

Sorption of pesticides in soil from grassed and forested buffer zones: the role of organic matter

Ismael Madrigal - Monarrez

▶ **To cite this version:**

Ismael Madrigal - Monarrez. Sorption of pesticides in soil from grassed and forested buffer zones: the role of organic matter. Sciences of the Universe [physics]. INAPG (AgroParisTech), 2004. English. NNT : 2004INAP0016 . pastel-00001214

HAL Id: pastel-00001214
https://pastel.hal.science/pastel-00001214

Submitted on 27 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INA P-G

INRA
Institut National de la Recherche Agronomique

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

T E S I S

Presentada para obtener el titulo de Doctor del
Institut Agronomique Paris-Grignon

Por

Ismael MADRIGAL-MONARREZ

RETENCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS DE DISPOSITIVOS AMORTIGUADORES: BARRERAS DE HIERBA Y ZONAS ARBOLADAS: PAPEL DE LAS MATERIAS ORGÁNICAS

El 17 junio de 2004 frente al jurado compuesto por:

R. CALVET, Profesor, I.N.A. –P.G.	Presidente
F. ANDREUX, Profesor, Université de Dijon	Relator
M. TREJO, Directora de Investigación, U.A.E.M.	Relator
C. CHENU, Profesora, I.N.A. –P.G.	Examinadora
L. ORTIZ, Profesora, U.A.E.M.	Examinadora
P. BENOIT, Responsable de Investigación, I.N.R.A Grignon	Examinadora

Indice

Introducción general 1

Primera parte
Retención y disponibilidad de plaguicidas influenciadas por el modo de ocupación del suelo: comparación de un suelo de cultivo, un suelo con hierbas y un suelo de bosque

Capítulo 1
Caracterización de la retención de plaguicidas en suelos a partir de datos de sorción y desorción 13
Introducción 13
1.1 Descripción y características de los suelos y los plaguicidas estudiados 19
1.1.1 El sitio experimental 19
1.1.2 Las zonas amortiguadoras 19
1.1.3 Los suelos 20
1.1.3.1 Selección, tipo de muestreo y conservación de las muestras de suelo 20
1.1.3.2 Características de los suelos 22
1.1.4 Plaguicidas y metabolitos estudiados 24
1.1.5 Características de las moléculas 24
1.1.5.1 Isoproturón 24
1.1.5.2 Diflufenicanil 25
1.1.5.3 Isopropilanilina 26
1.2 Caracterización de los fenómenos de sorción y desorción de los plaguicidas 27
1.2.1 Material y métodos 27
1.2.1.1 Cinéticas de sorción 27
1.2.1.2 Isotermas de sorción 28
1.2.1.3 isotermas de desorción 29
1.2.1.4 Métodos de análisis 29
1.2.2 Resultados y discusión 30
1.2.2.1 Cinéticas de sorción 30
1.2.2.2 Isotermas de sorción 31
1.2.2.3 Variaciones de los coeficientes K_d y K_{oc} en función de la profundidad de los horizontes de suelo 35
1.2.2.4 Caracterización del desorción 40
1.3 Conclusiones 45

Capítulo 2
Evolución de la retención en función del tiempo de residencia en el suelo: acoplamiento retención-degradación 49
Introducción 49
2.1 Material y métodos 54
2.1.1 Incubación 54
2.1.2 Extracciones 54
2.1.3 Métodos de análisis 55
2.1.3.1 Análisis del CO_2 total 55
2.1.3.2 Medida de la radioactividad 55
2.1.3.3 Análisis cromatografico 56
2.2 Resultados y discusión 57
2.2.1 Caracterización de la actividad microbiana global 57
2.2.2 Mineralización del isoproturón 58
2.2.3 Degradación del 14C-isoproturón e identificación de sus principales metabolitos 60
2.2.4 Disponibilidad del isoproturón y cinéticas de retención a plazo medio 63
2.2.5 Cinéticas de formación de residuos no extractables – estabilización de residuos 66
2.3 Conclusiones 69

Segunda parte
Retención de los plaguicidas en las diferentes fracciones granulométricas de suelo bajo tres ocupaciones: comparación de un suelo de cultivo, con hierbas y boscoso

Capítulo 3
Separación de las materias orgánicas con la ayuda de técnicas de fraccionamiento granulométrico 73
Introducción 73
3.1 Material y métodos 78
3.1.1 Pruebas preliminares: comparación de dos métodos de fraccionamiento 78
3.1.2 Características de los suelos utilizados en las pruebas preliminares 79
3.1.3 Protocolo de fraccionamiento utilizado en las pruebas preliminares 79
3.1.4 Determinación de la distribución granulométrica de suelo con la ayuda de las técnicas láser 81
3.1.4.1 Principio e interés del uso de la granulometría láser en este estudio 81
3.1.4.2 Suelos y fracciones utilizadas en la granulometría láser 82
3.1.5 Métodos de análisis 82
3.2 Resultados y discusión 84
3.2.1 Selección del protocolo de fraccionamiento 84

3.2.2 Distribución granulométrica de los diferentes suelos 87
3.2.2.1 Método físico de fraccionamiento 87
3.2.2.2 Método óptico por granulometría láser 89
3.2.2.3 Caracterización de las fracciones granumétricas de suelo 91
3.2.3 Contenido de carbono y nitrógeno de las diferentes fracciones de suelo 92
3.2.4 Distribución del carbono orgánico en las diferentes fracciones de suelo 95
3.3 Conclusiones 97

Capítulo 4
Composición química y propiedades fisicoquímicas de las materias orgánicas 99
Introducción 99
4.1 Material y métodos 104
4.1.1 Materias orgánicas caracterizadas 104
4.1.2 Observaciones en el microscopio electrónico de barrido 105
4.1.3 Estimación del grado de humectación mediante la medida del ángulo de contacto 105
4.1.4 Espectroscopía Infrarroja a Transformación de Fourier (IR-TF) 107
4.1.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del ^{13}C en estado sólido 108
4.2 Resultados y discusión 110
4.2.1 Observacion de las MOP con ayuda de la microscopía electrónica de barrido 110
4.2.2 Grado de humectación 110
4.2.3 Análisis de los grupos funcionales de las MOP 115
4.2.3.1 Espectroscopia IR-TF 115
4.2.3.2 Espectroscopia RMN ^{13}C 121
4.2.4 Comparación de los resultados de espectroscopía RMN ^{13}C y IR-TF 124
4.2.5 Relación entre el carácter hidrófobo/hidrófilo de las MOP y sus composiciones químicas 125
4.3 Conclusiones 128

Capítulo 5
Propiedades de sorción y desorción de plaguicidas en las diferentes fracciones granulométricas de suelo 131
Introducción 131
5.1 Material y métodos 136
5.1.1 Fracciones granulométricas de suelo 136
5.1.2 Cinética de sorción 136
5.1.3 Isotermas de sorción y evaluación del coeficiente K_d 137
5.1.4 Isotermas de desorción 137
5.1.5 Métodos de análisis 138
5.2 Resultados y discusión 139
5.2.1 Cinéticas de sorción 139
5.2.2 Isotermas de sorción 140
5.2.3 Capacidades de retención K_d de las deferentes fracciones 141
5.2.4 Capacidades de retención K_{oc} de las deferentes fracciones 141
5.2.4.1 Capacidades de retención K_{oc} de las MOP > 50 µm 144
5.2.4.2 Capacidades de retención K_{oc} de las fracciones organo-minerales < 50 µm 149
5.2.5 Desorción a partir de las diferentes fracciones organo-minerales 151

5.2.6 Capacidades de retención, composición química y propiedades físicas de las MOP 157
5.2.7 Participación de las diferentes fracciones en la retención 163
5.3. Conclusiones 167

Conclusiones y perspectivas 171
Referencias bibliográficas 181
Lista de figuras 219
Lista de tablas 225
Anexos

Introducción general

INTRODUCCIÓN GENERAL

Francia es el primer país consumidor de agroquímicos en el mercado europeo, y el tercero en el mercado mundial, detrás de los Estados Unidos y Japón (EU, 1999; 2003). Más de 500 materias activas diferentes se comercializan en el mercado en aproximadamente 7500 especialidades comerciales (Schiavon et al., 1995; SRPV, 2003) y más de 100 000 toneladas de agroquímicos se utilizan por año (Coste, 1990; Larguier y Michon, 1994; UIPP, 1999). La consecuencia de la utilización masiva de agroquímicos se refleja en los datos que revelan la presencia de pesticidas en los aguas mismos que confirman una contaminación preocupante de las aguas superficiales y subterráneas destinas al consumo humano (Lundbergh *et* ., 1994; Schiavon et al., 1995; Detoc, 2001; Ifen, 2002). Desde hace varios años, los agroquímicos utilizados en la agricultura son asociados a la degradación del medio ambiente debido a la contaminación de los cuerpos de agua por plaguicidas (Patty, 1997; Louchart, 1999; Bounet al al., 2002).

Se pueden distinguir dos tipos de contaminación de aguas por agroquímicos: la contaminación puntual y la contaminación difusa. La contaminación puntual es lo más a menudo el resultado de los errores, el descuido o las dificultades de manipulación de los productos y el material antes y después del tratamiento. O bien, de un conocimiento insuficiente del manejo de los embalajes. Algunas prácticas repetidas pueden ser también el origen de las contaminaciones puntuales crónicas, es el caso por ejemplo del desbordamiento de los recipientes durante la preparación de las mezclas o del enjuague del material de pulverización cerca de un pozo o una fosa o de una superficie mas o menos impermeable como los canales de las granjas (Carluer, 1998; Gouy y Gril, 2003).

La contaminación difusa proviene de la incorporación de los productos aplicados en las parcelas de cultivo a las aguas superficiales o subterráneas. Este tipo de contaminación generalmente crónica, se manifiesta después de eventos lluviosos

que generan en los suelos agrícolas procesos de infiltración, escorrentías y erosión, responsables del transporte de los agroquímicos hacia los cuerpos de agua. El riesgo de transporte depende fuertemente de las características del medio ambiente, del contexto edafológico –climático, de las condiciones hidrológicas, del contexto cultural y de las propiedades del producto activo (Gouy y Gril, 2003). Los agroquímicos son transportados en la fase sólida y en la fase soluble de las escorrentías. La fase de transporte privilegiada de estos productos es determinada por su distribución entre las dos fases, de acuerdo con su solubilidad y su capacidad de adsorción en las partículas de suelos (Fawcett, 1994; Neumann et al., 2002). Por ejemplo, los herbicidas solubles en el agua como el isoproturon, el diuron y la simazina se transportan preferentemente en la fase soluble de las escorrentías mientras que los compuestos poco solubles como la diflufénicanil, lo hacen en la fase sólida (Patty, 1997; Louchart et al., 2001).

Generalmente, las cantidades anuales de agroquímicos transportados a las aguas superficiales son inferiores al 5 % del total aplicado, en el caso de las parcelas de cultivo con cuestas pronunciadas y en donde las precipitaciones son abundantes los primeros meses posteriores a la aplicación de los productos. Estas cantidades son menores del 2 % para las otras situaciones (Wauchope, 1978; Leonard 1990; Schiavon et al., 1995; Real, 1998). A pesar del transporte anual de agroquímicos hacia los medios acuáticos relativamente pequeño, los resultados de las supervisiones de los ríos en Francia, en Europa y en los Estados Unidos muestran que las concentraciones de agroquímicos son a menudo superiores a los limites fijados por la regulación europea[1] (Ongley, 1996; Voltz et al., 1997; Gouy, 2000; Detoc, 2001; Stoate et al., 2001; Carabias et al., 2002; Carabias et al., 2003; Golfinopoulos et al., 2003).

En este contexto, numerosas acciones han sido emprendidas en Francia para prevenir y limitar la contaminación de aguas por agroquímicos. Estas acciones se desarrollan en dos niveles complementarios: acciones a nivel de la parcela y acciones a nivel de las separaciones entre-parcelas a nivel de la cuenca hidrológica. En la escala de la parcela, los medios de prevención consideran la reducción de la utilización pesticidas, a través de practicas que limiten la aparición o el desarrollo de las plagas y que reduzcan la superficie potencial implicada en los

[1] La regulación europea 80/788/CEE fija a 0.1 µg l^{-1} la concentración máxima de producto fitosanitario en el agua destinada al consumo y a 0.5 µg l^{-1} el cumulo de concentraciones de los diferentes productos detectados.

tratamientos químicos. Estas practicas tienen como objetivo el mejoramiento de las practicas de aplicación (material de aplicación, racionamiento de las dosis y de los periodos de aplicación) y de los agroquímicos utilizados (substancias activas, formulaciones). En la escala entre-parcelas, las soluciones propuestas incluyen la instalación cuidadosa de espacios que permitan evitar o retardar las escorrentías de aguas contaminadas con los agroquímicos hacia los cuerpos de agua. La instalación de zonas amortiguadoras forma parte de este tipo de soluciones. Las zonas amortiguadoras son en ocasiones, zonas de transición entre dos medios diferentes que presentan características propias particularmente la presencia de una vegetación especifica que puede aumentar la velocidad de infiltración del agua y la acumulación de materias orgánicas. Las zonas amortiguadoras agrupan las barrera de hierba, las zonas de bosque o zonas arboladas, los humedales, las praderas, y los alineamientos de arboles junto a las parcelas de cultivo (Figure I.1). Las barreras de hierba son hasta hoy en día, los dispositivos más estudiados. Desde hace dos décadas se conoce su capacidad para reducir el contenido de materias en suspensión y de nutrientes en las aguas de las escorrentías (Young et al., 1980; Dillaha et al., 1986; Magette et al., 1989; Parsons et al., 1991; Lowrance et al., 1995; Van Dijk et al., 1996; Lim et al., 1998; Méndez et al., 1999; Cameron et al., 2003). Mas recientemente se ha demostrado que estas zonas amortiguadoras pueden también, contribuir a limitar el transporte de agroquímicos hacia las aguas superficiales (Baker et al., 1995; Webster y Shaw, 1996; Patty et al., 1997; Mersie et al., 1999; Gardner y Branham, 2001; Vellidis et al., 2002; Mersie et al., 2003).

Con la contribución del CEMAGREF (Centro Nacional de Francia de Mecanización Agrícola de la Ingeniería Rural de Aguas y Bosques) y de ARVALIS (Ex-ITCF : Instituto Técnico de Cereales y Forrajes de Francia), se realizaron las primeras pruebas de instalación de dispositivos con hierbas para evaluar su eficiencia contra el transporte de pesticidas y optimizar su instalación en función de las condiciones locales del medio y la ocupación del suelo (Patty et al., 1995; Real et al., 1997). El trabajo más importante fue realizado en el dispositivo experimental de La Jaillière, dentro del marco de una tesis (Patty, 1997) en colaboración entre el CEMAGREF, ARVALIS, Rhône Poulenc Agro, y la DERF (Dirección del Espacio rural y de Bosque de Francia). Posteriormente, otros dispositivos experimentales en condiciones agronómicas, edafológicas y climáticas diferentes se han instalado en diferentes regiones de Francia, en el oeste, en Picardía, en Alsacia (por ARVALIS), en el sur en cultivos de viñas (Por la Cámara de Agricultura del Departamento de Vaucluse) y en el suroeste (por el SRPV Pirinieo).

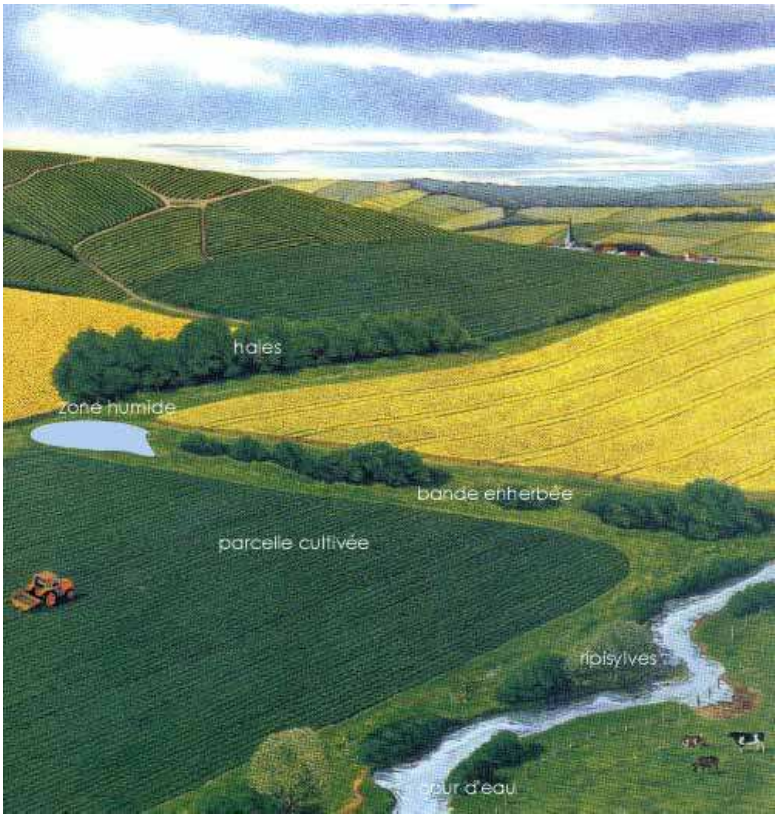


Figura I.1 Ejemplos de las zonas amortiguadoras utilizadas a nivel la cuenca hidrológica para el control y la disminución de la contaminación de agua superficiales por contaminantes de origen agrícola.

Estos dispositivos han sido instalados en la parte inferior de parcelas de cultivo de maíz, maíz-trigo, guisantes-trigo y colza-trigo y han permito comprobar la eficiencia de las zonas de hierba para limitar el transporte de los agroquímicos hacia las aguas superficiales. En diferentes condiciones edafológico-climáticas, los balances de entradas y salidas muestran que más del 70 % de los residuos de agroquímicos transportados en las escorrentías, son retenidos por barreras de hierba de diferentes dimensiones (Patty, 1997; Real et al., 1998). De acuerdo con estos trabajos, la eficiencia de los dispositivos de hierbas es importante tanto para los pesticidas solubles transportados en fase líquida de la escorrentía como para los pesticidas poco solubles, principalmente asociados a las partículas erosionadas.

La figura I.2 presenta los diferentes mécanismos físicos, químicos y biológicos implicados en la disipación de los agroquímicos en el seno de los dispositivos con hierbas. La instalación de una capa de hierbas en el suelo provoca la restauración

progresiva del contenido de materia orgánica de sus horizontes superficiales, con el desarrollo de cantidades importantes de materias orgánicas provenientes de raíces y de restos vegetales en curso de descomposición (Whitehead et al., 1979; Davenport y Thomas, 1988; Jastrow, 1996) con el aumento concomitante de la actividad biológica (Merckx et al., 1985; Lynch y Whips, 1990).

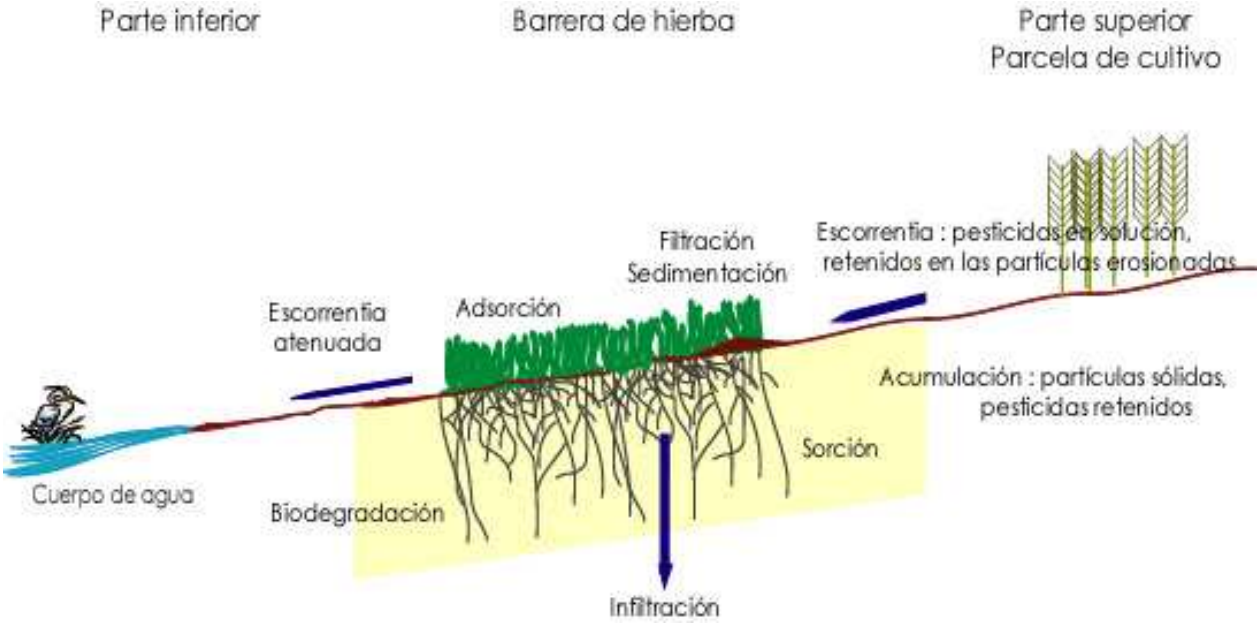


Figura I.2 Mécanismos de acción de un dispositivo con hierbas: caso de los agroquímicos

Una consecuencia directa de la instalación de una cubierta vegetal en el suelo es el aumento de la cohesión entre las partículas minerales y por consiguiente, la aparición de una estructura caracterizada por la presencia de agregados estables. Esto modifica la circulación del agua al nivel de la zona con hierbas con en general, un aumento de la permeabilidad hidráulica de sus capas superficiales en comparación con las de los suelos de las parcelas de cultivo. Estas modificaciones son el origen del modo de acción de los dispositivos con hierbas contra el transporte de los sedimentos erosionados y las sustancias en solución contenidas en las escorrentías.

