil solubilidad en el agua. La formación posible de la isopropililina durante la degradación del isoproturon trae consigo un cambio radical de comportamiento.

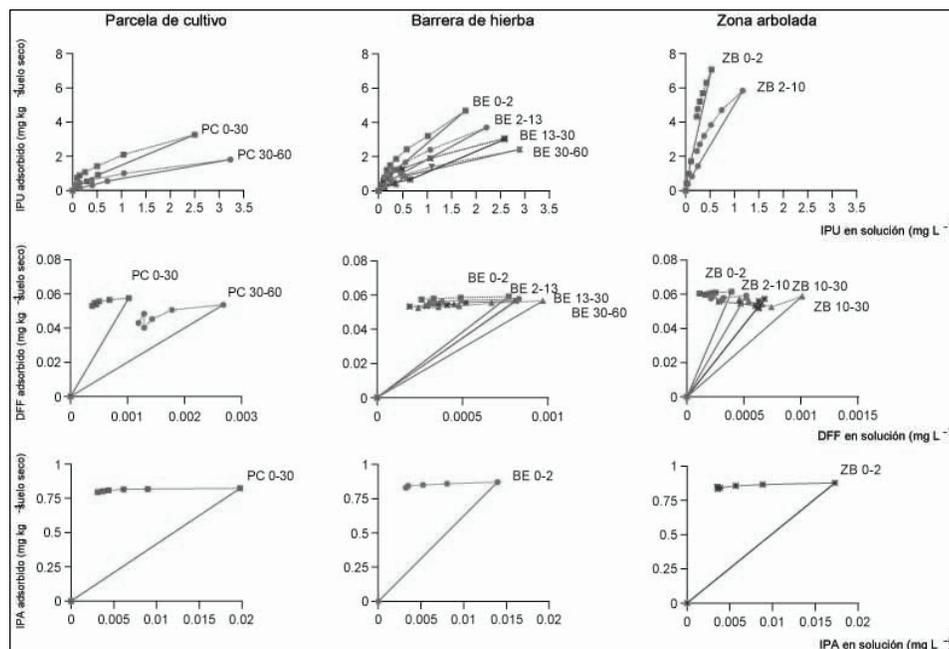


Figura 4. Isotermas de sorción y de desorción del isoproturon (IPU), la diflufenicanil (DFF) y la isopropililina (IPA) en los diferentes horizontes de los suelos de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB).

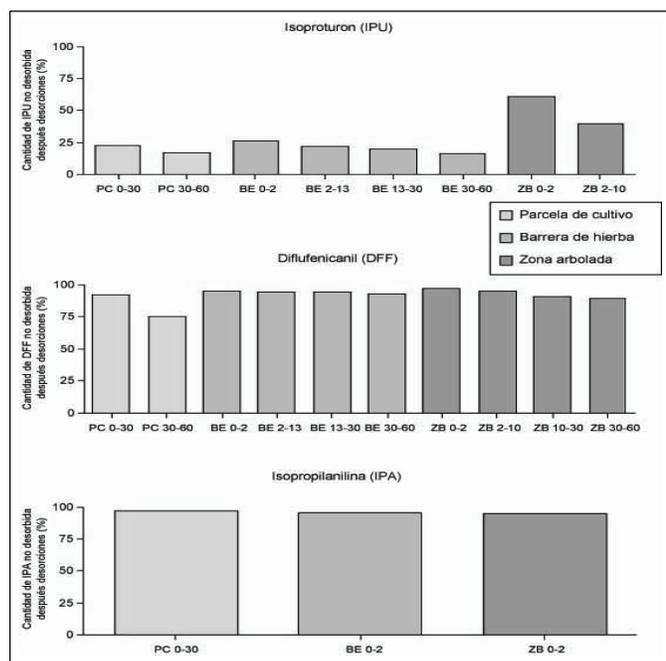


Figura 5. Cantidades de isoproturon (IPU), de diflufenicanil (DFF) y de isopropililina (IPA) no desorbida después de cinco desorciones sucesivas con agua en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB).

Agradecimientos

Este estudio se realizó dentro del marco de cooperación ECOS-NORD (Acción M01A03) entre la *Unité Mixte de Recherche INRA-INA-PC, "Environnement et Grandes Cultures"*, y el Centro de Investigación en Biotecnología (CIEB) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Los autores agradecen al Comité ECOS por su apoyo financiero.

Bibliografía

- AFNOR., *Qualité des sols. Analyse granulométrique par sédimentation., Méthode de la pipette. Norme expérimentale (X 31-107 Juillet 1983).* Vol. 2, 1999, pp. 57-71.
- Baker, J. L., Mickelson, S. K., Hatfield, J. L., Fawcett, R. S., Hoffman, D. W., Franti, T. G., Peter, C. J., Tierney, D. P., *Reducing herbicide runoff: role of best management practices.*, British Crop Prot. Conf. - Weeds - BCPC Publications, Farnham, 1995, pp. 479-487.