Cuatro tipos de procesos son propuestos para explicar la disipación de los agroquímicos en un dispositivo con hierbas (Patty, 1997):

- Filtración y sedimentación: la disminución parcial de la escorrentía ocasionado por la fuerte aspereza hidráulica de las hierbas provoca la sedimentación de las partículas sólidas. Las partículas más gruesas son las primeras que son

atrapadas. Las más finas, más cargadas en contaminantes adsorbidos, son retenidas si el dispositivo tiene una dimensión suficiente.

- ⊙ Retención de las substancias en la superficie de hierbas: los horizontes superficiales ricos en materias orgánicas y restos vegetales tienen una facultad importante para fijar las sustancias. Sin embargo, dicha capacidad es difícilmente cuantificable. Para la escorrentía, esta zona de contacto tiene un papel fisicoquímico análogo al de la capa u horizonte de suelo atravesado en el momento de la infiltración.
- ⊙ Infiltración: una parte de la escorrentía se infiltra, debido a que una superficie con hierbas tiene, como una regla, una permeabilidad superior al de un suelo cultivado. Esta infiltración implica a las substancias transportadas bajo la forma de moléculas en la solución. La zona de raíces que se localiza inmediatamente después de la superficie con hierbas es un medio particularmente bien estructurado. Esto favorece la retención y la posterior degradación de las substancias presentes en este nivel. Esto limita así, su transporte hacia las aguas subterráneas.
- ⊙ Degradación: el horizonte superficial del suelo rico en residuos vegetales, raíces y materias orgánicas, constituye un medio muy favorable para la actividad biológica. Estas condiciones permiten la degradación de los residuos de agroquímicos, en ocasiones de manera muy rápida, limitando así los fenómenos de acumulación (Patty, 1997).

En el estado actual del conocimiento, dos de estos procesos parecen tener cuantitativamente, un papel primordial: la infiltración y la retención en la superficie (Barfield et al., 1992 citado Watanabe y Grismer, 2001; Patty, 1997; Mersie et al., 2003). En este sentido, Souiller et al., (2002), utilizando un dispositivo de simulación de escorrentías, mostró que un suelo con hierbas favorece el fenómeno de infiltración. Este incremento de la infiltración esta asociado a la existencia de una macroporosidad de origen biológica, misma que depende del sistema de raíces desarrollado bajo zona de hierbas, así como de la actividad de la macrofauna del suelo (Figura I.3) (Benoit et al., 2003).

Por otra parte, la adsorción de los agroquímicos transportados en la escorrentía en la vegetación y los residuos vegetales en descomposición, en el momento de su paso por la superficie del dispositivo con hierba puede, también, tener un papel no despreciable (Arora et al. 1993; Mickelson et al. 1993; Misra et al. 1994). No obstante, este proceso parece ser muy dependiente de las propiedades

fisicoquímicas de las substancias utilizadas y del estado inicial de la barrera o cubierta de hierbas (Souiller et al., 2002).

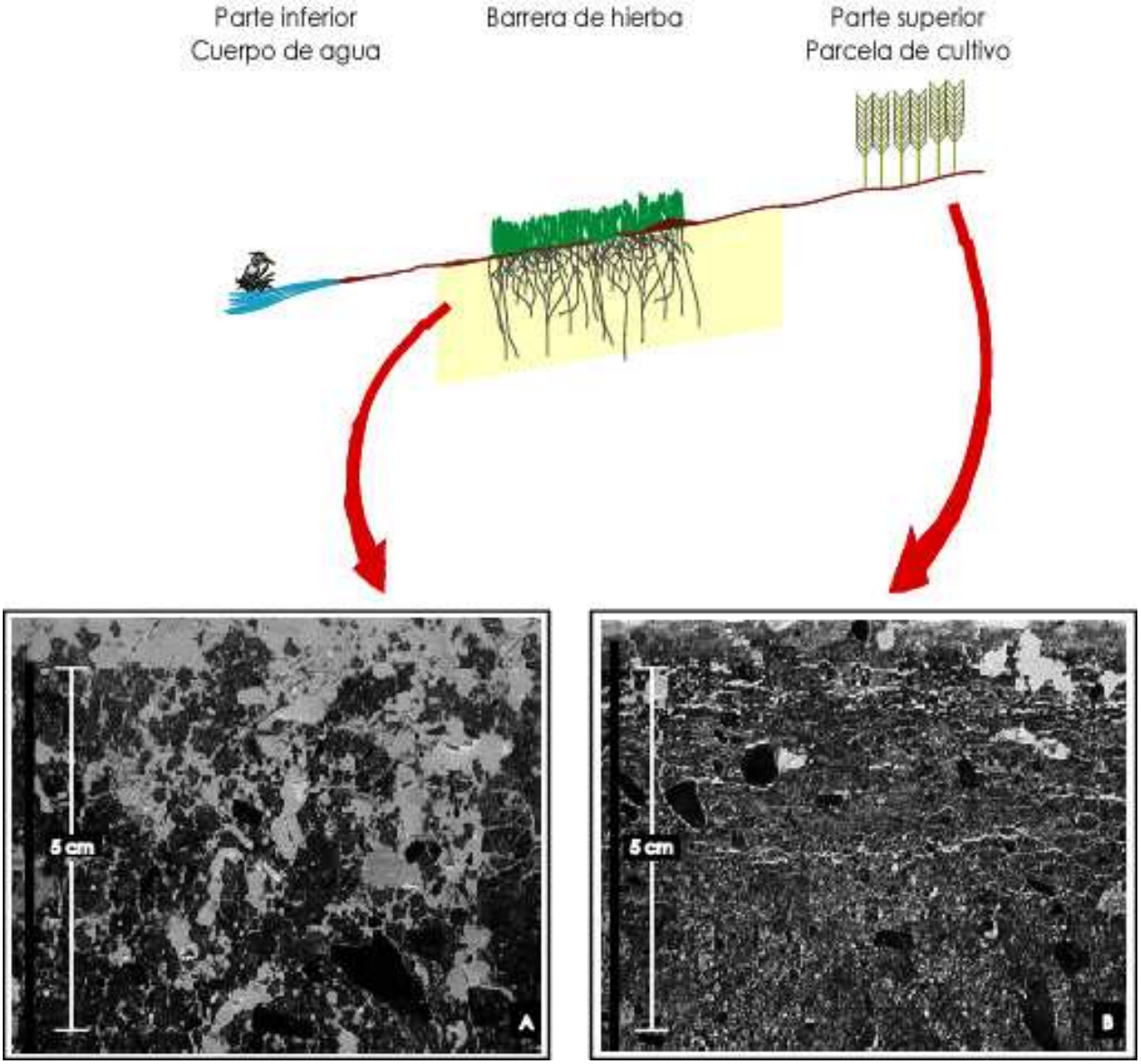


Figura I.3 Estructura y organización de los primeros cinco centímetros de un suelo con hierbas (A) y de un suelo de cultivo (B). El sistema de raíces desarrollado y la vida microbiana aumentan la microporosidad del suelo con hierbas en comparación con el suelo de cultivo.

En la actualidad, existe poca información sobre el destino de los productos interceptados, destino directamente relacionado al funcionamiento fisicoquímico y biológico de los dispositivos. La eficiencia de la interceptación y el aumento de la infiltración en estos dispositivos, nos obliga a reflexionar sobre los riesgos de una contaminación de las aguas subterráneas por las aguas de infiltración y los posibles

riesgos de la liberación de los productos retenidos. Sobre estos puntos, no hay resultados disponibles. De acuerdo con Patty (1997), no parece haber acumulación de pesticidas en el horizonte superficial de una barrera de hierbas; esto iría en el sentido de una purificación eficaz con el aumento de los fenómenos de disipación. Sin embargo, los mecanismos implícitos no han sido clarificados: se trata de una pérdida de pesticidas por infiltración?, de un aumento de la degradación biológica en los horizontes superficiales?, o bien de una estabilización (retención) no reversible con la formación de residuos de pesticidas no extractables?. En este sentido, Benoit et al., (1998; 1999), han podido mostrar el papel principal de la materia orgánica de las barreras con hierbas y sobre todo de los residuos vegetales y las materias orgánicas poco humificadas tanto en la sorción de pesticidas como en la aparición rápida de residuos no extractables ("residuos ligados") y no móviles en los horizontes más superficiales de un dispositivo con hierbas. Estos primeros trabajos cuestionan sobre el devenir de estos residuos ligados, asociados preferentemente a las materias orgánicas poco humificadas: ¿Son irreversiblemente ligados, o pueden ser liberados al momento de la descomposición de las materias orgánicas a las que están asociadas?

Los dispositivos con hierbas pueden tener un papel importante en el control y la atenuación de los impactos de la contaminación de origen agrícola. Sin embargo, su utilización requiere la adquisición de información sobre los mecanismos implicados en la disipación y el almacenamiento de los contaminantes y sobre su funcionamiento hidráulico considerando que el agua es el vector de transporte de los contaminantes. El conjunto de resultados disponibles nos hace pensar que uno de los factores determinantes del funcionamiento físico, químico y biológico de estos dispositivos del agua son el aumento y el cambio de naturaleza de la materia orgánica del suelo. Estos factores están relacionados por una parte con el desarrollo de la capa de hierbas que depende a la vez del tipo de dispositivo, y por otro lado, con el tipo de gestión y las condiciones edafológicas y climáticas del lugar. Todo esto interviene ya sea directamente en la retención de los contaminantes o bien indirectamente por el aumento de la actividad microbiológica en la rizosfera. La dinámica de la materia orgánica localizada bajo la capa de hierbas, tiene también una influencia sobre las propiedades físicas de los horizontes superficiales ya que favorece la formación de agregados estables y el aumento de la macroporosidad.

Para los otros tipos de zonas amortiguadoras como las zonas arboladas, son previsibles modos de funcionamiento similares, pero hasta hoy en día, no se dispone de ninguna información. De acuerdo con los trabajos realizados por el CEMAGREF (Souiller et al., 2000), los conocimientos ya adquiridos sobre los dispositivos con hierbas permiten predecir una eficacia, por lo menos equivalente para los espacios arbolados. Estos espacios arbolados se caracterizan por:

a) una fuerte aspereza superficial relaciona con la presencia de residuos de hojas que favorecen el bloqueo de la lamina de agua y la infiltración de materias en la suspensión,
b) una permeabilidad importante debido a la presencia de raíces en los horizontes superficiales y profundos, y a estructura de suelo favorable,
c) un importante contenido de materia orgánica con en ocasiones un horizonte de hojas muy desarrollado, susceptible a tener un papel primordial en la retención y en la degradación de los agroquímicos.

Sin embargo, puede existir una fuerte diversidad de situaciones en los contextos boscosos o en las zonas arboladas. Esta diversidad esta relacionada con el desarrollo de las capas superficiales de hojas y de los humus, en función de la edad de las poblaciones o de las esencias de los bosques (resinas y/o hojas), así como con la presencia o ausencia de otras plantas o hierbas en la cubierta del suelo.

Dentro de este contexto, el INRA (Instituto Nacional de la Investigación Agronómica de Francia) Centro de Grignon, CEMAGREF y ARVALIS, iniciaron un proyecto conjunto de investigación con el objetivo de comprender mejor los acoplamientos entre la dinámica del agua y los fenómenos de retención, biodegradación, y acumulación de los agroquímicos y de sus residuos en estas zonas de interface. El proyecto compara las barreras de hierba con las zonas arboladas. El trabajo de investigación presentado en esta tesis se desarrolla dentro del marco de este programa. Nos interesamos en valorar particularmente, el papel de las materias orgánicas en la retención y la deterioración de los pesticidas en suelos con diferentes tipos de ocupación: suelos de cultivo, con hierbas y arbolados. Con respecto de los conocimientos ya adquiridos sobre las barreras de hierbas, nuestro trabajo tiene como objetivo estudiar la retención y la disponibilidad de pesticidas en suelos de bosque que presentan características minerales y texturas muy parecidas a la de los suelos con hierbas. La tercera situación considerada es un suelo de cultivo que sirve como un suelo de referencia. Se puede considerar que el

tipo de ocupación del suelo afecta poco el volumen y las características de la fase mineral. Sin embargo, el tipo de ocupación tiene una influencia importante sobre el volumen y la naturaleza de la materia orgánica. La situación seleccionada permite estudiar el efecto de la instalación de una banda con hierbas o de una zona arbolada sobre un suelo inicialmente cultivado de forma intensiva, sobre los procesos de disipación de pesticidas. Con el objetivo de caracterizar los riesgos potenciales del transporte vertical, tomamos en cuenta un perfil de suelo que va hasta los sesenta centímetros de profundidad y en el que se observan claramente las capas superficiales de residuos vegetales hasta los horizontes más profundos relativamente poco influenciados por el tipo de ocupación del suelo. Asimismo, esto nos permite demostrar la influencia del gradiente de materias orgánicas en el comportamiento de la retención y la degradación de los pesticidas en el suelo.

Los horizontes de suelo más superficiales o las capas superiores de residuos vegetales son las principales zonas en donde se llevan a cabo los procesos de retención al momento de las escorrentías o de la infiltración. Es por esta razón que una gran parte de nuestro trabajo se centra en el estudio a profundidad de los procesos de retención relacionados con las materias orgánicas presentes en estos horizontes. Estas materias orgánicas dependen del tipo de ocupación de suelo, del tipo de vegetación y de la dinámica de descomposición. Establecimos así, tres objetivos específicos:

❶ la evaluación de la retención a corto plazo: caracterización de los fenómenos de sorción y desorción de los herbicidas en los tres tipos de perfiles,

❷ el estudio de la evolución de la retención medio plazo: caracterización de la degradación y la estabilización del isoproturon en los tres perfiles de suelo,

❸ evaluación del papel de la naturaleza de las materias orgánicas presentes en los tres tipos de ocupación de suelo sobre la sorción de los herbicidas.

Nuestro trabajo se estructura en cinco capítulos:

El capítulo 1 se dedica al estudio de la retención de los pesticidas en el suelo así como a su disponibilidad a corto plazo. La sorción y la desorción es caracteriza a nivel de laboratorio, en muestras representativas de los diferentes horizontes de los suelos de cultivo, con hierbas y arbolados.

El capítulo 2 concierne el estudio de la degradación de los pesticidas y su disponibilidad a medio plazo. A partir de estudios de degradación realizados en el laboratorio, estudiamos la degradación del isoproturon en muestras que provienen de los suelos de cultivo, con hierbas y arbolados, en los cuales se caracterizaron previamente sus propiedades de retención. Evaluamos enseguida la disponibilidad de los residuos formados en el curso del tiempo.

El capítulo 3 trata sobre la separación de las diferentes materias orgánicas de suelo. Mediante técnicas de fraccionamiento granulométrico, separamos las materias orgánicas particulares (MOP) pocos humificadas (> 50 µm) de las fracciones organominerales (< 50 µm) procedentes de los tres tipos de ocupación de suelo.

El capítulo 4 se interesa a la caracterización de las materias orgánicas aisladas previamente por fraccionamiento granulométrico. Mediante técnicas de medición de la humectabilidad, de microscopía electrónica, de resonancia magnética nuclear (^{13}C-RMN) de espectroscopia infrarroja (IR-TF), realizamos una caracterización completa de las materias orgánicas provenientes de los suelos de cultivo, con hierbas y arbolados.

El capítulo 5 trata sobre el papel de la naturaleza de las materias orgánicas presentes en los suelos considerados en la retención y la disponibilidad de los pesticidas. Para los horizontes superficiales de las tres diferentes ocupaciones del suelo, las capacidades de retención se caracterizaron de manera fina, separando la contribución de las materias orgánicas poco descompuestas provenientes esencialmente de residuos de plantas, de la matriz organomineral.

Finalmente, esta tesis se termina por una conclusión general seguida de las perspectivas que este trabajo permite vislumbrar.

Capítulo 1

Caracterización de la retención de plaguicidas en suelos a partir de datos de sorción y desorción

Capítulo 1

Caracterización de la retención de plaguicidas en suelos a partir de datos de sorción y desorción

Introducción

La retención es uno de los primeros fenómenos a los que son sometidos los pesticidas a su llegada a los suelos. La retención tiene una influencia importante sobre el destino de pesticidas y de otros compuestos orgánicos, en particular sobre su movilidad (Calvet, 1981) y su bio-disponibilidad en los suelos (Calvet et al., 1980; Chassin y Calvet, 1985).

La adsorción es definida como el paso de un soluto de la fase líquida (solución del suelo) a las interfaces sólido - líquido de suelo (Calvet, 1989). Se trata de un proceso reversible que implica la atracción del compuesto hacia la superficie de la partícula del suelo durante un tiempo que depende de la afinidad del compuesto por la superficie. Es muy difícil, experimentalmente, hacer la diferencia entre el sorción, fenómeno de superficie *estricto sensu*, la absorción que corresponde a la penetración más o menos uniforme en la fase sólida, y la precipitación es decir, la formación de una fase cristalina en la superficie de las partículas del suelo y finalmente al establecimiento de enlaces no reversibles de tipo covalentes entre el compuesto y algunos constituyentes del suelo. De hecho, el término más a menudo

utilizado en la literatura es de sorción (*sorcion*, en inglés), que no hace diferencia entre los diferentes fenómenos señalados anteriormente (Koskinen y Harper, 1990).

En el suelo, la sorción corresponde a un fenómeno dinámico de partición de un soluto de una fase líquida, la solución de suelo, hacia una fase sólida, el conjunto de partículas que constituyen la matriz organomineral. La desorción corresponde al fenómeno inverso. Este fenómeno de sorción-desorción controla la persistencia, la degradación y el transporte de los pesticidas hacia las aguas superficiales y subterráneas (Kolpin et al., 1998; Nemeth-Konda, 2002). La mayor parte de los trabajos realizados muestran que la sorción es un fenómeno rápido dónde algunas horas de contacto son generalmente suficientes para alcanzar el equilibrio (Calvet, 1989). No obstante, en algunos sistemas, el equilibrio pueden en ocasiones exigir un tiempo más largo. Es así como Weber et al., (2001) observaron un tiempo de 200 horas para la sorción de la anilina en los suelos.

La sorción se realiza a menudo en dos etapas: la primera, rápida, corresponde a la sorción de las moléculas localizadas cerca de la superficie y está limitada por la difusión molecular de la película de agua en contacto con el adsorbente; la segunda, en un tiempo mas largo, corresponde a la absorción de las moléculas en las partículas de los suelos. Esta segunda etapa está limitada por la difusión molecular y puede explicar la ausencia de verdaderos equilibrios. Esta etapa es también el origen del carácter no reversible de la sorción de los pesticidas en los suelos reflejada normalmente por la histéresis de la desorción. Para algunas parejas solución-adsorbante, la histéresis es especialmente marcada y se traduce por una fijación irreversible (Weber et al., 2001). En nuestro trabajo, consideramos estas dos etapas en las cinéticas de los procesos de sorción:

- La etapa rápida que ocurre en las primeras horas de contacto con el suelo, que nosotros nombramos retención a corto plazo
- La etapa mas lenta que puede tomar varios días, llamada retención a medio plazo

La sorción de los pesticidas en los suelos depende de las características fisicoquímicas de las moléculas: (a) hidrofobicidad, (b) solubilidad en el agua, (c) estructura electrónica (que determina la polaridad, la reagrupación de cargas y la ionización) y de las propiedades del suelo y en particular de sus diferentes constituyentes.

- **Papel de los constituyentes orgánicos y minerales**

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 constituyentes minerales del suelo. Números trabajos muestras que para este tipo de moléculas, las materias orgánicas tienen un papel importante en los procesos de retención en los suelos (Hamaker y Thompson, 1972; Chiou et al., 1979; 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 (Worrall et al., 1996; Pedersen et al., 1998; Madsen et al., 2000). Las interacciones en este caso son interacciones de débil energía: fuerzas de atracción de Van de der de Waals y enlaces hidrógeno que van a depender del tipo de cationes presentes en la superficie de las arcillas (Kumar et al., 1987; 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 la sorción en las arcillas aparece como un proceso dominante.

Diferentes procesos están implicados en la retención de las moléculas no ionizadas en los constituyentes orgánicos del suelo:

- ✓ la sorción que implica diferentes interacciones en las interfaces como la transferencia de cargas, los enlaces hidrógeno y las fuerzas de dispersión London-Van el der de Waals;
- ✓ la absorción y la partición entre la fase acuosa y orgánica relacionada con la débil solubilidad en el agua y el carácter hidrófobo de algunos pesticidas;
- ✓ los enlaces covalentes con algunas agrupaciones funcionales de las materias orgánicas. El carácter irreversible de la retención depende del tipo de interacciones y de las energías de enlaces en juego.

Las propiedades fisicoquímicas 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 su 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 (Kögel-Knabner et al., 1992; Wershaw et al., 1996; Zech et al., 1997; Zaccheo et al., 2002; Gigliotti et al., 2002; 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 (Whithead et al., 1975; Beyer et al., 1996; Condron y Newman, 998; Guggenberg y Zech, 1999).

- **Factores de regulación relacionados con las propiedades de los pesticidas (mecanismos de reacción)**

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 esta relacionada con su débil solubilidad en el agua (< 0.05 mg l^{-1}) y con su fuerte hidrofobicidad (log *P* 4.9) (Rouchaud et al., 1991; Murmullo et al., 1998; Rouchaud et al., 2000). Por otra parte, Haynes et al. (1992) explican que las materias orgánicas del suelo tienen un papel muy importador en la retención de la diflufenicanil. Además, Knight y Kirkwood, (1991) y Sharma et al., (1996), mostraron que los principales mecanismos implicados en la sorción de la diflufenicanil en las plantas están relacionadas con interacciones hidrófobas al nivel de las ceras de las cutículas. Nosotros 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 orgánicos del suelo (Hsu y Bartha, 1974; Moreale y Bladel, 1976; Dao y

Lavy, 1987; Scheunert y Mansour, 1992; Weber et al., 2001). Estos compuestos, poco solubles en el agua, pueden ser adsorbidos sobre superficies cargadas principalmente por enlaces hidrógeno, transferencia de cargas e interacciones hidrófobas (Bishop et al., 1990) (Figura 1.1)

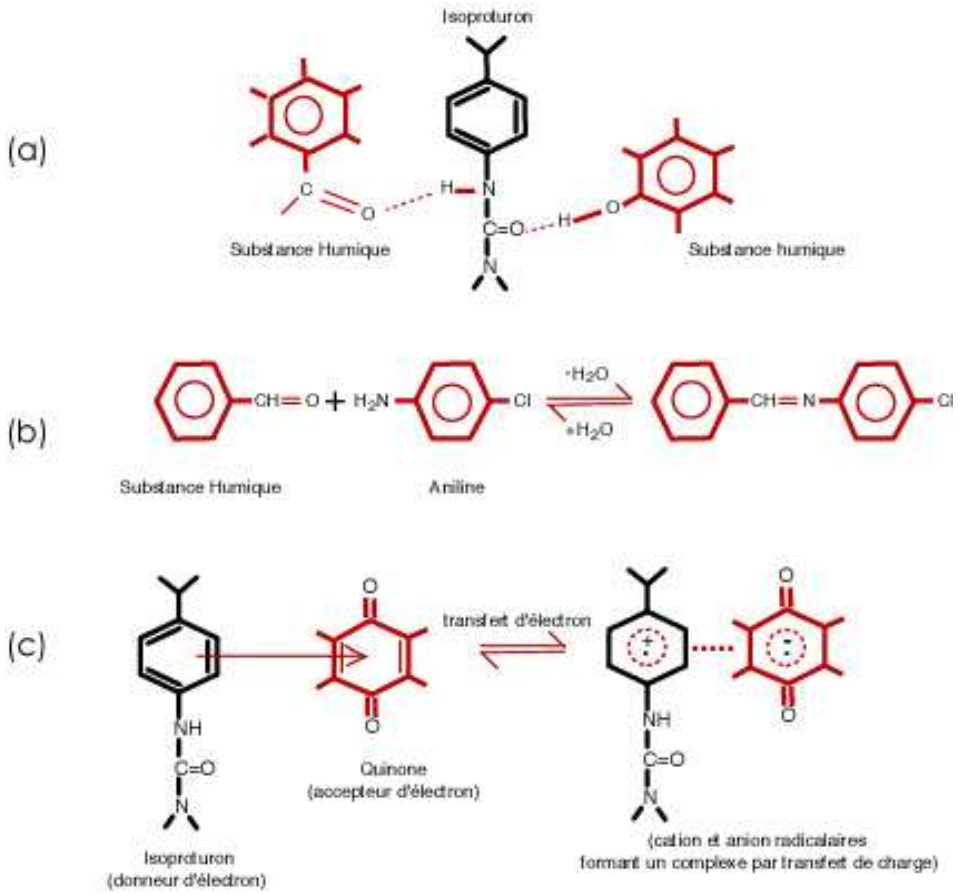


Figura 1.1 Ejemplos de enlaces químicos (a) enlaces de hidrógeno, (b) enlaces covalentes y (c) transferencia de cargas (De acuerdo con Senesi, 1992).

Su fuerte reactividad química puede ocasionar una retención irreversible controlada por reacciones de protonación en la superficie de lo 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 posible que resulta en la estabilización de los residuos no extractables en donde los enlaces covalentes podrían estar implicados (Lehr et al., 1996; Scheunert y Reuiter, 2000). La retención de este tipo de compuestos es por consiguiente controlada por varios procesos dónde las fracciones minerales y orgánicas del suelo juegan un papel importante.

El objetivo de este capítulo es caracterizar la sorción y la desorción de tres moléculas con propiedades fisicoquímicas contrastadas: el isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina. La isopropilanilina es un metabolito potencial del isoproturon en los suelos (Sorensen et al., 2003) y su estudio nos permite caracterizar las modificaciones de comportamiento que puede originar la transformación del isoproturon. Los tres suelos estudiados se localizan en el mismo sitio experimental y se distinguen principalmente por el tipo de ocupación del suelo: suelos de cultivo, con hierbas y arbolados. Estos suelos se caracterizan por tener características fisicoquímicas similares de su fase mineral (granulometría, composición). Su principal diferencia concierne a las materias orgánicas (cantidad, naturaleza y su distribución en función de la profundidad).

Las preguntas que nos formulamos son acerca de la influencia que puede tener los cambios del carácter orgánico del suelo en el comportamiento de la retención a corto plazo de las tres moléculas. Estas preguntas se plantean de la manera siguiente:

- ✓ La implantación de un dispositivo con hierbas y/o un dispositivo arbolado puede originar modificaciones de los suelos. ¿Cuales son los cambios que pueden originar estas modificaciones en los gradientes de materias orgánicas en las cinéticas de retención y en las capacidades de retención de los suelos involucrados?
- ✓ ¿Estos cambios son debidos al simple incremento del contenido materia orgánica de los horizontes superficiales o bien a los cambios de la naturaleza de estas materias orgánicas?
- ✓ ¿Los mecanismos de retención son modificados y cuales son las consecuencias en el reversibilidad a corto plazo es decir, en los procesos de desorción?

1.1 Descripción y características de los suelos y los pesticidas estudiados

1.1.1 El sitio experimental

Los suelos retenidos para el estudio provienen del sitio experimental de ARVALIS de La Jaillière, situado en la Loira Atlántica, a 38 km. al oeste de Angers. El sitio experimental se ubica en una zona de formaciones volcánicas sedimentarias (Patty, 1997).

El suelo del sitio esta desarrollado sobre formaciones de alteración de esquistos. Poco profundo e hidromorfo, el es igualmente sensible a los aguaceros y al asentamiento (Patty et al., 1995). Finalmente, el suelo esta caracterizado por la presencia de piedras provenientes de la alteración de esquistos.

Las condiciones climáticas del sitio están bajo la influencia oceánica. La pluvometría promedio anual es de 650 mm distribuida principalmente en el invierno y la primavera. Las temperaturas en el año son relativamente bajas : 4° C en el invierno y 18° C en el verano (temperaturas promedio diarias).

1.1.2 Las zonas amortiguadoras

Los dispositivos experimentales estudiados corresponden a **barreras o bandas de hierba** (**BE**) de diferentes longitudes (0, 6, 12 et 18 m) constituidos de ray-grass ingles (Figura 1.2). Estas barreras de hierba de 250 m^2 (5 x 50 m), hidraúlicamente aisladas, fueron instaladas en la parte inferior de parcelas de cultivo (Patty et al., 1997; Real et al., 1997). Instaladas en 1992, las barreras de hierba han sido mantenidas con un corte regular de la hierba durante el periodo de las investigaciones (1993-1996). Desde entonces, las barreras son sometidas a un corte dos veces por año, los residuos cortados son dejados en el lugar. Actualmente, los dispositivos son utilizados para seguir el efecto del trabajo de suelo sobre la erosión y las perdidas de productos fitosanitarios por las escorrentías.

La **parcela de cultivo** (**PC**) localizada en la parte superior de las barreras de hierba, corresponde a una parcela de rotación maíz-trigo (Figura 1.2). En los cultivos de trigo, el isoproturon esta asociado a la diflufenicanil en la formulación *Quartz GT* (500 g l^{-1} de isoproturon + 62.5 g l^{-1} de diflufenicanil) en razón de 2.5 l ha. En cultivos

de maíz, las parcelas reciben diferentes tratamientos de herbicidas en pre-cosecha conteniendo atrazina y alaclor, y atrazina y metolaclor.



Figura 1.2 Dispositivos experimentales instalados en el sitio de ARVALIS de La Jaillière. (a) Barreras de hierba en la parte inferior de las parcelas de cultivo. (b) Zonas arboladas: bosque localizado en el sitio constituidos de arbustos y arboles.

La zona arbolada de monte alto (chenes y castaños con una edad aproximada de 80 años) presente en el sitio y que puede tener un papel amortiguador en la transferencia de agroquímicos fue retenida como la **zona arbolada o de bosque**(**ZB**) a estudiar.

1.1.3. Los suelos

1.1.3.1. Selección, método de muestreo y conservación de las muestras de suelo

La toma de muestra se realizó a diferentes profundidades para diferenciar los horizontes afectados por el trabajo del suelo (labor, restitución de residuos de la recolecta) o por la instalación o presencia de una cubierta vegetal permanente. En los suelos de bosque, cuatro horizontes (0-2, 2-10, 10-30, 30-60 cm) fueron considerados (Figure 1.3). En cuanto a los suelos de la barrera de hierba, cuatro niveles de profundidad (0-2, 2-13, 13-30, 30-60 cm) fueron distinguidos sobre la base de criterios morfológicos: color relacionado con el contenido de materia orgánica, densidad y profundidad de las raíces (Tabla 1.1). Finalmente, para las parcelas de cultivo, dos horizontes correspondientes al horizonte de trabajo (0-30 cm) y al

horizonte subyacente (30-60 cm) fueron muestreados. La localización de los muestreos esta indicada en la figura 1.4.

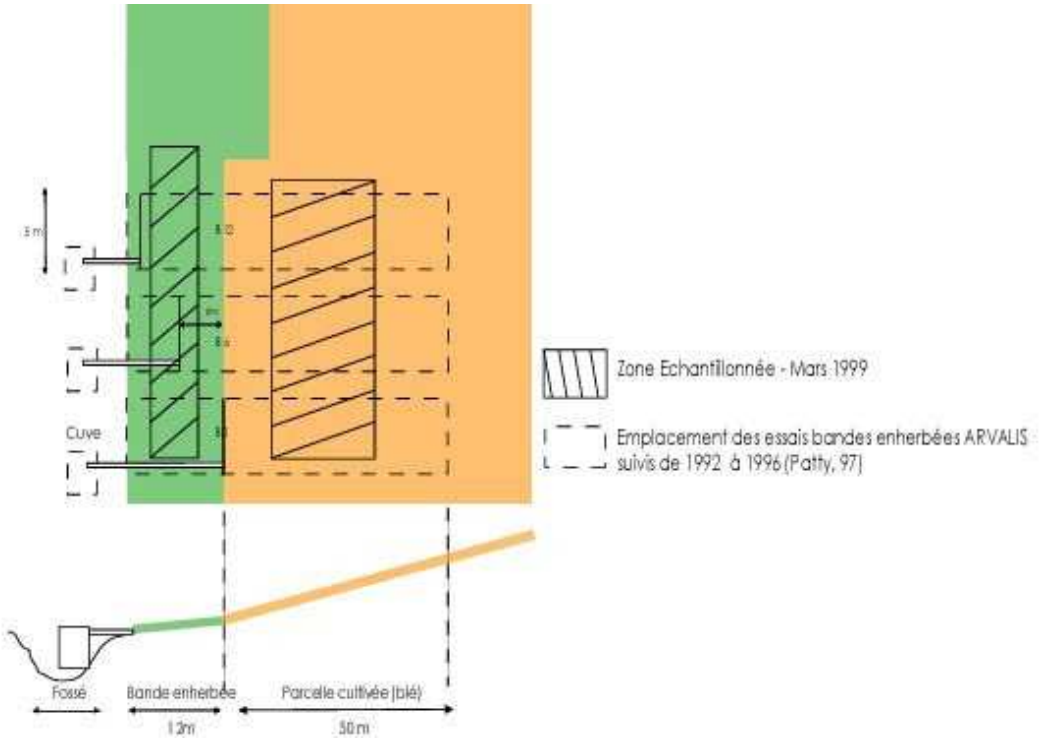


Figure 1.4 Representación esquemática de la localización del muestreo de suelos

Las muestras de suelo fueron tomadas con una pequeña pala para la cama de hojas y las capas superficiales, para los horizontes subyacentes el levantamiento fue hecho con un taladro. Las muestras fueron conservadas en una hielera hasta el regreso al laboratorio donde son fueron colocadas en una cámara fría a 4°C hasta su utilización.

Tabla 1.1 Delimitación de los horizontes en los perfiles y criterios morfológicos utilizados

Dispositivo Profundidad (cm)	Descripción
Parcela de Cultivo	
PC 0-30	Horizonte de trabajo, presencia de residuos de cosecha
PC 30-60	Horizonte subyacente, de transición con horizonte estructural no afectado por el trabajo
Barrera de hierba	
BE 0-2	Cama rica en residuos vegetales gruesos (tallos, hojas, raíces)
BE 2-13	Horizonte organomineral de fuerte densidad de raíces
BE 13-30	Horizonte de transición, presencia de raíces aun marcada
BE 30-60	Horizonte más claro, pocas raíces
Zona de bosque	
ZB 0-2	Cama orgánica poco gruesa (hojas de superficie)
ZB 2-10	Horizonte organomineral, presencia de residuos vegetales
ZB 10-30	Horizonte organomineral, mas claro, residuos vegetales aun presentes
ZB 30-60	Horizonte organomineral, ausencia de residuos vegetales

1.1.3.2. Características de los suelos

Las características analíticas de los suelos fueron obtenidas por el laboratorio de análisis de suelo del INRA de Arras, a partir de muestras secadas al aire y cernidas a 2 mm (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Principales características de los suelos estudiados

Dispositivo Profundidad (cm)	pH agua	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 de bosque									
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
ZB 10-30	ND	18.2	1.4	13.0	220	86	217	278	198
ZB 30-60	ND	9.3	0.8	12.2	178	87	212	283	231

ND No determinado

Los suelos utilizados son suelos cafés hidromorfos de textura limoarcillosa, 22 % de arcillas, 46 % de limos y 32 % de arenas. La diferencia más importante entre ellos es la materia orgánica. En los suelos de los dispositivos amortiguadores, su contenido es mas importante en comparación con los suelos de la parcela de cultivo.

Los horizontes 0-2 cm de la barrera de hierba y de la zona arbolada tienen valores de C/N (11.15 y 16.9 respectivamente) mas elevados que el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo. Esto indica una presencia más importante de materias orgánicas non humificadas en los horizontes superficiales de las zonas amortiguadoras. Los horizontes superficiales de la zona arbolada son más ricos en carbono que los de los suelos con hierbas. Tanto el contenido de carbono como el valor de la relación C/N presentan un fuerte gradiente cuando pasamos de los horizontes profundos a los más superficiales particularmente en los suelos de la barrera de hierba y de la zona de bosque (Figura 1.5).

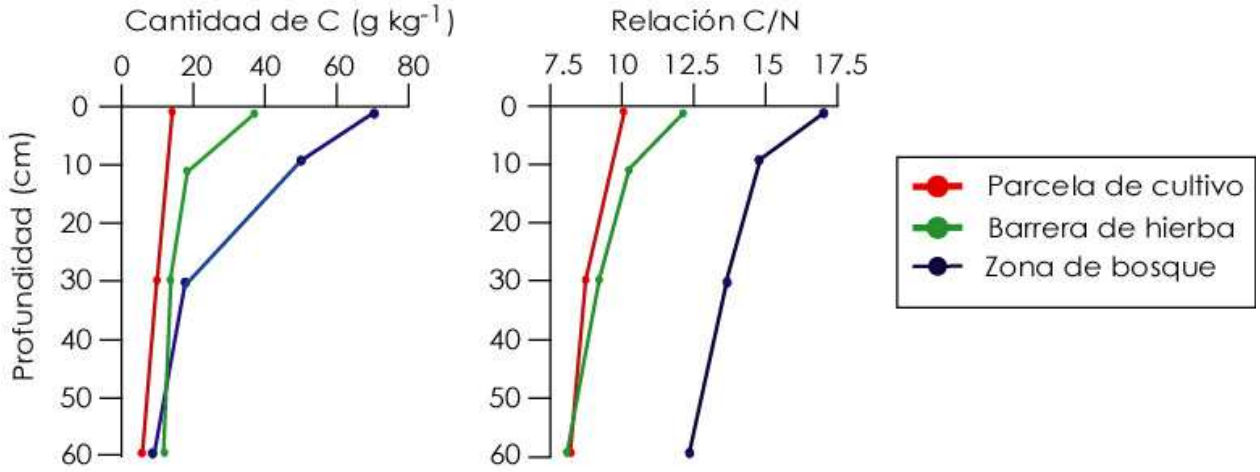


Figure 1.5 Evolución del contenido de carbono y del valor de la relación C/N en función de la profundidad.

1.1.4. Pesticidas y metabolitos estudiados

Los compuestos retenidos para nuestro trabajo fueron el isoproturon (IPU), la diflufenicanil (DFF) y la isopropilanilina (IPA). Los dos primeros compuestos son dos herbicidas con propiedades fisicoquímicas muy diferentes. Como se señalo anteriormente, estos dos compuestos están asociados en la formulación *Quartz GT*, producto aplicado en el cultivo de trigo de la parcela de cultivo. Las dos

moléculas fueron estudiadas (1992-1996) en el sitio de La Jaillère, durante un trabajo de investigación acerca de la capacidad de un dispositivo de hierbas para limitar la transferencia de estas dos moléculas transportadas en la escorrentía (Patty, 1997). La retención y la degradación del isoproturon han sido ya estudiados en los suelos de la parcela de cultivo, la barrera de hierba y la zona de bosque de La Jaillière (Vidon, 1998; Madrigal 1999).

La tercera molécula estudiada es la isopropilanilina. De acuerdo con numerosos estudios, la formación de residuos ligados o no extractables del isoproturon en los suelos, depende ampliamente de su previa degradación (Jonson et al., 2000). En el medio ambiente, el isoproturon sufre una demetilación enzimática y microbiana al nivel del átomo de nitrógeno, después una hidrólisis de la fenilurea, en 4-isopropilanilina que seria rápidamente incorporada en la materia orgánica (Tomlin, 1994; Benoit et al., 2000; Scheunert et al., 2000). Este es uno de los mecanismos propuestos para explicar la formación de residuos ligados del isoproturon en los suelos.

La utilización de estas tres moléculas nos ofrece por lo tanto, la posibilidad de caracterizar vías de retención y de estabilización diferentes.

1.1.5. Características de las moléculas

1.5.1 Isoproturon

El isoproturon [3-(4-isopropilfenil)-1, 1-dimetilurea] es un herbicida selectivo sistemático de la familia de las fenilureas substituidas. El isoproturon es absorbido por las raíces y por las hojas y actúa inhibiendo la fotosíntesis (inhibición del transporte de electrones fotosintéticos). Esta molécula es comúnmente utilizada en el tratamiento pre- y pos-cosecha para el control de gramíneas anuales (ballueca o avena loca, vulpin…) en cultivos de trigo y cebada en primavera e invierno, y en centeno durante el invierno (The pesticide Manual, 1994).

El isoproturon es comercializado en forma de polvo humectable, en gránulos o bien en suspensión concentrada. La dosis de aplicación recomendada es de 1500 gramos de isoproturon por hectárea y es principalmente absorbido por las raíces y por los órganos aéreos jóvenes.

La tabla 1.3 presenta un resumen de las características fisicoquímicas de l'isoproturon. El isoproturon es una molécula soluble en el agua (65 mg l^{-1} a 22 ° C). A pesar de su persistencia relativamente débil en el suelo (vida media de 12 a 32 días), esta molécula es poco retenida par sorción (K_{oc} = 120 cm^3 g^{-1}). Es por ello que poco después de su aplicación, el isoproturon ser rápidamente transportada a las aguas superficiales y subterráneas (Nicholls et al., 1993; Beck et al., 1995).

La molécula utilizada en este estudio es el isoproturon uniformemente marcado al ^{14}C sobre el anillo (ciclo) bencenico. Su pureza radioactiva es superior a 95 % y la actividad especifica de la fuente es de 2660 Mbq $mmol^{-1}$ (Amersham, Les Ulis, Francia).

1.5.2 Diflufenicanil

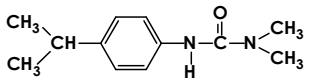
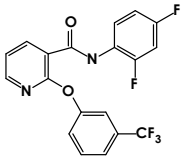
La diflufenicanil [N-(2,4-difluorofenil)-2- [3-(trifuorometil)fenoxi]-3-piridinecarboxamida] es un herbicida selectivo de contacto, de la familia de las fenoxinicotinanilidas (PNA). Es comercializada bajo la forma de polvo humectable y de suspención concentrada. La diflufenicanil es muy efectiva sobre los dicotiledoneos anuales que infectan los cereales (gaillet, verónicas, trinitarias…) (Conte et al., 1998) y presenta una actividad complementaria sobre ciertas gramíneas (paturin, vulpin…). En pre-cosecha, la diflufenicanil es fuertemente absorbida en los dos primeros centímetros del suelo, la molécula penetra en el adventicio por el tallo (Cramp et al., 1987; Rouchaud et al., 1991). En pos-cosecha, su acción de contacto es mejor sobre los tejidos jóvenes (ACTA, 1996). La diflufenicanil actúa inhibiendo la reacción de desaturación de la biosíntesis de los carotenoides e interfiriendo indirectamente con la fotosíntesis (Haynes et al., 1992).

La diflufenicanil es prácticamente insoluble en el agua (0.05 mg l^{-1} a 25 °C) y fácilmente adsorbida por el suelo (K_{oc} = 1990 cm^3 g^{-1}). Esta dotada de una gran persistencia de acción (vida media de 175 a 294 días en pleno campo) (Tabla 1.3).

La molécula utilizada en este estudio es la diflufenicanil marcada al ^{14}C en el carbono dos de la nicotinamida. Su pureza radioactiva es de 98.8 % y la actividad

específica de la fuente es de 718.3 Mbq $mmol^{-1}$ (Rhône-Poulenc Agro, Lyon, France).

Tablea 1.3 Características fisicoquímicas del isoproturon y la diflufenicanil (The Pesticide Manual, 1994; Patty 1997; Conte et al., 1998).