- Barriuso, E., Benoit, P., Houot, S., Charnay, M. P., Matière organique des sols et micropolluants organiques., La matière organique dans les milieux naturels. Actes des neuvièmes journées du Diplôme d'Études Approfondies Sciences et techniques de l'environnement. Université Paris Val de Marne - Ecole Nationale des Ponts et Chaussées -ENGREF. Mai 14-15 1998, Paris.
- Beck, A. J., Lam, V., Henderson, D. E., Beven, K. J., Harris, G. L., Howse, K. R., Johnston, A. E., Jones, K. C., Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core., *J. Contam. Hydrol.* Vol 19, 1995, pp. 237-260.
- Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, Ph., Réal, B., Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip., *J. Environ. Qual.*, Vol. 28, 1999, pp. 121-129.
- Bishop, J. D., Knezovich, J. P., Harrison, L. F., Behavior of phenol and aniline on selected sorbents and energy-related solid wastes., *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 49, 1990, pp. 93-106.
- Bollag, J., Blattmann, P., Laanio, T., Adsorption and transformation of four substituted anilines., *Soil. Am. Soc. Chem.* Vol. 78, 1978, pp. 1426-1302.
- Boyd, S. A.; Mikesell, M. D., Lee, J. F., Chlorophenols in soils., In S.A. Whney and K. Brown. Reactions and movement of organic chemicals in soils. Wisconsin USA: SSSA Special Publication N° 22, 1989.
- Calvet, R., Adsorption of organic chemicals in soils., *Environ. Health Perspec.*, Vol. 38, 1989, pp. 145-177.
- Calvet, R., Adsorption-desorption phenomena. In: Interactions between herbicides and soil., Edited by R. J., Hance, London : Academic Press, 1981, pp. 1-29.
- Chassin, P. y Calvet, R., Rétention des molécules herbicides dans les sols., Réflexions sur le rôle des matières organiques. In INRA Publ., Comportements et effets secondaires des pesticides dans les sols, Vol. 31 des Colloques de l'INRA, 1985, pp. 125-133.
- Chiou, C. T., Kille, D. E., Effects of polar and non polar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter., *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, 1994, pp. 1139-1144.
- Clausen, L., Fabricius, I., Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides., *J. Environ. Qual.*, Vol. 30, 2001, pp. 858-869.
- Coquet, Y., y Barriuso, E., Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of small agricultural catchment., *Agronomie*, Vol. 22, 2002, pp. 389-398.
- Conte, E. Morali, G., Galli, M., Imbroglini, L. Ch., Long-term degradation and potential plant uptake of diflufenican under field conditions., *J. Agric. Food Chem.* Vol. 46, 1998, pp. 4766-4770.
- Dao, T. H., Lavy, T. L., A kinetic study of adsorption and degradation of aniline benzoic acid, phenol, and diuron in soil suspensions., *Soil Sci.*, Vol. 143, 1987, pp. 66-72.
- Hasset, J. J., Banwart, W. L., Griffin, R. A., Correlation of compound properties with sorption characteristics of non polar compounds by soils and sediments : concepts and limitations., In: Environment and soil wastes. Francis C. W., and Auerbach S. I., Eds., Butterworth, Boston, 1983, pp. 161-178.
- Haynes, C., Kirkwood, R., Studies on the mode of action of diflufenican in selected crop and weed species: basis of selectivity of pre- and early postemergence applications., *Pestic. Sci.* Vol. 35, 1992, pp. 161-165.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isothermes, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface of solids., *J. Chem. Soc.*, Vol. 3, 1960, pp. 3973-3993.
- Guggenberger, G., Zech, W., Soil organic matter composition under primary forest, pasture, and secondary forest succession, region Huetar Norte, Costa Rica., *Forest Ecol. Manag.*, Vol. 124, 1999, pp. 93-104.
- Hamaker, J. W. Thompson, J. M., Organic Chemicals in the Soil Environment., Vol. 1, 1972. C.A.J. Goring and J.W. Hamaker (ed). Marcel Dekker, NY, pp. 49-143.
- Hasset, J. J., Banwart, W. L., Griffin, R. A., Correlation of compound properties with sorption characteristics of non polar compounds by soils and sediments : concepts and limitations. In: Environment and soil wastes., Francis C. W., et Auerbach S. I., Eds., Butterworth, Boston. 1983, pp. 161-178.
- Haynes, C., Kirkwood, R., Studies on the mode of action of diflufenican in selected crop and weed species: basis of selectivity of pre- and early postemergence applications., *Pestic. Sci.* Vol. 35, 1992, pp. 161-165.
- Hsu, T-S., Bartha, R., Interaction of the pesticide-derived chloroaniline residues with soil organic matter., *Soil Sci.*, Vol. 116, 1974, pp. 444-452.
- Kumar, Y., Ghosh, D., Agnihotri, A. K., Adsorption of isoproturon on homoionic clays., *J. Indian Soc., Soil Sci.*, Vol. 35, 1987, pp. 394-399.
- Lehr, S., Scheunert, I., Besse, F., Mineralization of free and cell-wall-bound isoproturon in soil in relation to soil microbial parameters., *Soil Biol. Biochem.*, Vol. 28, 1996, pp. 1-8.
- Madsen, L., Lindhardt, B., Rosenberg, P., Clausen, L., Fabricius, I., Pesticides sorption by low organic sediments: a screening for seven herbicides., *J. Environ. Qual.*, Vol. 29, 2000, pp. 1488-1500.
- Nemeth-Konda, L., Füleky, G., Morovjan, Gy., Cookan, P., Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil., *Chemosphere*, Vol. 48, 2002, pp. 542-552.
- Pantani, O. L., Dousset, S., Schiavon, M., Fusi, P., Adsorption of isoproturon on homoionic clays., *Chemosphere*, Vol. 35, 1997, pp. 2619-2626.
- Patty, L., Réal, B., Gril, J., The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water., *Pestic. Sci.* Vol. 49, 1997, pp. 243-251.
- Patty, L., Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées., Thèse de Doctorat de l'Université Joseph-Fourier Grenoble, 1997.
- Paya-Pérez, A. B., Pelusio, F., Sorption of 3,4,5-trichloroaniline in a soil profile., *The Sci. of the Total Environ.*, Vol. 123/124, 1992, pp. 519-529.
- Pedersen, H. J., Kusdsk, P., Helweg, A., Adsorption and ED50 values of five soil-applied herbicides., *Pestic. Sci.*, Vol. 44, 1995, pp. 131-136.