Característica	Isoproturon 	Diflufenicanil 
Formula bruta	$C_{12}H_{18}N_{12}O$	$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$
Peso molecular	206.3 g mol^{-1}	394.3 g mol^{-1}
Presión de vapor	0.0033 mPa (20 °C)	0.07 mPa (20 °C)
Constante de Henry (K_H)	9.5 10^{-6} Pa m^3 g mol^{-1}	2.4 10^{-1} Pa m^3 g mol^{-1}
Solubilidad	65 mg l^{-1}(22 °C) en el agua	0.05 mg l^{-1}l (22 °C) en el agua
Coeficiente de adsorción (K_{OC})	120 cm^3 g^{-1}	1990 cm^3 g^{-1}
Vida-media (pleno campo)	12-32 días	175-294 días

1.5.3 Isopropilanilina

La isopropilanilina es insoluble en el agua y fácilmente adsorbida por el suelo (Bollag et al., 1978). La molécula utilizada en este estudio es la isopropilanilina marcada al ^{14}C en el anillo bencénico. Su pureza radioactiva es de 98 % y la actividad específica de la fuente es de 777.33 Mbq $mmol^{-1}$ (Instituto Isotopico, Munich, Alemania).

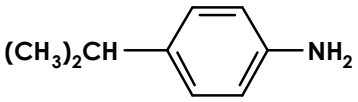


Figure 1.6 Formula química de la isopropilanilina

1.2 Caracterización de los fenómenos de sorción y desorción

1.2.1 material y métodos

1.2.1.1 Cinética de sorción

Las cinética de sorción son realizadas con los suelos secados a temperatura ambiente durante una semana y cernidos a 2 mm. La humedad residual es determinada después de un secado en la estufa (105 °C) durante 24h.

Se prepararon soluciones en $CaCl_2$ 10^{-2} M de ^{14}C-isoproturon (0.2 mg l^{-1} A: 2651 Bq ml^{-1}), de ^{14}C-diflufenicanil (0.0301 mg l^{-1} A: 55 Bq ml^{-1}) y de ^{14}C-isopropilanilina (0.45 mg l^{-1} A: 2398 Bq ml^{-1}). 10 ml de cada solución son agregados a 5 g de las diferentes muestras de suelo colocadas previamente en tubos de centrifugación Corex de 25 ml cerrados herméticamente con tapones con empaques de teflón. Se prepararon tres repeticiones de cada muestra. Después de una agitación rotativa (sobre su eje) durante 1, 3, 6, 24, 48 y 72 horas, las suspensiones se centrifugan a 2000 g durante 10 min (Centrífuga Sorvall RC-5BS). La concentración en ^{14}C en el sobrenadante se determina mediante la medición de la radioactividad en alícuotas de 100 µl.

La cantidad de ^{14}C-isoproturon, ^{14}C-diflufenicanil y de ^{14}C-isopropilanilina adsorbida en el suelo (x/m, mg ^{14}C-molécula kg^{-1} de suelo) se obtiene por diferencia, entre las concentraciones en equilibrio (C_e) y las concentraciones iniciales (C_o), expresadas en mg l^{-1}:

$$x/m = \frac{(C_o - C_e)\cdot V}{m} \qquad (1)$$

donde *v* es el volumen de solución en el litros y *m* es la masa de suelo en el kilogramos.

Para el isoproturon y la isopropilanilina, se realizaron cinéticas de sorción en todos los horizontes de suelo. Para la diflufenicanil, se llevaron a cabo cinéticas de sorción en los horizontes 0-30 cm del suelo de cultivo, 2-13 cm del suelo con hierbas y 0-2 cm de la zona arbolada. 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:

$$K_d = \frac{x/m}{C} \qquad (2)$$

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:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{CO} \qquad (3)$$

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}.

1.2.1.2 isotermas del sorción

Se preparon soluciones en $CaCl_2$ 10^{-2} M de ^{14}C-isoproturon y de ^{14}C-isopropilanilina con cuatro concentraciones diferentes. Las concentraciones utilizadas fueron de 0.24 mg l^{-1} a 4.15 mg l^{-1} para el isoproturon y de 0.15 mg l^{-1} a 0.45 mg l^{-1} para la isopropilanilina. Las soluciones de isoproturon y de la isopropilanilina tienen una radioactividad entre 58 y 177 Bq ml^{-1} y entre 790 y 2488 Bq ml^{-1}, respectivamente. Para el diflufenicanil, sólo una concentración fue utilizada para estudio de la sorción (^{14}C-diflufenicanil 0.0301 mg l^{-1} A: 55 Bq ml^{-1}).

10 ml de cada solución son agregados a 5 g de las diferentes muestras de suelo seco y cernido a 2 mm colocadas previamente en tubos de centrifugación Corex de 25 ml cerrados herméticamente con tapones con empaques de teflón. Se prepararon tres repeticiones de cada muestra. Después de una agitación rotativa (sobre su eje) durante 24 h a 23 ± 1 °C en la oscuridad, las suspensiones se centrifugan a 2000 g durante 10 min (Centrífuga Sorvall RC-5BS). La concentración en ^{14}C en el sobrenadante se determina mediante la medición de la radioactividad en alícuotas de 0.5 ml. Para el isoproturon se realizaron cinéticas de sorción en todos los horizontes de suelo. Para la isopropilanilina se hicieron

isotermas de sorción en los horizontes 0-30 cm del suelo de cultivo y en los horizontes 0-2 cm de los suelos con hierbas y los suelos de la zona arbolada.

La cantidad de ^{14}C-molécula adsorbida en el suelo (mg ^{14}C-molécula kg^{-1} suelo) para las diferentes concentraciones de las soluciones es obtenida por diferencia, entre las concentraciones en equilibrio y las concentraciones iniciales expresadas en mg l^{-1} (Ecuación 1). Las isotermas de sorción corresponden a las relaciones *x/m* función de C_e.

1.2.1.3 isotermas de desorción

Después de la sorción, la desorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina es estudia utilizando las muestras de suelo inicialmente tratadas con la concentración más elevada. Después de la sorción a 24 h, el sobrenadante se reemplaza por 10 ml de $CaCl_2$ 10^{-2} M y los residuos son dispersados por vibración mecánica. Los tubos se ponen de nuevo a agitar durante 24 h a 23 ± 1 °C en la oscuridad. Las suspensiones se centrifugan a 2000 g durante 10 min, y el sobrenadante se reemplaza de nuevo por un volumen equivalente de $CaCl_2$ 10^{-2} M. La radioactividad presente en el sobrenadante después de que cada desorción es determinada como se explico previamente. En total, cinco desorciones consecutivas son realizadas y en tres repeticiones a cada vez. La cantidad de molécula restante, absorbida en el suelo, se determina a cada fase como la diferencia entre la cantidad inicial absorbida y la cantidad desorbida.

Para el isoproturon y la diflufenicanil, se realizaron isotermas de desorción en todos los horizontes de suelo. Para la isopropilanilina, se hicieron isotermas de desorción en los horizontes 0-30 cm del suelo de cultivo y 0-2 cm de los suelos con hierba y arbolados.

1.2.1.4 Métodos de análisis

La radioactividad de los sobrenadantes es determinada mediante un contador de centello (Scintillation en inglés) (Tri-carb 2100 TR Packard Instrument). Una muestra

líquida de 0.5 ml se mezcla con 4 ml de líquido de centello (Packard Ultima Gold XR) y se somete a un conteo durante 10 min.

1.2.2 Resultados y Discusión

1.2.2.1 Cinética del sorción

Las cinéticas de sorción de los diferentes horizontes de suelo reflejan comportamientos distintos para las tres moléculas (Figura 1.7).

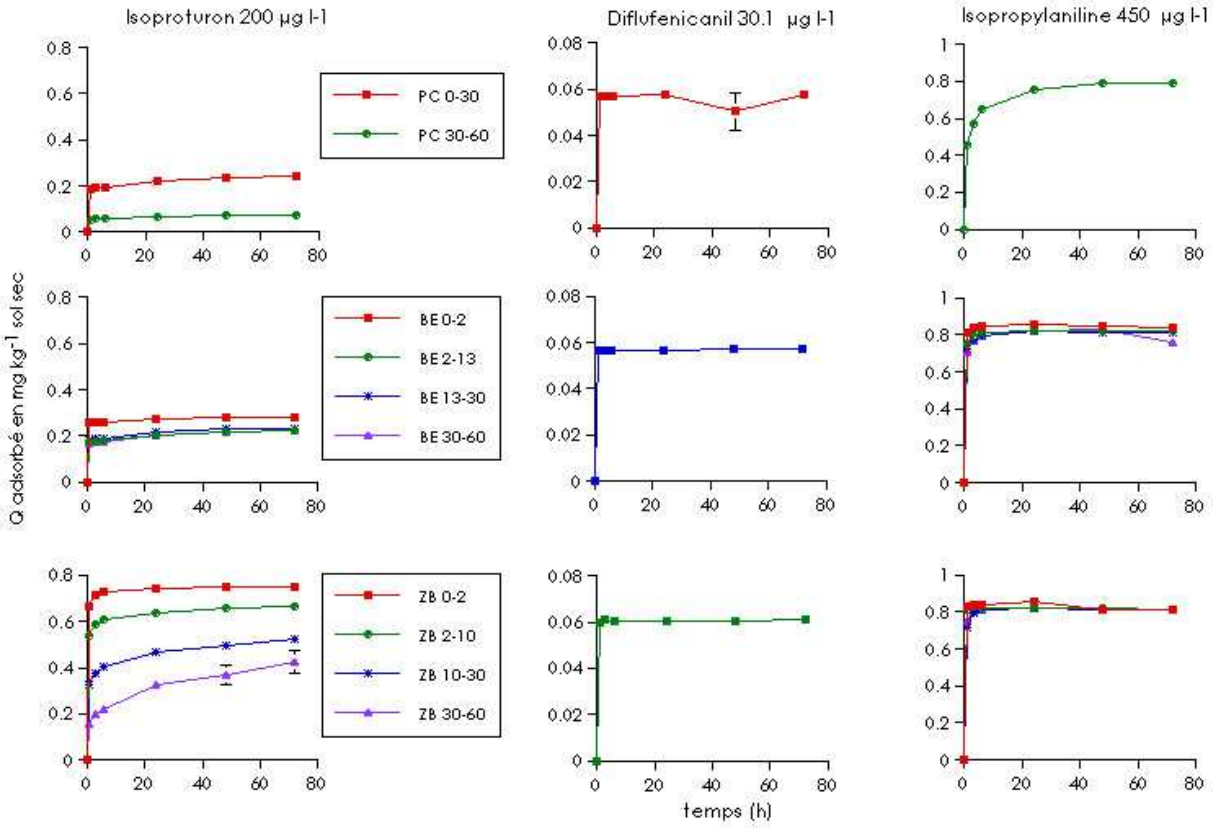


Figura 1.7 Cinéticas de sorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB)

Para el isoproturon, la sorción es casi instantánea en las primeras horas de contacto, después aumenta de manera progresiva y lenta. Entre 24 y 72 h, este aumento es incluso considerable en algunas muestras, por ejemplo para los horizontes 10-30 cm y 30-60 cm de la zona arbolada. Para las otras muestras, un equilibrio se alcanza desde las 6 h, o incluso a las 24 h. El origen de esta ausencia de equilibrio puede ser explicado por la existencia de una primera etapa de sorción del isoproturon en los sitios accesibles, seguido de una difusión molecular de este hacia los sitios de sorción menos accesible como los microporos del suelo o

dentro de la materia orgánica de suelo (Brusseau, 1991; Kookana, 1992; Pignatello y Xing, 1996; Gaillardon, 1997; Worall et al. 1997).

Para la diflufenicanil y la isopropilanilina, las cinéticas de sorción presentan una fase de equilibrio alcanzada muy rápidamente desde los primeros 6 h de contacto. Para todos los suelos estudiados, más del 90 % de la diflufenicanil y la isopropilanilina, inicialmente presente en la solución, es retenida muy rápidamente. Contrariamente al isoproturon, estos pesticidas no presentan un crecimiento lento de retención después de 24 h. El equilibrio más rápido se observa para la diflufenicanil. Este tipo de resultados a sido también observado por Moreale et al., (1977) y Dao y Lavy, (1987). Estos diferentes comportamientos reflejados en las cinéticas de sorción están relacionados con las propiedades fisicoquímicas las tres moléculas. La escasa solubilidad en el agua de estos dos compuestos explica en gran parte la conducta observada.

Estos resultados preliminares nos permiten en una primera aproximación, considerar un pseudo-equilibrio después de 24 h de contacto para las tres moléculas. Este tiempo del contacto se utilizó para obtener las isotermas y los coeficientes de sorción K_d.

1.2.2.2 Isotermos el sorción

De forma general, se constata una retención de la diflufenicanil y de la isopropilanilina mucho más fuerte que la del isoproturon en todos los suelos estudiados (Figura 1.8). Este resultado refleja diferencias importantes del carácter hidrófobo de las tres moléculas (Grover R., 1975; Moreale y Bladel, 1979; Walker y Jurado-Exposito, 1998). Estas diferencias de magnitud en la retención del isoproturon y el diflufenicanil esta en conformidad con los resultados obtenidos *in situ* sobre la retención de estas dos moléculas en la barrera de hierba La Jailière (Souillier et al., 2002).

Los isotermas de sorción fueron comparadas para los diferentes suelos y horizontes utilizando la ecuación de Freundlich :

$$x/m = K_f \cdot C_e^{\,n} \qquad (4)$$

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 esta 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 1.4).

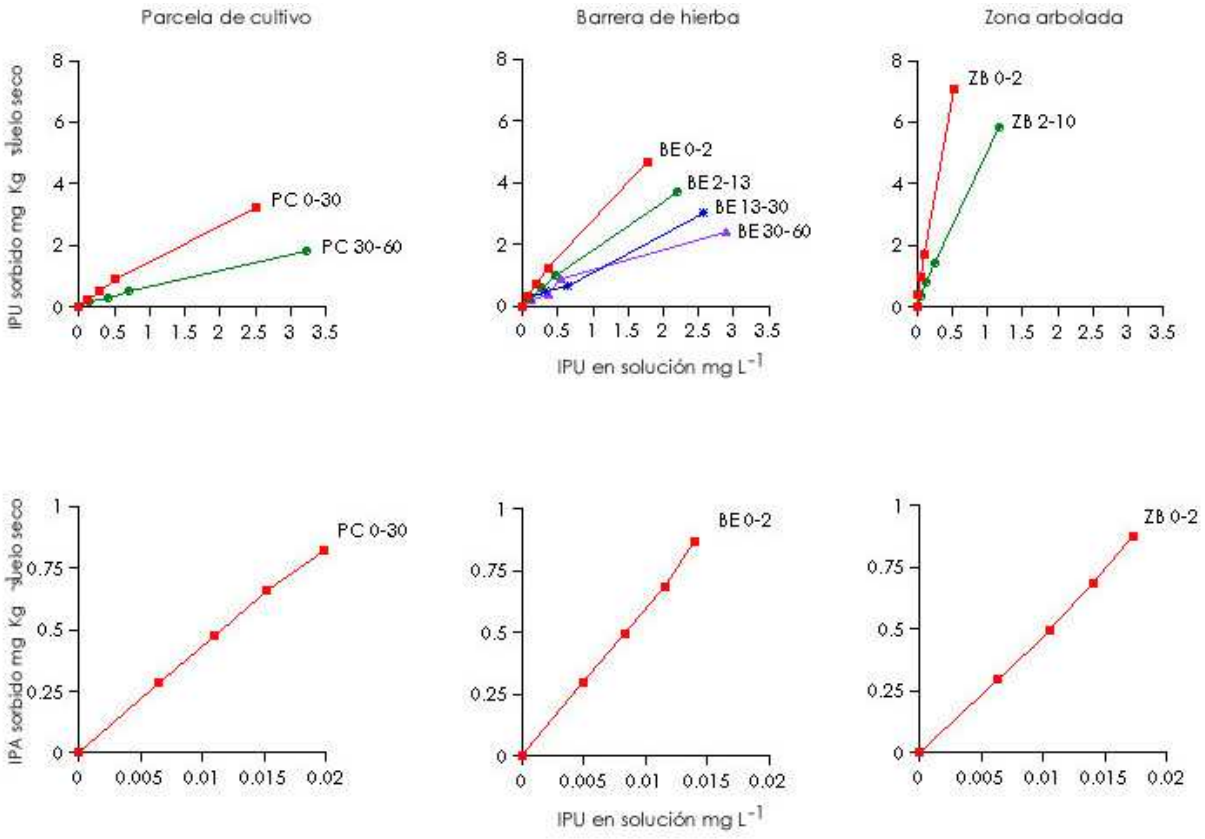


Figura 1.8 Isotermas de sorción del isoproturon (IPU) y de la isopropilanilina (IPA) en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB)

- **Isoproturon**

Para el isoproturon, las isotermas de sorción muestran una retención que disminuye en el orden siguiente: zona arbolada > barrera de hierbas >> parcela de cultivo (Figura 1.8). Notamos una diferencia importante entre la capacidad de retención de los suelos de la parcela de cultivo y los de la barrera de hierbas y la zona arbolada. La sorción más elevada es observada en los horizontes superficiales de la

zona arbolada. Para las tres diferentes ocupaciones de suelo, observamos una relación importante entre la cantidad isoproturon adsorbida y el contenido de materia orgánica (Beck y Jones, 1996; Benoit el 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 1.4). 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 del la afinidad del compuesto por los sitios de sorción (Giles et al., 1960; Calvet, 1989). Podemos notar que aunque 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 arboladas y con hierbas en comparación con los suelos de cultivo. Esto tiende a indicar una afinidad más importante del isoproturon por estos suelos.

Las isotermas 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 consiguiente calculados para un mismo valor de concentración de isoproturon en equilibrio: 150 µg l^{-1} (Tabla 1.4). 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 valores de K_f calculados. El análisis de los resultados fue por consiguiente realizado a partir de los diferentes valores de K_d.

- **Isopropilanilina**

Las isotermas de sorción de la isopropilanilina son presentadas en la figura 1.8. Se observa una capacidad de sorción más fuerte de los suelos con hierbas en comparación con los suelos arbolados y de cultivo. Para la isopropilanilina, 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 significantemente 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 isotermas 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 1.4). Más allá de una adsorción en tanto que un fenómeno de superficie, esta linearidad muestra la importancia de las interacciones de naturaleza no específica (enlaces de hidrógeno, enlaces hidrófobos) y subraya el papel de la materia orgánica en los fenómenos de partición con la fase acuosa (Boyd et al., 1989).

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

- **Coeficiente 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 1.4 y Figura 1.9).

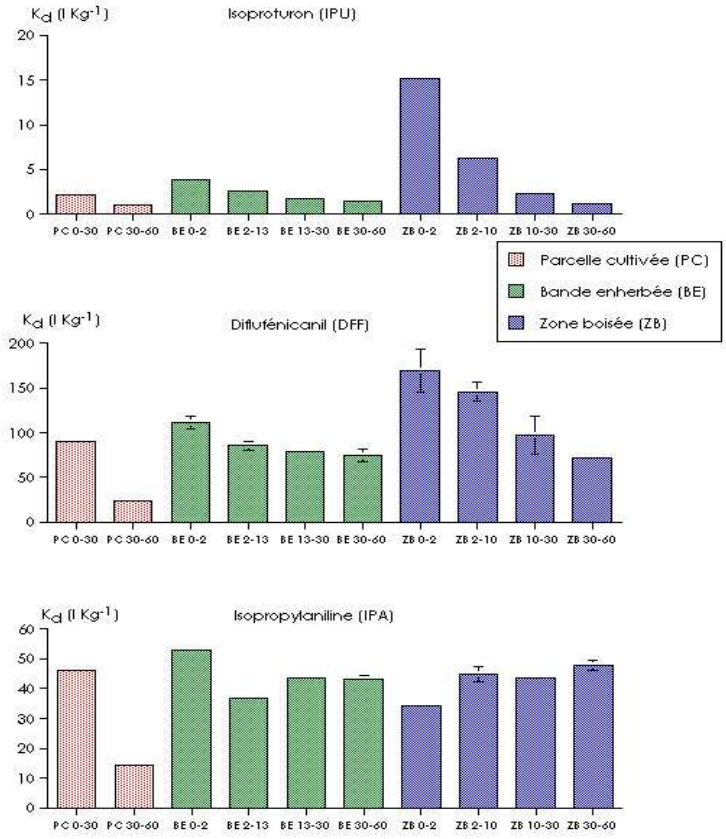


Figure 1.9 Coeficientes de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB)

La sorción del isoproturon y la diflufenicanil es más fuerte en el horizonte superficial de la zona arbolada dónde 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 isopropilanilina, 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}). Estas diferencias de conducta pueden estar relacionadas tanto con los diferentes contenidos de materia orgánica como con la naturaleza diferente 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 (Figura 1.10). Estos resultados son similares a los obtenidos anteriormente para el isoproturon en La Jaillière (Vidon, 1997). El comportamiento es diferente para la isopropilanilina porque 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).

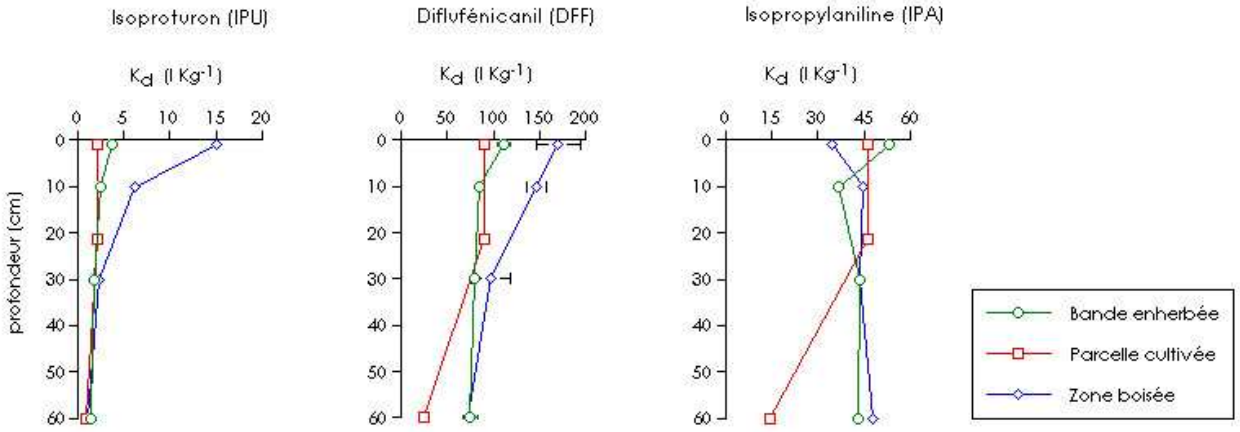


Figura 1.10 Evolución del coeficiente de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en función de la profundidad del suelo

La comparación de los valores de K_d del isoproturon y de la diflufenicanil observados en los horizontes superficiales, muestra 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 mismos 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 fuerte relación entre los valores de K_d y el contenido de carbono orgánico de los diferentes suelos y horizontes (Figura 1.11). Una relación similar entre el K_d y el contenido volumen de carbono ha sido ya mostrada para el isoproturon (Worrall et al., 1996; Rae et al., 1998; Benoit et al., 1999; Madrigal et al., 2002; Coquet y Barriuso, 2002), para la diflufenicanil (Haynes y Kirkwood, 1992), y para la anilina (Moreale et al., 1976; Moreale et al., 1977; Moreale y Bladel, 1979; Bishop et al., 1990; Paya-Péréz y Pelusio, 1992) y para otras moléculas (Grover, 1975; Kookana et al., 1992; Oliveira et al., 2001).

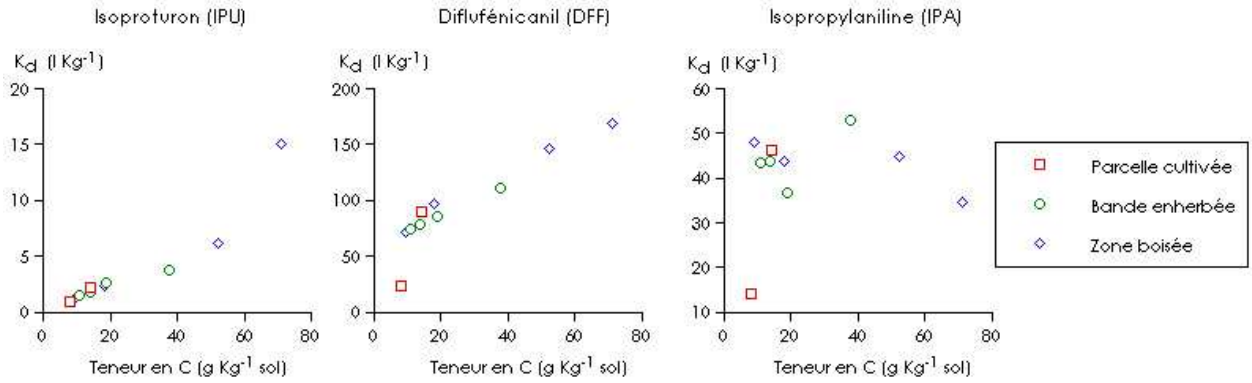


Figura 1.11 Relación entre los coeficientes de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina y el volumen de carbono orgánico del suelo

- **Coeficiente 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 3. 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 1.4; Figura 1.12).

Los valores de K_{oc} obtenidos para las tres ocupaciones de suelo, muestran diferentes 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 kg l^{-1} isoproturon, 6315 kg l^{-1} para la diflufenicanil y 3230 kg 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 (Figura 1.12). 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 (Obispo et al.,1990; Campbell et al.,1991; Seybold et al.,1994; Worrall et al.,1996; Pantani et al.,1997; Madsen et al., 2000; Clausen y Fabricius, 2001).

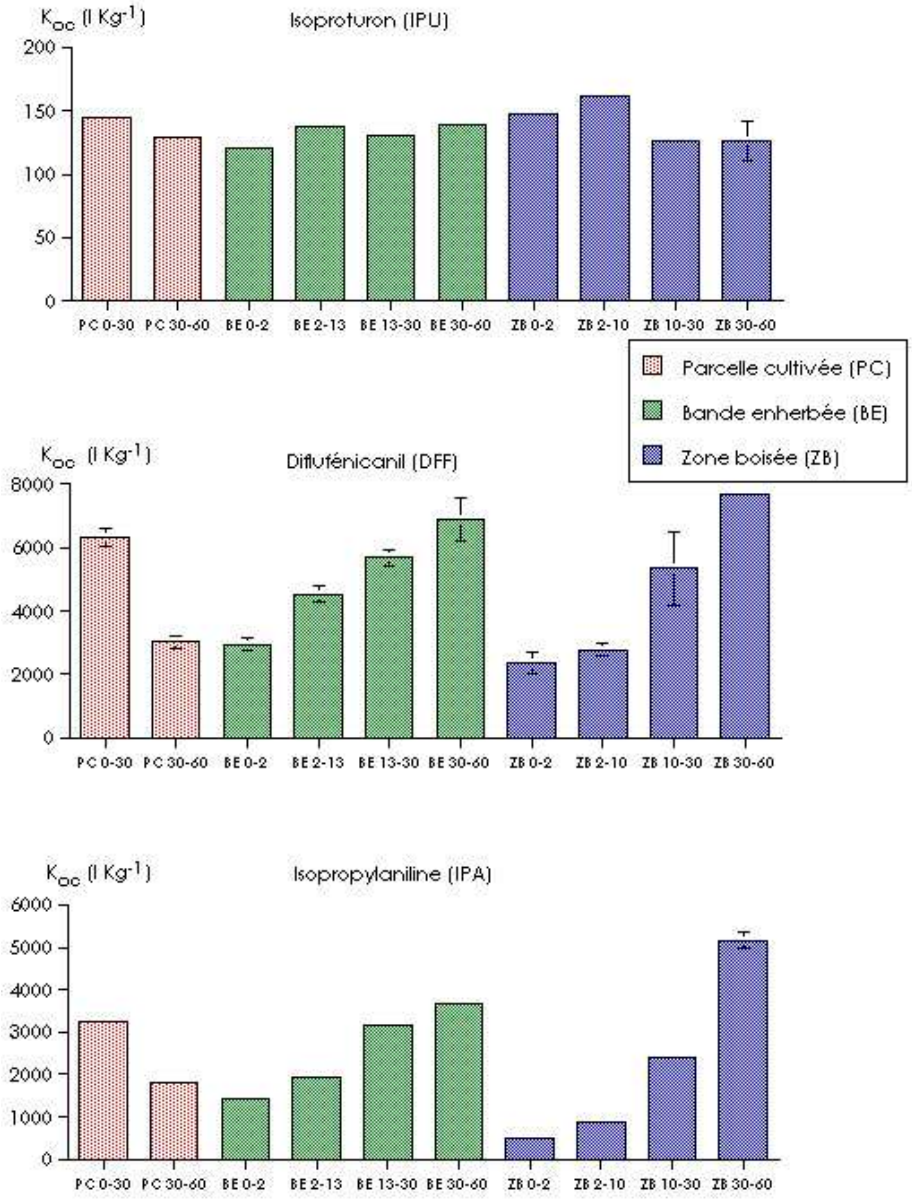


Figura 1.12 Coeficientes de partición sobre la materia orgánica K_{OC} del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB)

En el caso del isoproturon, Kumar et al., (1987) estudió su adsorción en arcillas homoiónicas –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 el der Waals. Pantani et al., (1997) han mostrado también la participación de enlaces de hidrógeno en la sorción del

isoproturon en arcillas homoionicas –ricas iones Al^{3+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Na^{+} y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Este tipo de resultados es similar a los obtenidos por Pedersen et al., (1995) quienes observaron una sorción no despreciable del isoproturon en cuarzos de arenas con bajos contenidos de arcillas y carbono orgánico. Valorando la sorción del isoproturon en los sedimentos de diez acuíferos, Madsen et al., (2000), observaron que la sorción del isoproturon es controlada principalmente por la materias orgánicas del suelo y por la superficie específica de las fracciones minerales.

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 capacidad de retención de las materias orgánicas de la barrera de hierbas son mucho mas elevadas que las originarias de los suelos boscosos.

Para los tres moléculas, los valores de K_{OC} han sido reportadas en función de la profundidad (Figura 1.13).

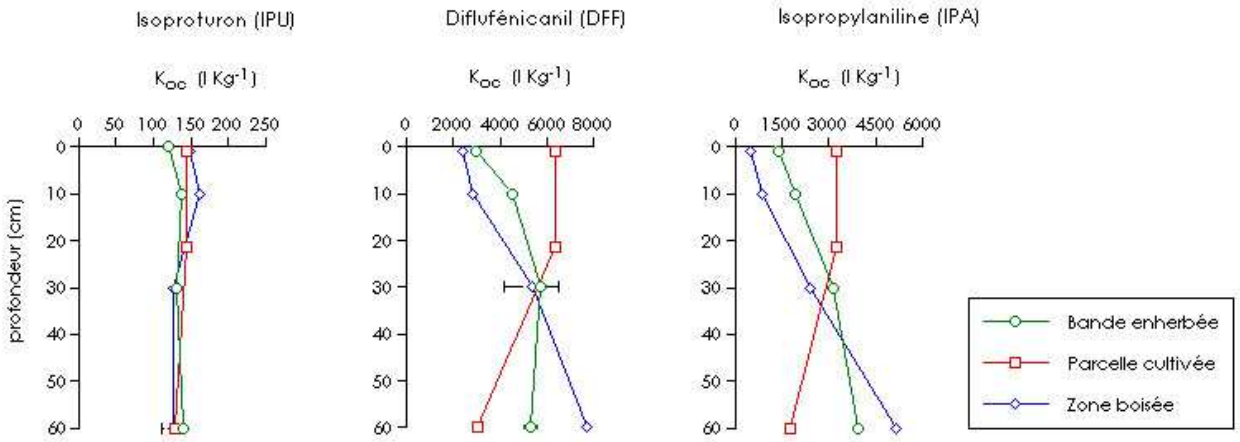


Figura 1.13 Evolución del coeficiente de partición sobre la materia orgánica K_{OC} del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina, en función de la profundidad del suelo.

En la barrera de hierbas y la zona arbolada, el valor de K_{OC} aumenta con la profundidad de suelo lo que 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 mas elevados que los K_{OC} 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).

1.2.2.4 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 1.14 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 isotermas 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 desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de ^{14}C de la molécula inicialmente absorbida (Tabla 1.5 y Figura 1.15).

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 desorbable 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 desorbable muestran que la disponibilidad (y la movilidad potencial) de este herbicida es más elevada en los horizontes profundos que en los horizontes superficiales. Para la diflufenicanil y la isopropilanilina, la conducta es muy diferente respecto del isoproturon en todos los sistemas, ya que aproximadamente 90 % del la cantidad inicialmente absorbida permanece no desorbable después de cinco desorciones.

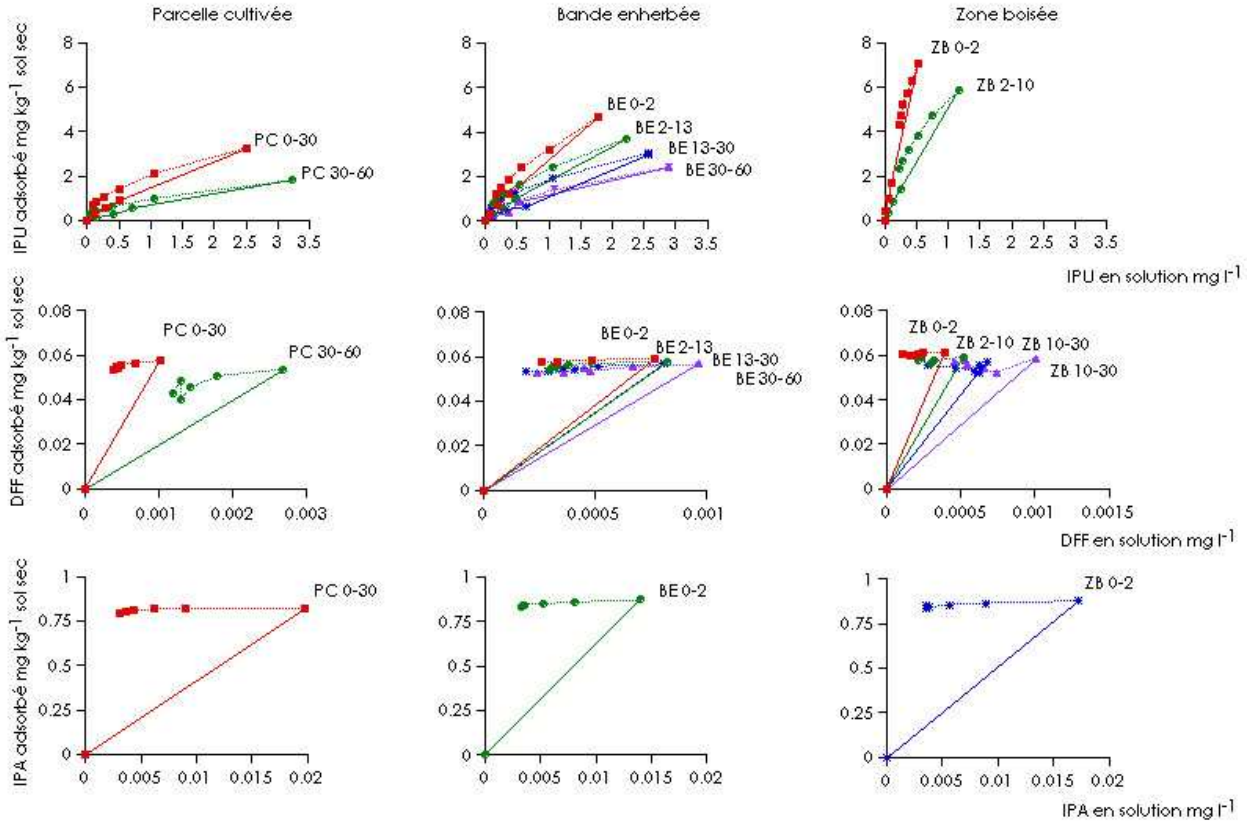


Figura 1.14 Isotermas de sorción y de desorción del isoproturon (IPU), la diflufenicanil (DFF) y la isopropilanilina (IPA) en los diferentes horizontes de los suelos de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB).

Una ecuación de Freundlich fue utilizada para caracterizar la desorción. Sin embargo, esta no nos permite considerar la fracción no desorbable. Es por esto que utilizamos una ecuación modificada (Schiavon et al., 1990):

$$x/m_{ads} = x/m_{ads(0)} - K_{fd} \cdot (C_{(0)} - C_e)^{nfd} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

donde x/m_{ads} corresponde a la cantidad que permanece absorbida después de la desorción, expresada en mg kg^{-1}, $x/m_{ads(0)}$ es la cantidad absorbida antes de la primera desorción, $C_{(0)}$ es la concentración en la solución en equilibrio en el tiempo cero, C_e corresponde a la concentración del producto en la solución en equilibrio después de la desorción, K_{fd} el n_{fd} los coeficientes de desorción.

Tabla 1.5 Cantidad de isoproturon, diflufenicanil e isopropilanilina no desorbable después de cinco desorciones con agua.

	Isoproturon		
Dispositivos Horizonte (cm)	**$x/m_{ads(0)}$ mg kg^{-1}**	**$x/m_{ads(5)}$ mg kg^{-1}**	**% no desorbable**
Parcela de cultivo			
PC 0-30	3.26 ± 0.10	0.74 ± 0.03	22.9
PC 30-60	1.81 ± 0.10	0.31 ± 0.04	16.9
Barrera de hierba			
BE 0-2	4.68 ± 0.14	0.82 ± 0.02	26.1
BE 2-13	3.71 ± 0.02	1.22 ± 0.14	22.1
BE 13-30	3.07 ± 0.12	0.61 ± 0.12	19.9
BE 30-60	2.43 ± 0.02	0.40 ± 0.05	16.5
Zona arbolada			
ZB 0-2	7.06 ± 0.02	4.32 ± 0.07	61.1
ZB 2-10	5.83 ± 0.11	2.30 ± 0.21	39.5
	Diflufénicanil		
Dispositivos Horizonte (cm)	**$x/m_{ads(0)}$ mg kg^{-1}**	**$x/m_{ads(5)}$ mg kg^{-1}**	**% no desorbable**
Parcela de cultivo			
PC 0-30	0.058 ± 0.00	0.053 ± 0.00	92.2
PC 30-60	0.053 ± 0.00	0.040 ± 0.00	75
Barrera de hierba			
BE 0-2	0.060 ± 0.00	0.055 ± 0.00	94.6
BE 2-13	0.058 ± 0.00	0.054 ± 0.00	94
BE 13-30	0.056 ± 0.00	0.053 ± 0.00	94.2
BE 30-60	0.056 ± 0.00	0.052 ± 0.00	94.8
Zona arbolada			
ZB 0-2	0.061 ± 0.00	0.060 ± 0.00	97.2
ZB 2-10	0.060 ± 0.00	0.056 ± 0.00	94.9
ZB 10-30	0.057 ± 0.00	0.052 ± 0.00	90.5
ZB 30-60	0.059 ± 0.00	0.052 ± 0.00	89.3
	Isopropylaniline		
Dispositivos Horizonte (cm)	**$x/m_{ads(0)}$ mg kg^{-1}**	**$x/m_{ads(5)}$ mg kg^{-1}**	**% no desorbable**
Parcela de cultivo			
PC 0-30	0.82 ± 0.02	0.79 ± 0.01	96.6
Barrera de hierba			
BE 0-2	0.87 ± 0.01	0.83 ± 0.01	95.2
Zona arbolada			
ZB 0-2	0.88 ± 0.00	0.83 ± 0.00	95

$x/m_{ads(0)}$ es la cantidad de isoproturon inicialmente adsorbido

$x/m_{ads(5)}$ es la cantidad de isoproturon que permanece adsorbido después de cinco desorciones

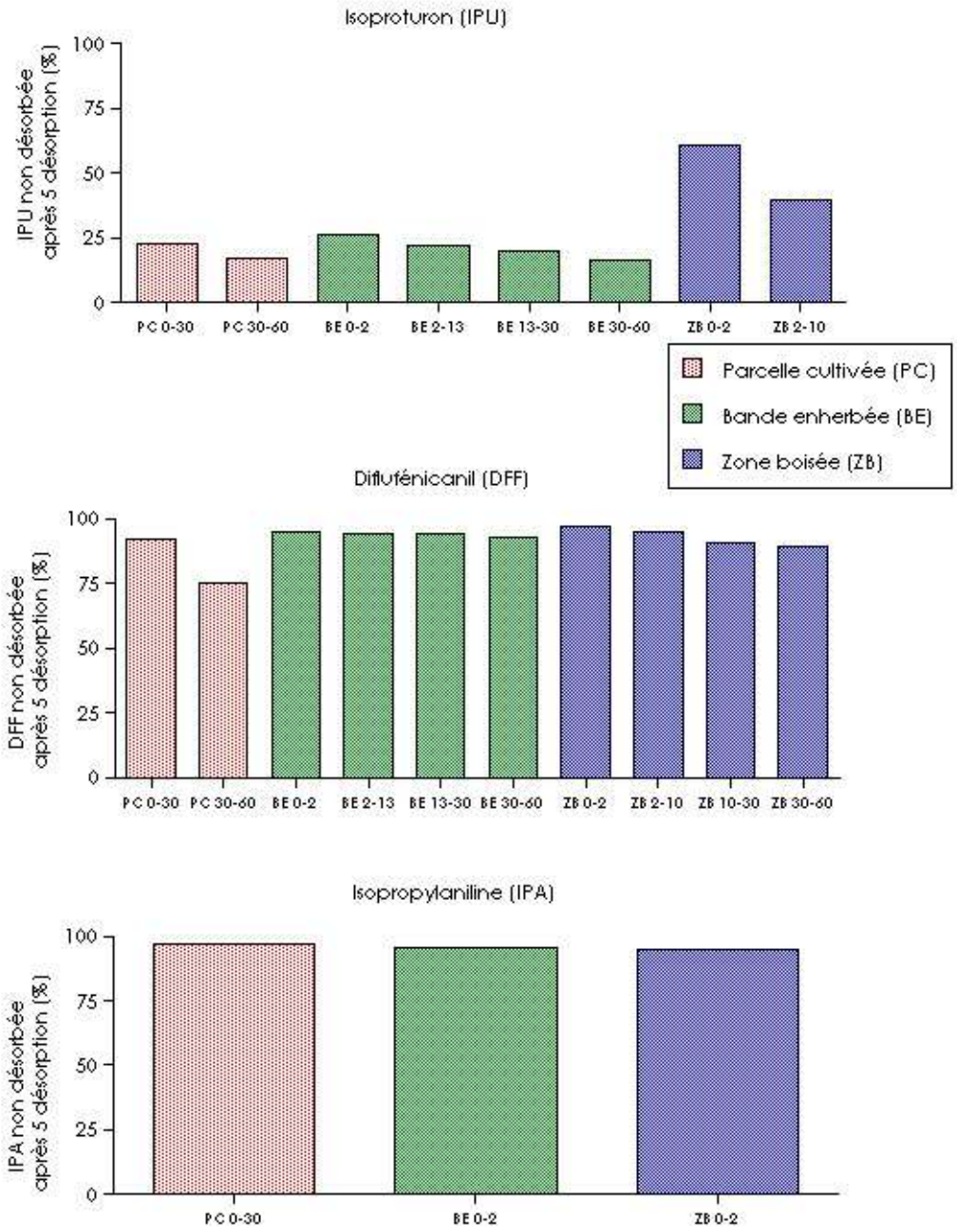


Figura 1.15 Cantidades de isoproturon (IPU), de diflufenicanil (DFF) y de isopropilanilina(IPA) no desorbida después de cinco desorciones sucesivas con agua en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB).