- Pesticide Manual., Incorporating the Agrochemicals Handbook., Crop Protection Publication, British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry, 13th ed., London, 2003.
- Réal, B., Patty, L., Masson, E., Bandes enherbées: Un frein au ruissellement des produits phytosanitaires. Perspectives Agricoles., Vol. 221, 1997, pp. 40-43.
- Scheunert, I., Reuter, S., Formation and release of residues of the ¹⁴C-labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in model polymers and soil., Environ. Pollutio., Vol. 108, 2000, pp. 61-68.
- Sharma, S. D., Kirkwood, R. C., Whateley, T. L., Effect of non-ionic nopolphenol surfactants on surface physicochemical properties, uptake and distribution of asulam and diflufenican., Weed Research, Vol. 36, 1996, pp. 227-239.
- Sorensen, S. R., Bending, G. D., Jacobsen, C. S., Walker, A., Amand, J., Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicide in and below agricultural fields., FEMS Microbiology Ecol., Vol. 45, 2003, pp 1-11.
- Souiller, C., Coquet, Y., Pot, V., Benoit, P., Réal, B., Margoum, C., Laillet, B., Labat, C., Vachier, P., Dutertre, A., Dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé: mise en évidence des processus mis en jeu par simulation de ruissellement et infiltrométrie (Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Partie 1). Étude et Gestion des Sols., Vol. 9, 2002, pp. 269-285.
- Stolpe, N. B., McCallister, D. L., Shea, P. J., Lewis, D. T., Dam, R., Mobility of aniline, benzoic acid, and toluene in four soils., Environ. Pollut., Vol. 81, 1993, 287-295.
- Thorn, K. A., Pettigrew, P. J., Goldenberg, W. S., Covalent binding of aniline to humic substances .2. N-15 NMR studies of nucleophilic addition reactions., Environ. Sci. Technol., Vol. 30, 1996, pp. 2764-2775.
- Ussiri, D. A. N., Johnson, C. E., Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods., Geoderma, Vol. 111, 2003, pp. 123-149.
- Vidon, Ph., Rôle des matières organiques des sols des bandes enherbées dans la rétention et la dégradation des pesticides: cas de l'isoproturon., DEA Fonctionnement physique, chimique et biologique de la biosphère continentale. 1998. INA P-G, Paris VI et ENS.
- Walker, A., Jurado-Exposito, M., Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil: solutions ratios., Weed Research, Vol. 38, 1998, pp. 229-238.
- Weber, E. J., Colon, D., Baughman, G. L., Sediment-associated reactions of aromatics amines. 1. Elucidation of sorption mechanisms., Environ. Sci. Technol., 35, 2001, pp. 2470-2475.
- Wershaw, R. L., A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems., J. Environ. Hydrol., Vol. 1, 1986, pp. 29-45.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J., E., Johnson, A. C., Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays., Eur. J. Soil Sci., Vol. 47, 1996, pp. 265-272.
- Zech, W., Senesi, N., Guggenberger, G., Kaiser, K., Lehmann, J., Miano, T. M., Miltner, A., Schroth, G., Factor controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics., Geoderma, Vol. 79, 1997, pp. 117-161.