Esta relación permite obtener un mejor ajuste de las isotermas de desorción y una estimación de la cantidad no desorbable. Cuando C_e tiende a cero, x/m_{ads} tiende

hacia la cantidad no desorbable o irreversiblemente adsorbida x/m_{irr}. Los resultados son presentados en la tabla 1.5.

Los valores de x/m_{irr} son sistemáticamente más elevados para la diflufenicanil y la isopropilanilina que para el isoproturon (Tabla 1.5). 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 desorbable. Estas diferencias de conducta en el proceso de desorción confirman la existencia de mecanismos de retención muy diferentes entre estas dos moléculas. Para el isoproturon como para la diflufenicanil, los valores de x/m_{irr} son más elevados en los horizontes de la superficie y más débiles en los horizontes profundos de los suelos de la banda de hierba y los suelos de cultivo.

1.3 Conclusiones

El objetivo de este capítulo era caracterizar la sorción y la desorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina.

Los resultados muestran que la diflufenicanil y la isopropilanilina son más retenidos 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. Esta diferencia puede deberse a la diferencia del contenido de materia orgánica.

Tres preguntas eran la base de este trabajo. La primera pregunta era saber si los cambios en las características de la retención podían ser dependientes de las modificaciones de los gradientes de materias orgánicas originado por la instalación de un dispositivo con hierbas y de bosque.

Dentro de 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 descompuesta las cuales presenten elevadas capacidades de sorción de pesticidas (Lickfeldt y Branham, 1995; Benoit et al., 1999). En este 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; Patty, 1997). Para las zonas arboladas, las camas de hojas localizadas en la superficie del suelo aumentan la capacidad de retención de una manera muy significantiva.

La comparación entre los diferentes de 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 materias orgánicas no es importante. El carácter irreversible de la retención estimado de acuerdo con las propiedades del desorción, disminuye con

la profundidad al igual que las capacidades de retención. Estos resultados indican que el isoproturon es potencialmente móvil. Esta movilidad es más grande en los horizontes 30-60 de los dispositivos con hierbas y arbolados que en los horizontes superficiales.

En segundo lugar, se deseaba saber si estas modificaciones eran debidas a un simple incremento del contenido orgánico de los horizontes superficiales o a un cambio de la naturaleza de las mismas. Constatamos que las tres moléculas presentan 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. Estos 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 estas 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 diferente debido a las diferencias de estructura.

La última pregunta era saber si los mecanismos de la retención eran modificados y conocer las consecuencias que pueden tener sobre la reversibilidad de la retención. La contribución de las 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 isopropilanilina particularmente en los en los horizontes más profundos. La movilidad de la diflufenicanil y la isopropilanilina en estos horizontes poco orgánicos continua siendo muy limitada, debida a su muy

débil solubilidad en el agua. La formación posible de la isopropilanilina durante la degradación del isoproturon trae consigo un cambio radical de comportamiento.

Estos resultados nos llevan a abordar un factor determinante en la evaluación de la disponibilidad de estas moléculas: su tiempo de residencia. La evolución de la disponibilidad en escala de tiempo de algunas semana, hacen intervenir procesos de degradación y de estabilización, es presentada en el capítulo siguiente.

Capítulo 2

Evolución de la retención con el tiempo de residencia de los plaguicidas en el suelo: acoplamiento retención-degradación

Capítulo 2

Evolución de la retención con el tiempo de residencia de los plaguicidas en el suelo: acoplamiento retención-degradación

Introducción

La transformación de los pesticidas una vez que son interceptados por los dispositivos amortiguadores, depende de manera importante de los procesos de degradación y estabilización a los que son sometidos. Estos procesos pueden ser de origen abiótico o biológico y provocan la disipación de los pesticidas, es decir la reducción de sus concentraciones en el suelo. Estos intervienen a menudo a escalas de tiempo similares, en los días y semanas que siguen a la aplicación del pesticida en el suelo.

La degradación de los pesticidas puede ser origen biológico o abiótico; la importancia de cada uno de estos orígenes depende de las propiedades de las moléculas y de las características fisicoquímicas y biológicas de los suelos. Para el isoproturon, la degradación microbiana es considerada como el principal fenómeno de disipación en el suelo (Mudd et al., 1983; Gaillardon y Sabar 1994; Lehr et al., 1996) aunque otros procesos de degradación han sido observados como la fotodegradación (Kulshrestha y Mukerjee, 1986; Mansour et al., 1999). La degradación completa o mineralización de una molécula constituye una real

depuración del agua o del suelo. Una degradación incompleta origina la formación de metabolitos cuya toxicidad puede sobrepasar el de las moléculas originales. Es el caso del isoproturon (Remde y Traunspurger, 1994; Mansour et al., 1999), la 4-isopropilanilina es más tóxico, por ejemplo (Texier et al., 2002). En el suelo, el comportamiento de estos metabolitos puede ser radicalmente diferente, como lo mostraron los resultados del capítulo 1 donde comparamos el isoproturon y la isopropilanilina.

Las interacciones responsables de la retención inicial de los pesticidas en los constituyentes del suelo pueden evolucionar con el tiempo hacia interacciones menos reversibles (Barriuso et al., 1992; Cox et al., 1998; Cox y Walker, 1999). El aumento de la retención o la reducción de la capacidad de desorción de los contaminantes con el tiempo puede se una consecuencia de los fenómenos de difusión anteriormente mencionados para explicar la retención a largo plazo. De hecho, los contaminantes una vez distribuidos dentro de las estructuras microporosas no podrían volver a pasar a la solución o bien lo harían mediante cinéticas de desorción muy lentas. Otra explicación es la evolución de las interacciones responsables de la retención más fuerte y menos reversibles. Estas culminan con la formación de residuos no extractables o residuos ligados que es considerada como un proceso de estabilización que provoca un aumento de la persistencia de los productos o de sus metabolitos (Barriuso et al., 1996; Gevao et al., 2000). Para numerosos pesticidas y contaminantes orgánicos, la estabilización de los residuos con en particular la formación de residuos no extractables, acompañados de fenómenos de degradación puede contribuir a la disipación aparente de los productos en el suelo. La formación de residuos no extractables, más que un fenómeno de descontaminación real, debe ser considerada como un fenómeno de almacenamiento (Barriuso et al., 1996; Gevao et al., 2000; Nemeth-Konda et al., 2002). De hecho, esta estabilización no lleva necesariamente a un bloqueo definitivo de los residuos. En efecto, ciertas experiencias han mostrado que los residios ligados pudieran ser removilizados por las plantas o los microorganismos de los suelos, o por las modificaciones fisicoquímicas de los suelos (Schiavon y Soulas, 1993; Bertin, 1989; Demon, 1994).

Los fenómenos de biodegradación y de estabilización pueden competir en particular cuando existen procesos de degradación acelerada, a causa de la

adaptación de comunidades microbianas capaces de utilizar los pesticidas como fuente de carbono y energía. En este caso, la mayor parte del pesticida es rápidamente mineralizado y paralelamente pocos metabolitos intermedios son encontrados en el suelo, con una mínima fracción de residuos no extractables (Barriuso y Houot, 1996). En la ausencia de degradación microbiana acelerada, la mayoría de los pesticidas son degradados por cometabolismo: la degradación del pesticida es el resultado de la actividad metabólica de comunidades que utilizan otras fuentes de carbono y energía. Este segundo mecanismo de degradación lleva generalmente a una débil mineralización y a una acumulación de productos de degradación indicando una degradación incompleta, así como una proporción elevada y creciente de residuos no extractables.

Recientemente se ha mostrado que los fenómenos de degradación acelerada también existen también para el isoproturon en suelos que han recibido aplicaciones repetidas (Cox et al., 1996; Bendin et al., 2001; Sorensen y Aamand, 2003; Sorensen et al., 2003). Sin embargo, los datos de la literatura indican que la degradación microbiana del isoproturon es de tipo cometabolica en numerosos suelos (Mudd et al., 1983; Gaillardon y Sabar, 1994;; Walker et al., 1999; Bending et al., 2001; Sorensen y Aamand, 2003). En este caso, la biodegradación del isoproturon se caracteriza por tasas de mineralización que no sobrepasan 25 % después de 2 - 3 meses (Kubiak et al., 1995; Pieuchot et al., 1996). La mineralización se acompaña de un aumento de la estabilización y la formación de residuos no extractables (Gaillardon y Sabar, 1994; Perrin-Ganier y Schiavon, 1995). Lehr et al., (1996) mostraron una relación entre el tamaño de la biomasa microbiana del suelo y la importancia de los fenómenos de degradación y de estabilización.

La presencia de materias orgánicas fácilmente utilizables por la microflora del suelo es un factor importante porque estimula la degradación por cometabolismo. Esta degradación es también la causa de un aumento de los fenómenos de estabilización (Lehr et al., 1996; Houot et al., 1998; Benoit et al., 1999). Dos hipótesis pueden explicar la relación entre la degradación cometabolica y la estabilización en forma de residuos ligados:

- ✓ Una incorporación del carbono metabolizado o de los residuos no degradados completamente en la biomasa microbiana degradante.
- ✓ Una participación de los metabolitos en las interacciones fisicoquímicas o químicas, resultando en una retención irreversible: captura física en las estructuras coloidales tridimensionales o enlaces covalente con los compuestos orgánicos (Loiseau, 2001).

En los dispositivos amortiguadores que nos interesan, las modificaciones de los horizontes superficiales en términos de cantidad de materias orgánicas, de su naturaleza y de su repartición vertical, pueden tener consecuencias importantes en los procesos de degradación y de estabilización. Así, la instalación de una barrera de hierba después del cultivo intensivo de un suelo, se traduce rápidamente en la estimulación de la actividad biológica (microflora y macrofauna) relacionada con la entrada de carbono fácilmente asimilable y un aumento de la biomasa microbiana. El suelo superficial de un dispositivo con hierba compuesto a la vez de una cubierta de hojas y residuos vegetales y una zona con una fuerte presencia de raíces, constituye une medio aeróbico favorable para la actividad biológica. Esta actividad biológica puede ser responsable del aumento de los fenómenos de degradación biológica de los pesticidas, como la que observada en los suelos con césped (Hurto y Turgeon, 1979; Hurto et al., 1979) o en los suelos de las praderas (Entry et al., 1993). Los resultados acerca de los dispositivos con hierbas del sitio experimental de La Jaillière indican una estimulación de la degradación del isoproturon en los primeros centímetros del suelo (Benoit et al., 1999). Esta disipación rápida a nivel de los horizontes superficiales de la barrera de hierba es debido por una parte al un aumento del potencial de la degradación del pesticida, en comparación con el de un suelo de cultivo, y por otra lodo a un incremento muy importante de la estabilización del isoproturon en forma de residuos ligados.

La duda sobre un riesgo de una acumulación a largo término puede establecerse si se considera esta disipación rápida en el suelo con hierbas así que las débiles cantidades de residuos interceptados inferiores a los aplicados sobre las parcelas de cultivos (CORPEN, 1997). Nos parece que es importante cuantificar la parte relativa a los procesos de degradación y de estabilización para evaluar este riesgo. También podemos preguntarnos si los procesos de disipación dominantes son la estabilización de los residuos, a través de la participación de metabolitos

parcialmente degradados, en fenómenos de retención irreversible o bien una degradación completa provocando la eliminación de los pesticidas retenidos. En el primer caso, es importante conocer las cinéticas de estabilización y la disponibilidad potencial de los residuos formados así como la proporción de isoproturon residual respecto de los metabolitos.

Estas preguntas conciernen los dispositivos con hierbas donde el fuerte gradiente de materias orgánicas, entre la superficie de hierbas y los horizontes más profundos, incluyen diferencias importantes de actividad microbiana. Estas interrogantes pueden plantearse también en los mismos términos para los otros dispositivos como los dispositivos arbolados. Asimismo, podemos interrogarnos si las diferencias de estratificación de las capas vegetales y la naturaleza de las materias orgánicas en un suelo arbolado incluye, en comparación con una barrera de hierba regulaciones diferentes de los fenómenos de degradación. Estas regulaciones podrían ser diferente, ya sea porque las actividades microbianas y las poblaciones de microorganismos son diferentes entre estos dos medios, o bien porque las modificaciones de nivel orgánico, inducido por la vegetación, influye diferentemente la evolución de la disponibilidad de los pesticidas interceptados y retenidos en los diferentes horizontes.

Para responder a este conjunto de preguntas, la disponibilidad del isoproturon y su evolución en el tiempo fueron caracterizados en tres situaciones de ocupación de suelo. En los mismos horizontes caracterizados en el capitulo precedente, buscamos cuantificar la parte relativa a procesos de degradación y los procesos de estabilización que contribuyen a la disminución de la disponibilidad en el curso del tiempo. La retención a medio plazo, la evolución temporal de la disponibilidad y la naturaleza de los residuos de isoproturon proporcionan indicadores de su movilidad y de los riesgos potenciales de transferencia en los dispositivos amortiguadores.

2.1 Material y métodos

2.1.1 Incubación

La biodegradación del ^{14}C-isoproturon fue estudiada en los horizontes 0-30 y 30-60 cm de la parcela de cultivo; 0-2, 2-13, 13-30, 30-60 cm de la barrera de hierba y 0-2 y 2-10 cm de la zona arbolada. Las diferentes muestras de suelo fueron conservadas a 4 °C durante un mes antes de su utilización. El destino del isoproturon fue seguido durante 30 días en incubaciones bajo condiciones controladas de laboratorio. La temperatura seleccionada fue de 18 °C que corresponde a la temperatura promedio en el sitio experimental de La Jaillière durante el período de verano (Patty, 1997). Después de haber secado parcialmente el suelo al aire libre durante una noche, se tamizó a 2 mm. El equivalente a 5 g de suelo seco se puso en tubos para centrifugar Corex de 25 ml. Sobre cada muestra se aportó 1 ml de una solución acuosa de isoproturon (0.66 µg l^{-1} et 8500 Bq ml^{-1}). Este aporte permite llevar los diferentes suelos a una humedad entre 80 % y 100 % de la capacidad de campo. La dosis de isoproturon aplicada es de 0.132 mg kg^{-1} de suelo seco (de acuerdo con Patty, 1997, el aporte acumulado entre 1992-1996 en los cinco primeros metros de la barrera de hierbas es de 0.200 mg de isoproturon kg^{-1} de suelo). Cada muestra fue colocada en un bocal de 500 ml herméticamente cerrado, en el cual se depositó previamente un pildorero que contenía 5 ml de NaOH a 0.5 M destinado a capturar el CO_2 producto de la respiración del suelo. Después, el conjunto de los frascos fue colocado en la obscuridad, en una incubadora con temperatura controlada a 18 °C.

Durante la incubación, se realizaron cinco levantamientos en los tiempos: 0, 3, 7, 15 y 30 días. En cada fecha, tres muestras fueron tomadas a fin de dosificar los residuos de isoproturon. En paralelo, las soluciones de NaOH fueron reemplazadas periódicamente en los días 1, 3, 7, 15, 22, 30 y analizadas su contenido de ^{14}C-CO_2 y CO_2 total.

2.1.2. Extracciones

Cada muestra fue sometida a dos tipos de extracción: una extracción con agua, que busca estimar la cantidad de residuos fácilmente disponibles en el momento del muestreo, posteriormente, se realizaron sobre estas mismas muestras, tres extracciones sucesivas con metanol a fin de agotar los residuos extractables por

este solvente. El conjunto de estas extracciones permitió evaluar la presencia de residuos en estado libre o que pueden ser desorbidos del suelo.

Para las extracciones, las muestras de suelo fueron sometidas a una agitación rotativa a 23 ± 1 °C, durante 24 h con 10 ml de $CaCl_2$ 10^{-2} M. La presencia de iones Ca^{2+} en la solución favorece la floculación de las arcillas y la separación sólido-líquido por centrifugación. Una centrifugación de 10 min a 2000 g permitió la recuperación del extracto acuoso. La medición de la radioactividad extraída se hizo por *scintillation* en medio líquido. Enseguida, la extracción de los residuos que permanecen aun en el suelo fue realizada con 10 ml de metanol, esta operación fue repetida tres veces. La primera extracción duro 24 h mientras que las siguientes fueron separadas de 6 y 13 h respectivamente. A cada extracción, una muestra de 0.5 ml fue tomada para la medición de la radioactividad. Los extractos acuosos y metanólicos fueron recuperados y conservados para el análisis cromatográfico. Las muestras de suelo fueron enseguida secadas a temperatura ambiente, homogeneizadas por molienda y conservadas para medir la radioactividad no extractable.

2.1.3 Métodos de análisis

2.1.3.1 Análisis del CO_2 total

El contenido de CO_2 total recuperado en las trampas de NaOH fue medido utilizando un analizador colorimétrico de flujo continuo (Skalar, Breda). Cada medida fue repetida tres veces en las diferentes fechas diferentes de muestreo: 1, 3, 7, 15, 22 y 30 día.

2.1.3.2 Medida de la radioactividad

La radioactividad de ^{14}C-CO_2 producida por la mineralización del ciclo bencénico del isoproturon es capturado en el NaOH y dosificada con ayuda de un contador de centelleo en medio líquido (Tri-carb 2100 TR. Packard Instrument). 1 ml de muestra es mezclado con 10 ml de liquido de centello (Packard Ultima Gold XR), después se realiza un conteo durante 10 min. La radioactividad de las soluciones

acuosas y metanólicas fue determinada de manera idéntica, pero con una muestra de 0.5 ml mezclados con 4 ml de líquido de centelleo.

2.1.3.3 Análisis cromatográfico

Los extractos acuosos fueron filtrados con papel filtro Whatman 90 (Whatman International Ltd), después concentrados en cartuchos C18 (200 mg; Alltech). Son enseguida diluidos en 6 ml de metanol. El mismo volumen de agua MilliQ es enseguida agregada a fin de obtener una mezcla 50 % metanol-50 % agua, lo que corresponde al solvente inicial para la cromatografía. En fin, las mezclas son filtradas a 0.45 µm con filtros de disco de naylon (MSI).

Los tres extractos metanólicos son reagrupados y filtrados con papel filtro Whatman 90 (Whatman International Ltd). Los líquidos filtrados son enseguida concentrados por evaporación a 55 °C bajo vacío con ayuda de evaporadores rotativos (Buchi REF y Heidolph 94200) después retomadas en una mezcla 50 % metanol - 50 % agua. Antes del análisis, las muestras son filtradas a 0.45 µm.

El análisis de los extractos acuosos y metanóliticos son realizados con ayuda de una HPLC Water. La cromatografía fue efectuada en una columna Nova-Pakc C18 (4 µm, 4.6 x 250 mm) utilizando un sistema de control de gradiente Waters 600E. El ^{14}C-isoproturon y sus metabolitos marcados son idénticos con ayuda de un detector UV de barreta de diodo (Water 996) acoplado a un contador de radioactividad de flujo continuo (Radiomatic Flo-One β A-500) funcionando en centello en medio líquido (Líquido scintillant UltimaFlp, Packard). La fase móvil es una mezcla 50:50 metanol/agua (v:v) durante 7 min, después pasado a 100 % de metanol según un gradiente lineal después de 15 min. Los volúmenes inyectados (Inyector automático Water 717) varían entre 50 y 400 µl.

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Caracterización de la actividad microbiana global

Las cinéticas de mineralización del carbono orgánico total fueron determinadas para las diferentes muestras. Estas cinéticas permiten comparar las diferentes muestras desde el punto de vista de la actividad de su microflora total. Los resultados obtenidos son presentados en la figura 2.1.

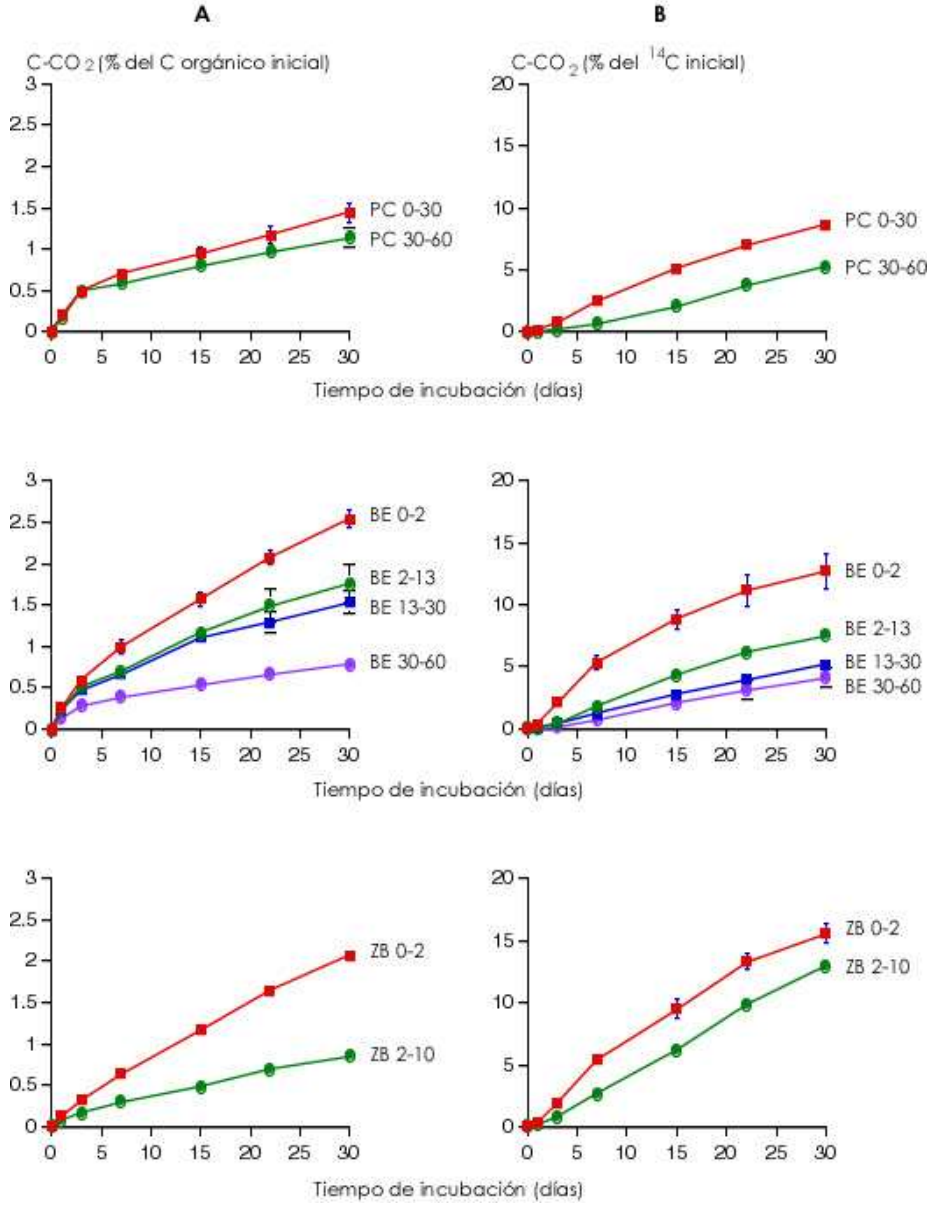


Figura 2.1 Cinéticas de mineralización del carbono orgánico total (A) y del ^{14}C-isoproturon (B) en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

La mineralización del carbono orgánico es más importante en los horizontes superficiales de los suelos con hierba y arbolados que en los suelos de la parcela de cultivo. Esto es debido por un lado a la presencia de materia orgánica fresca fácilmente asimilable (residuos vegetales, secreciones de raíces) y por otra parte a la presencia de una biomasa microbiana rica y abundante (efecto de la rizosfera) (Whitehead et al., 1979; Merckx et al., 1985; Vidon, 1997).

Para los suelos de las zonas arboladas, la fuerte mineralización del carbono orgánico (Figura 2.1) esta relacionada con sus contenidos de carbono orgánico total más elevados. Sin embargo, esta mineralización no representa más que un 0.9 % del carbono orgánico total en el horizonte 2-10 cm (Tabla 2.1). En la superficie, la materia orgánica de la zona arbolada es por lo tanto mucho menos degradable que en la cubierta de la zona de hierbas. En el horizonte superficial de la zona arbolada (ZB 0-2), el carbono orgánico se mineraliza más rápidamente a causa del débil grado de descomposición de los residuos vegetales presentes. Bajo esta cubierta, la mineralización cae a 0.9 % del carbono orgánico (mineralizado en 30 días) en un nivel netamente inferior al del horizonte 2-13 cm del suelo con hierbas (Tabla 2.1). La materia orgánica presente en el suelo con hierbas es más fácilmente degradable que en el suelo de bosque en la misma profundidad.

Para los tres tipos de ocupación de suelo, constatamos que la respiración disminuye con la profundidad (Figura 2.1 y Tabla 2.1). Para los suelos con hierbas, parece sin embargo, una disminución más progresiva de la mineralización del carbono orgánico, porque la proporción de carbono mineralizado en los horizontes 2-13, 13-30 y 30-60 cm se sitúa entre 0.8 y 1.8 % del carbono presente. Estos valores son comparables a los que son medidos en la superficie de la parcela de cultivo, pero permanecen sin embargo más elevados que esta última, excepto para el horizonte 30-60 cm (Tabla 2.1).

2.2.2 Mineralización del isoproturon

Paralelamente a la respiración global, una mineralización del isoproturon particularmente importante se observa en los horizontes superficiales de los suelos con hierba y de bosque (Figura 2.1). En estos horizontes, la mineralización en el treintavo día de incubación alcanza entre 13 y 16 % del isoproturon inicialmente aplicado.

Tabla 2.1 Porcentaje de carbono orgánico mineralizado ($C\text{-}CO_2$) y porcentaje del isoproturon mineralizado ($^{14}C\text{-}CO_2$), al treintavo día de incubación

Dispositivo Horizontes	$C\text{-}CO_2$ % del C orgánico total	$^{14}C - CO_2$ % del ^{14}C inicial
Parcela de cultivo		
PC 0-30	1.4 ± 0.1	6.5 ± 3.7
PC 30-60	1.1 ± 0.1	5.3 ± 0.8
Barrera de hierba		
BE 0-2	2.5 ± 0.1	12.7 ± 1.7
BE 2-13	1.8 ± 0.2	7.5 ± 0.5
BE 13-30	1.5 ± 0.1	5.2 ± 0.6
BE 30-60	0.8 ± 0.1	4.1 ± 1.0
Zona arbolada		
ZB 0-2	2.1 ± 0.1	15.6 ± 0.9
ZB 2-10	0.9 ± 0.0	12.9 ± 0.2

En los horizontes más profundos (30-60 cm) de la barrera de hierbas y de la parcela de cultivo, las tasas de mineralización del isoproturon tienen niveles comparables respectivamente de 4 y 5 % (Tabla 2.1). De manera similar a lo que se observó para la mineralización del carbono orgánico total, la mineralización del isoproturon disminuye con la profundidad de los suelos con hierbas, de bosque y de cultivo.

Otros autores ya han observado esta reducción de la mineralización del isoproturon con la profundidad del suelo (Johnson et al., 1998; Kristensen et al., 2001). Por ejemplo, Larsen et al., (2000), constataron una disminución de la mineralización del isoproturon en sedimentos arenosos tomados de diferentes profundidades. En nuestro caso, la mineralización superior del carbono orgánico total y del isoproturon observadas en los horizontes superficiales de suelo es explicada por un contenido de carbono orgánico más elevado que permite tener una población microbiana más activa en comparación con la de los horizontes más profundos.

La comparación de las cinéticas mostró un desfase en el inicio de la incubación del isoproturon, particularmente en los horizontes profundos de los suelos con hierbas y arbolados. En efecto, esta fase de lactancia de 2 a 3 días es observada en las cinéticas de mineralización del isoproturon. Esta fase corresponde al crecimiento de las poblaciones microbianas especificas responsables de la degradación del compuesto (Kubiak et al., 1995; Perrin-Ganier y Schiavon, 1995). Esta fase no esta presente en las cinéticas de mineralización del carbono orgánico total. A pesar de esta ligera diferencia en las cinéticas, una relación general aparece entre la actividad de la microflora total y la mineralización del isoproturon.

2.2.3 Degradación del ^{14}C-isoproturon e identificación de sus principales metabolitos

Los resultados de la degradación de los ^{14}C-isoproturon en los diferentes horizontes de suelo son presentados en las figuras 2.2 y 2.3 y reagrupados en forma de tablas en el anexo 2.1. Es la particion del isoproturon y de sus principales metabolitos detectados en los extractos en agua y metanol tales como el monodimetil-isoporturon, la isopropilanilina y la didemetil-isoproturon.

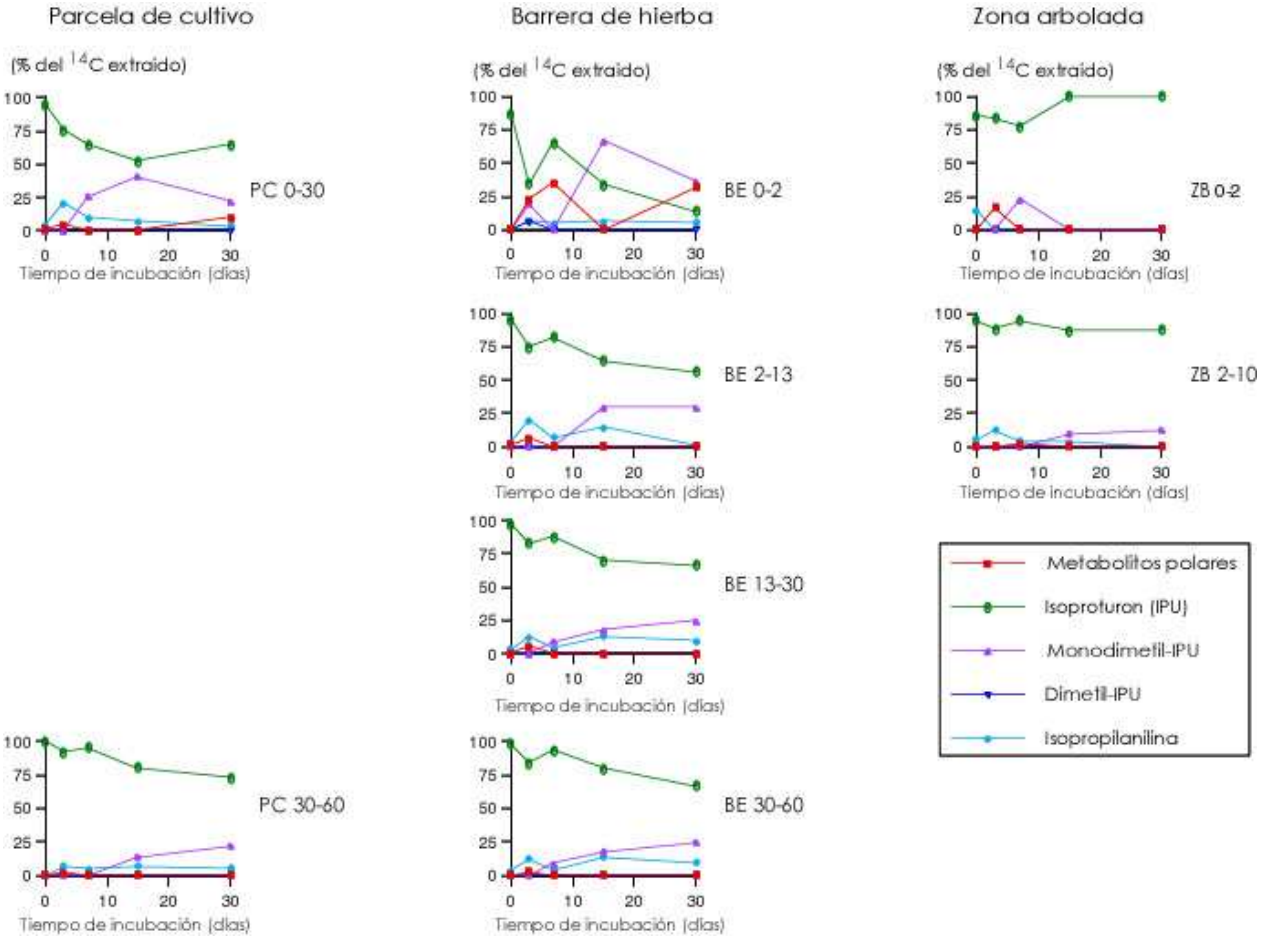


Figura 2.2 Cinéticas de distribución del isoproturon y de sus principales metabolitos en los extractos $CaCl_2$ para los diferentes horizontes de los suelos de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

- **Monodimetil-isoproturon**

El principal metabolito detectado en los extractos de agua y de metanol es el monodimetil-isoproturon. Este metabolito es principal metabolito del isoproturon en numerosos suelos (Fournier et al., 1975; Gaillardon y Sabar, 1994; Pieuchot et al.,

1996; Johnson et al., 2000; Perrin-Ganier et al., 2001). En los extractos de agua, el monodimetil-isoproturon aparece generalmente entre el tercero y séptimo día de incubación en los horizontes superficiales de las parcelas de cultivo (PC 0-30) y de los dispositivos con hierbas y de bosque (1-7 % del ^{14}C inicial) (Anexo 2.1). Después de 15 días de incubación este metabolito llega a ser el principal metabolito en los extractos de agua de las muestras superficiales (BE 0-2) de los suelos con hierbas (67 % del ^{14}C extraído). El isoproturon por el contrario, continúa siendo el principal compuesto en los horizontes de trabajo (0-30 cm) los suelos de cultivo después de 30 días de incubación (65 % del ^{14}C extraído). En este horizonte la proporción de monodimentil-isoproturon en los extractos de agua disminuye con la profundidad del suelo (Figura 2.2). Finalmente, en los horizontes superficiales de los suelos arbolados (ZB 0-2)., el isoproturon continua siendo mayoritario en los extractos acuosos. En efecto, el monodimetil-isoproturon alcanza un máximo que no sobrepasa 1 % del ^{14}C en las primeras semanas de incubación inicial.

En extractos de metanol, el monodimetil-isoproturon aparece entre el tercer y séptimo día de incubación pero en cantidades más importantes que en los extractos acuosos (Figura 2.3). Las proporciones más elevadas fueron observadas en las horizontes superficiales de la barrera de hierbas en el 15° día de incubación (14 % del ^{14}C inicial sea 55 % del ^{14}C extraído) y en el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo al 30° día (9 % del ^{14}C inicial sea 52 % del ^{14}C extraído).

En los horizontes superficiales de la zona arbolada, éste metabolito aparece en cantidades mucho más débiles y únicamente al inicio de la incubación. A lo opuesto de los suelos de hierbas y de bosque, las cantidades de monodimentil-isoproturon aumentan progresivamente en los horizontes de los suelos de cultivo, para alcanzar el máximo al final de la incubación (Figura 2.3).

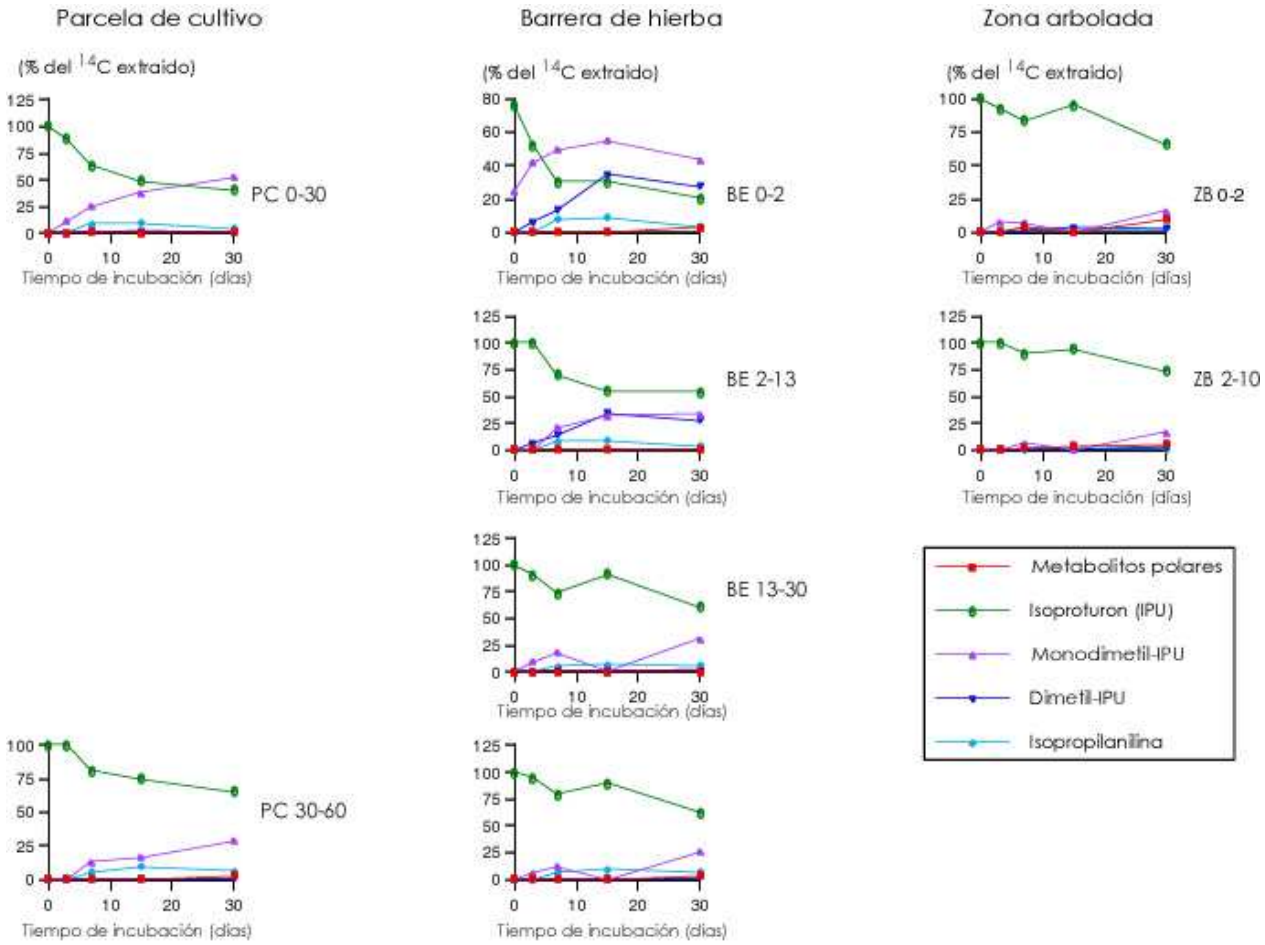


Figura 2.3 Cinéticas de distribución del isoproturon y de sus principales metabolitos en los extractos de metanol para los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona de bosque (ZB).

- **Isopropilanilina**

El segundo metabolito detectado es la isopropilanilina. En los extractos de agua, aparece durante la primera semana de incubación; los porcentajes más elevados fueron observados en los horizontes superficiales: BE 0-2, BE 2-13, ZB 0-2, ZB 2-10 y PC 0-3, representando del 1 al 5 % del ^{14}C inicial sea el 4 a 23 % del ^{14}C extraído (Figura 2.2).

En los extractos de metanol, la isopropilanilina no aparece generalmente que al séptimo día de incubación, en ligera diferencia en comparación con los extractos acuosos. De una manera análoga, la máxima cantidad de isopropilanilina fue observado al 7° y al 15° día de incubación, después, la proporción de

isopropilanilina disminuye (Figura 2.3). Los niveles superficiales de los suelos con hierbas, arbolados y de cultivo presentan de nuevo los valores más elevados: del 1 al 3 % del ^{14}C inicial sea 2 al 10 % del ^{14}C extraído.

- **Didemetil-isoproturon**

El didemetil-isoproturon es el tercer metabolito detectado. En los extractos de metanol, aparece al tercer día de incubación en el horizonte 0-2 cm de la barrera de hierba (2 % del ^{14}C inicial sea 6 % del ^{14}C extraído) y al séptimo día en el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo. El didemetil-isoproturon no fue detectado en los extractos acuosos (Figura 2.2).

A parte de estos tres principales metabolitos detectados, se observaron otros que aparecen esporádicamente en los extractos de agua y metanol (Figuras 2.2 y 2.3). Sin embargo, no fue posible identificarlos con el HPLC.

En resumen, la degradación es mucho más intensa en los horizontes superficiales y en particular en los primeros centímetros de los suelos con hierbas. Esta degradación es observada a través de la disminución de la proporción de isoproturon en los extractos y de la aparición concomitante de metabolitos como el monodimetil-isoproturon y la isopropilanilina. Si bien la degradación en el horizonte de trabajo de la parcela de cultivo (PC 0-30) es importante, esta es sin embargo más lenta y progresiva que la observada en los suelos de la barrera de hierba y la zona arbolada. Los diferentes niveles de extracción en agua y metanol de los dos principales metabolitos indican que los metabolitos formados en el curso de la degradación son cada vez mas retenidos por el suelo. Una diferencia bastante marcada aparece igualmente entre los horizontes superficiales de la barrera de hierbas y la zona arbolada, con una degradación menos rápida en la zona arbolada.

2.2.4 Disponibilidad del isoproturon y cinéticas de retención a plazo medio

En base a las concentraciones de isoproturon, un coeficiente de partición del isoproturon entre la fase acuosa y la fase sólida fue estimado en el curso de la incubación utilizando las concentraciones de isoproturon en los extractos de $CaCl_2$

(Gaillardon y Sabar, 1994). Las variaciones de concentración de isoproturon en los extractos metanolicos permitieron estimar las cantidades de isoproturon no degradado que permanece adsorbido en el suelo en el curso de la incubación (Benoit et al., 1999) :

$$K_d = \frac{\text{Concentración de IPU en los extratos acuosos}}{\text{Concentración total de IPU en el suelo}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Los resultados obtenidos son presentados en la figura 2.4. Estos resultados muestran una diferencia importante del comportamiento del isoproturon en los suelos de los dispositivos con hierbas y en de los de la parcela de cultivo y la zona arbolada.

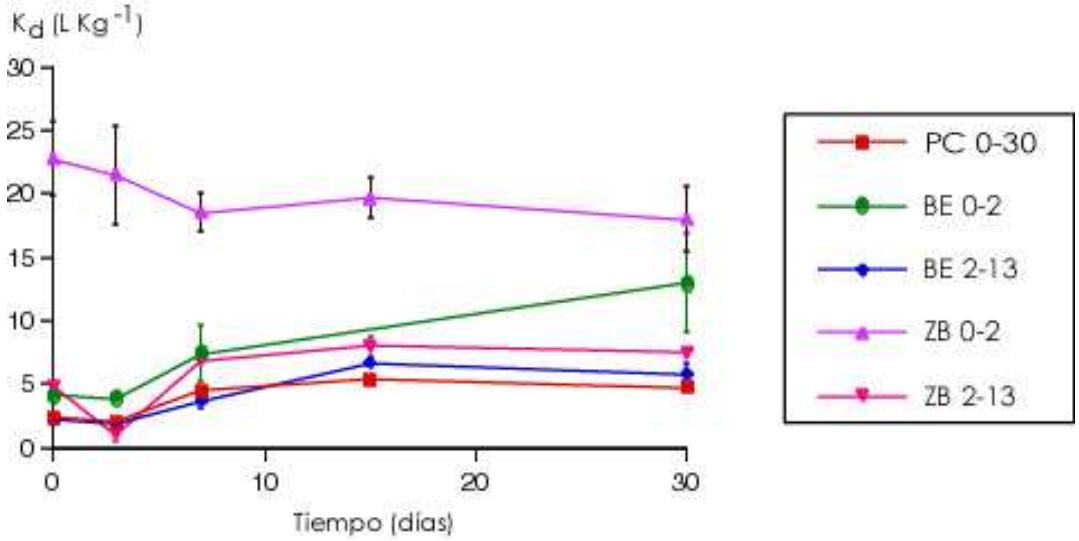


Figura 2.4 Evolución del coeficiente de partición K_d del isoproturon en función del tiempo para los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

En los suelos de la barrera de hierba, el aumento de la retención con el tiempo es mucho más neto para los horizontes superficiales 0-2 y 2-13 cm que en el horizonte 30-60 cm. Se observan variaciones de K_d parecidas a las observadas en un estudio realizado anteriormente sobre el isoproturon en los horizontes superficiales de las barreras de hierbas y de la parcela de cultivo (Benoit et al., 1999). Tales variaciones de K_d ya han sido asimismo observadas para el isoproturon en otros tipos de suelo (Gaillardon y Sabar, 1994; Cox y Walker,1998; Walker y Jurado-Exposito, 1998). El aumento de los K_d estimados después de la extracción indica una disminución de la disponibilidad del herbicida en el curso de su tiempo de permanencia en el suelo. Este aumento aparente no es únicamente debido a una cinética de retención lenta, en parte controlada por los procesos de difusión, si también a la disminución de las concentraciones en los extractos $CaCl_2$ ocasionada por la

degradación del herbicida en la solución acuosa (Cox et Walker, 1998). Es en efecto en los horizontes 0-2 y 2-13 cm de los suelos con hierbas que la degradación del isoproturon es la más importante. Por comparación, constatamos que el K_d no aumenta en la capa superficial de la zona arbolada y muy poco en el horizonte 2-10 cm.

La cuantificación de los residuos extractables del isoproturon permitió conocer la evolución de la extractabilidad de los residuos del isoproturon en el curso de las incubaciones. Los resultados obtenidos son presentados en la figura 2.5 y reagrupados en forma de tablas en el anexo 2.2. Estos resultados muestran una diferencia importante de comportamiento del isoproturon en los suelos de las parcelas de cultivo y en los de los dispositivos con hierbas y arbolados. En todos los casos, la extractibilidad de los residuos del isoproturon disminuye rápidamente en el curso del tiempo, traduciendo una disminución rápida de la disponibilidad de estos residuos.

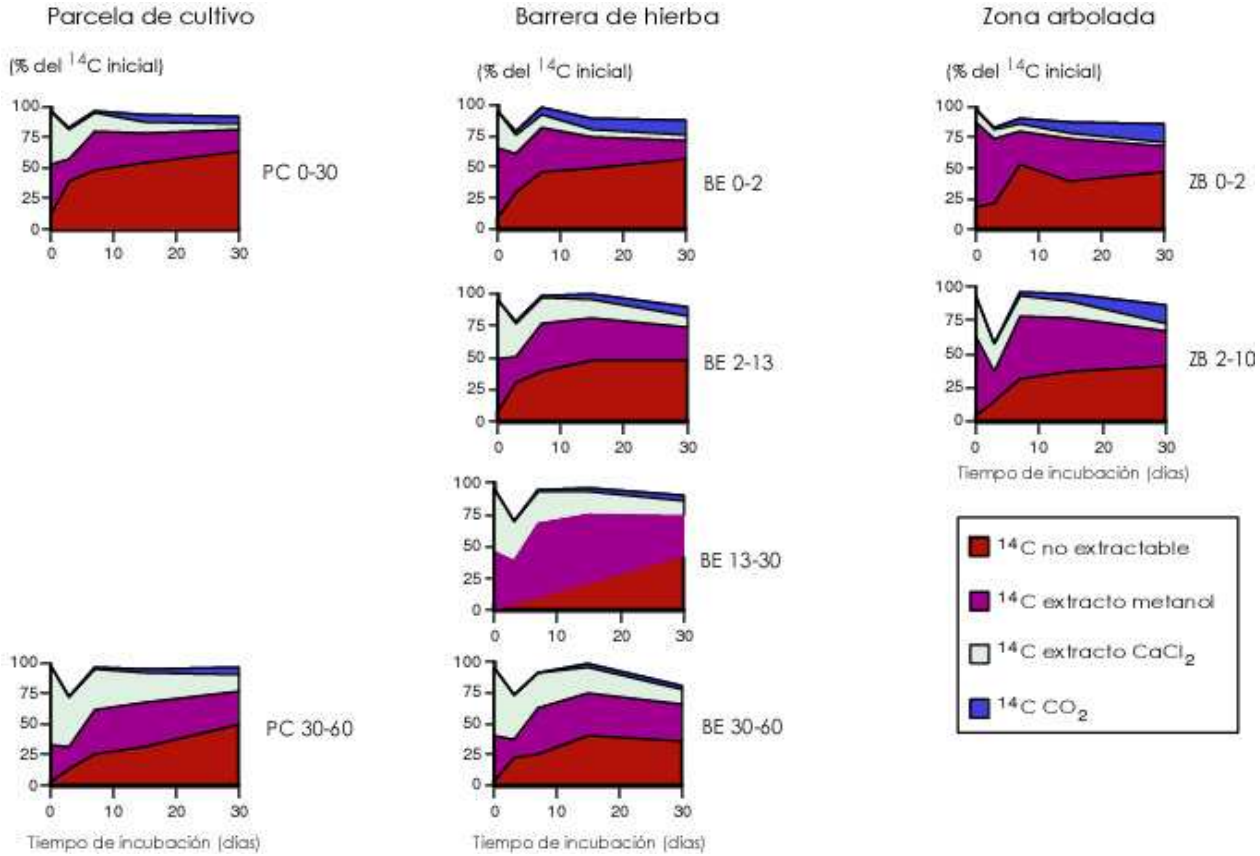


Figura 2.5 Cinéticas de distribución del ^{14}C entre los residuos mineralizados, extraídos con agua, extraídos con metanol, y no extractables para los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

La disminución de la cantidad de residuos extractables en el agua es tan rápida en los suelos superficiales de la barrera de hierbas (BE 0-2) como en los horizontes 0-30 cm de la parcela de cultivo. Después de treinta días de incubación, la proporción de estos residuos extractables en el agua es sin embargo débil para todas las muestras superficiales. En una profundidad de 30-60 cm, la proporción de residuos extractables en el agua representa entre 12 y 28 % del ^{14}C inicial (Figura 2.5).

Las cantidades de residuos de ^{14}C-isoproturon extraídas con metanol disminuyen de manera menos rápida que los residuos extraídos con agua cualquiera que sea la naturaleza de las muestras. La disminución más marcada concierne a los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y cultivados. Después de treinta días, las proporciones de ^{14}C-isoproturon extractabais por el metanol no son más que de 15 al 17 % del ^{14}C inicialmente aportado, para los horizontes 0-2 cm de la barrera de hierbas y 0-30 cm de la parcela de cultivo contra 21 % para el horizonte 0-2 cm de la zona arbolada (Figura 2.5).

2.2.5 Cinéticas de formación de los residuos no extractables - estabilización de los residuos

De manera paralela a la disminución de la extractibilidad de los residuos y a la mineralización del isoproturon, una proporción creciente de residuos de isoproturon se encuentra en formas no extractables. Para todos los suelos estudiados, esta proporción aumenta rápidamente en los primeros días de incubación. La disminución de la extractibilidad de los residuos alcanza es más marcada en los horizontes superficiales de los suelos particularmente los de los dispositivos con hierbas y arbolados. La comparación de los horizontes superficiales (0-2 cm) de los suelos con hierbas y arbolados muestra sin embargo una tendencia más fuerte a formar residuos no extractables para los primeros. La tendencia a formar estos residuos no extractables disminuye igualmente con la profundidad (Figura 2.6).

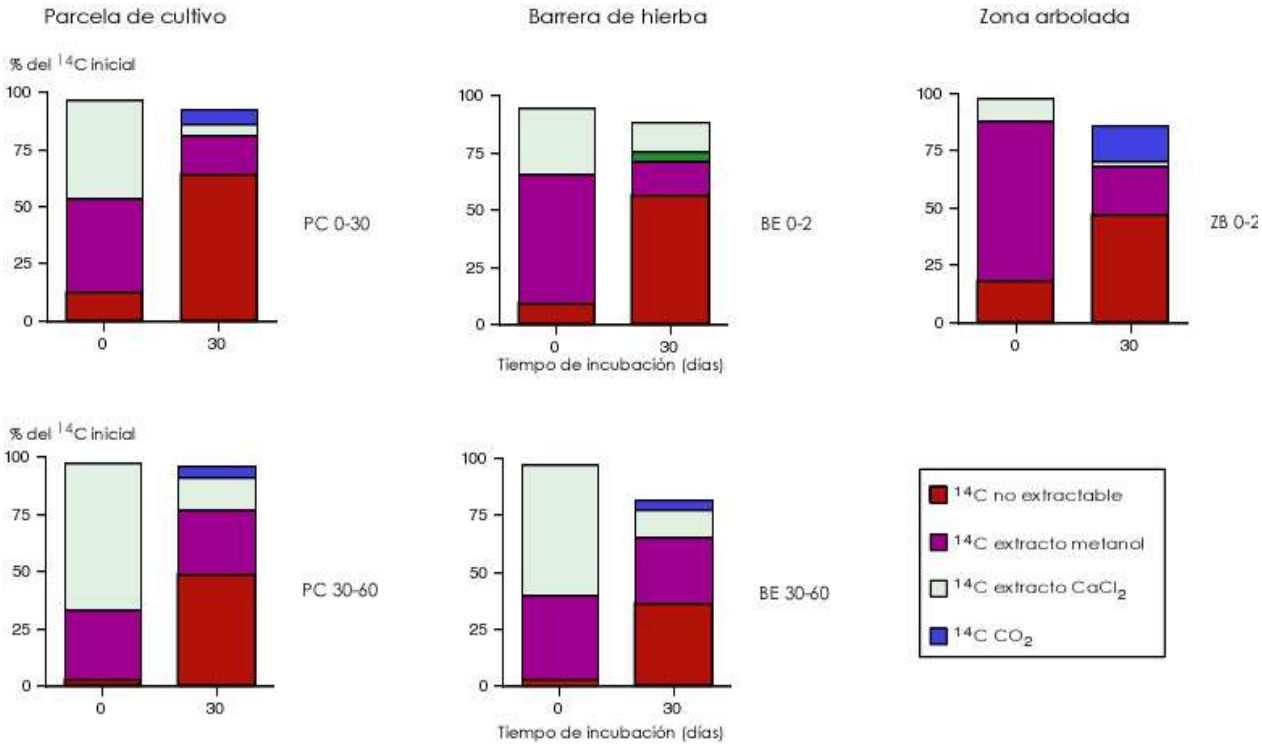


Figura 2.6 Distribución del ^{14}C entre los residuos mineralizados, extraídos con agua, extraídos con metanol, y no extractables despues de 30 días de incubación en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

Constatamos que la formación de residuos no extractables es más importante, en los horizontes superficiales 0-30 cm de la parcela de cultivo (64 % del ^{14}C inicial), que en los horizontes 0-2 cm de la barrera de hierbas (49% del ^{14}C inicial) y de la zona arbolada (47 % del ^{14}C inicial). Este resultado es sorprendente y contradictorio con los resultados obtenidos anteriormente en este sitio de La Jaillière (Vidon, 1997).

2.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que la mineralización del isoproturon es especialmente importante en los horizontes superficiales de suelos con hierbas y arbolados. En las condiciones de incubación, esta mineralización puede alcanzar hasta el 19 % del isoproturon aplicado después de 30 días. Un análisis de estos resultados indica que hay una relación general entre la actividad de la microflora y la mineralización del isoproturon. Para este herbicida, este tipo de relación ya ha sido observada por otros autores (Lehr et al., 1996; 2002). Para los suelos con hierbas y arbolados, esto se traduce por una potencia más fuerte de mineralización del isoproturon en los primeros centímetros de suelo. Por otro lado, hemos mostrado una reducción de la mineralización del isoproturon con la profundidad de la misma manera que disminuye la mineralización del carbono orgánico total. Estos resultados confirman y completan los de los estudios realizados anteriormente en el sitio de La Jaillière (Vidon, 1997; Benoit et al., 1999).

Uno de los objetivos específicos de este capítulo era saber si los principales procesos de disipación eran la estabilización de residuos por medio de la participación de metabolitos en los fenómenos de retención irreversible o en la degradación completa que provoca la eliminación de los pesticidas retenidos. Los resultados muestran un aumento de la degradación del isoproturon en los horizontes superficiales de los suelos con hierba. Estas potencialidades de degradación disminuyen con la profundidad. Si comparamos la zona de hierbas con la zona arbolada, la degradación es más intensa bajo la cubierta de hierbas. La formación de residuos no extractables es decir, poco disponibles, es particularmente importante en los horizontes dónde la degradación es la más activa. Así, la estabilización de los residuos de isoproturon es máxima en la barrera de hierbas y netamente más importante que en los horizontes superficiales del suelo arbolado. Esta relación entre la degradación y la formación de residuos no extractables es revelada por diferentes autores para el isoproturon (Gaillardon et Sabar, 1994; Perrin-Ganier et al., 1995; Lehr et al., 1996; Bending et al., 2001). Podemos hacer la hipótesis de una partición de los metabolitos en la formación de los residuos no extractables. Así, la ausencia de isopropilanilina, en particular después de dos semanas de incubación, en los suelos donde la degradación es la más intensa, podría ser explicada por una retención irreversible de este metabolito, a medida que el se forma. De acuerdo con la literatura, este tipo de derivado es

muy reactivo con la materia orgánica y puede formar enlaces covalentes irreversibles (Thorn et al., 1996). Esta formación de residuos no extractables aparece como una de las principales vías de la disipación del isoproturon en los suelos de los dispositivos con hierbas y arbolados así como en los suelos de la parcela de cultivo.

La disipación rápida del isoproturon en los suelos con hierbas y arbolados indica un papel de descontaminación interesante en comparación con un suelo agrícola, ya que la degradación y la mineralización del isoproturon aumentan. Sin embargo, el débil potencial de degradación de los horizontes 30-60 cm indica que la eficacia de los sistemas amortiguadores a través de los procesos de degradación y estabilización de los productos interesados, es mucho más importante en los horizontes superficiales de suelo.

El segundo objetivo era conocer las cinéticas de estabilización y la disponibilidad potencial de los residuos formados. En efecto, la existencia de residuos no extractables en cantidades importantes representa una forma localizada de contaminación diferida (Perrin-Ganier et al., 1995). Además, esta estabilización no supone un bloqueo definitivo y ciertas experiencias han mostrado que estos residuos pueden ser removidos, liberados por los microorganismos de los suelos (Demon, 1994) o por modificaciones fisicoquimicas de los constituyentes de los suelos (Schiavon, 1983) o bien absorbidos por las plantas (Bertin, 1990). Constatamos una formación rápida de residuos no extractables sobre todo en los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y arbolados. Como ya lo hemos explicado, este aumento de los residuos no extractables representa un riesgo de contaminación a largo plazo.

Este capítulo buscaba como tercer punto conocer la proporción de isoproturon residual comparación con sus metabolitos. Los resultados muestran que para los suelos de cultivo y arbolados, el isoproturon permanece en la mayor parte de los casos, la principal molécula en los extractos de agua y metanol, después de 30 días de incubación (100 a 40 % del ^{14}C extraído). El comportamiento es diferente para el horizonte 0-2 cm del suelo con hierbas. La proporción de isoproturon en los extractos (14 a 20 % del ^{14}C extraído) es inferior al de uno de sus metabolitos, el monodimetil-isoproturon (36 a 43 % del ^{14}C extraído). Para los tres tipos de ocupación de la suelo, la cantidad de isoproturon residual presente en las extractos

aumenta significantemente con la profundidad de los suelos indicando una reducción de su degradación.

La comparación de los sistemas arbolados y de hierbas muestra similitudes de comportamiento del isoproturon. El aporte de materias orgánicas debido a la implantación de un dispositivo arbolado, estimula la actividad microbiana y aumenta la capacidad de degradación del suelo de manera significativa. Como en el caso de los suelos con hierbas, este potencial es superior en la superficie y decrece con la profundidad. Para el isoproturon esta degradación modifica rápidamente la disponibilidad de los residuos y conlleva a la formación de residuos muy poco disponibles. Esto es explicado por el aumento de la actividad microbiana en los horizontes superficiales influenciados directamente por la vegetación. Sin embargo, la degradación en el suelo arbolado es menos rápida que en los suelos con hierbas. Este resultado muestra que la regulación de los acoplamientos entre la degradación como la naturaleza de las materias orgánicas y la actividad microbiana, que pueden diferir de manera significativa entre un suelo con hierbas y un arbolado.

Finalmente, mostramos que las modificaciones de nivel orgánico influenciados por la vegetación tienen una influencia sobre la evolución de la disponibilidad de un herbicida como el isoproturon interceptado y retenido al nivel de los diferentes horizontes. La implantación de un dispositivo con hierbas o arbolado provoca un aumento rápido de la proporción de materias orgánicas notablemente en los primeros centímetros de suelo. La naturaleza y el grado de evolución de las materias orgánicas varían según la profundidad. Esta variación en el volumen, naturaleza y evolución de las materias orgánicas contenidas en los horizontes diferentes de suelos, provoque modificaciones significativas de capacidad de retención de los suelos y de disponibilidad. Así, la retención del isoproturon y su carácter irreversible son más importantes en los horizontes más superficiales de los suelos con hierbas y arbolados en presencia de materias orgánicas poco evolucionadas.

Así, estos dos primeros capítulos muestran que la naturaleza y el grado de evolución de las materias orgánicas tienen una influencia muy importante en la retención de las tres moléculas y en la degradación del isoproturon en particular para los

horizontes de los suelos con hierbas y arbolados. Esto podría tener un papel mayor en el destino de las moléculas retenidas: la reversibilidad de la retención, la degradación y la estabilización. Esto justifica el trabajo presentado en el capítulo siguiente, dónde nos interesamos particularmente en aislar constituyentes orgánicos procedentes de los tres tipos de ocupación de suelo.

Capítulo 3

Separación de materias orgánicas mediante técnicas de fraccionamiento granulométrico

Capítulo 3

Separación de materias orgánicas mediante técnicas de fraccionamiento granulométrico

Capítulo 3

Separación de materias orgánicas mediante técnicas de fraccionamiento granulométrico

Introducción

Los resultados de los primeros dos capítulos demuestran el papel importante de las interacciones entre los herbicidas y las materias orgánicas de los suelos. El enfoque global que utiliza parámetros como el K_{oc} muestra diferencias relacionadas con la naturaleza de las materias orgánicas del suelo (MOS). Sin embargo, no permite explicarlas debido a la gran heterogeneidad de las MOS a la escala de una muestra de suelo. Una posible manera de estudiar el papel de las diferentes MOS en la retención de herbicidas es reducir su heterogeneidad aislando y separando fracciones menos heterogéneas que el suelo considerado en su totalidad. Es el objetivo de la utilización de las técnicas de fraccionamiento de MOS.

Ampliamente utilizadas en los estudios sobre la dinámica y la figura caracterización de las MOS, algunas técnicas de fraccionamiento pueden adaptarse al estudio de la dinámica de los pesticidas o de los contaminantes orgánicos en los suelos (Andreux et al., 1991; Barriuso et al., 1991[a]). En laboratorio, y también en condiciones de campo, estas técnicas permiten seguir la formación y la incorporación de los residuos de pesticidas en el tiempo:

- en las fracciones orgánicas aisladas por extracción química, los ácidos fúlvicos, los ácidos húmicos y la humina (Khan, 1980; Bertin, 1989),

➲ o en las fracciones granulométricas aisladas por separación física acoplando técnicas de dispersión, de tamizado y de sedimentación (Barriuso et al., 1991[a]; 1999[b]).

- **Interés de las técnicas de fraccionamiento físico de las MOS**

Esta segunda categoría de técnicas aparece como la más adaptada al estudio de las interacciones entre los pesticidas y los elementos orgánicos porque son poco o nada destructivas de las estructuras químicas originales de los constituyentes (Cambardella et Elliott, 1993). Al contrario de los métodos de fraccionamiento químico que modifican la naturaleza de algunos compuestos orgánicos del suelo después de su extracción en medio alcalino (Schnitzer et Kahn, 1972; Stevenson, 1985), estas técnicas no modifican las interacciones físico químicas entre los pesticidas y los constituyentes orgánicos.

Las técnicas de separación física, basadas en el tamaño granulométrico y/o en la densidad de las partículas del suelo, son eficaces para separar las materias orgánicas según su grado de humificación y su edad (Andreux et al., 1980; Tisdall et Oades, 1982; Christensen et Sorensen, 1985; Balesdent et al., 1987). Es normalmente considerado que las fracciones > 50 µm contienen MOS poco descompuestas mientras que las fracciones< 50 µm contienen fracciones más humificadas. Estas técnicas son muy utilizadas en los estudios sobre la naturaleza y la localización (Anderson et al., 1981; Cambardella y Elliot, 1993; Nelson et al., 1999; Solomon et al., 2002), las dinámicas de evolución (Andreux et al., 1980; Christensen, 2001; Chefetz et al., 2002) y sobre la biodegradación (Monrozier et al., 1991; Spaccini et al., 2000) de las MOS. Numerosos trabajos muestran que las MOS presentan diferentes estructuras y diferentes dinámicas de evolución según las fracciones a las que están asociadas (Tiessen y Stewart, 1983; Catroux y Schnitzer, 1987; Séller y Beare, 1997).

Utilizando estas técnicas de fraccionamiento granulométrico, Barriusos et al., (1991[a]) mostró que las fracciones más gruesas (200-50 µm) que contienen las materias orgánicas frescas o pocos humificadas retienen una concentración más grande de residuos de no extractables de atrazina que las fracciones más finas que contienen las materias orgánicas más humificadas. A partir de estos resultados, los autores sugirieron que los mecanismos responsables de la estabilización de los residuos de

pesticidas depende de la naturaleza de las materias orgánicas y en particular de su grado de humificación.

Otros trabajos (Nkedi-Kizza et al., 1983; Paya-Pérez et al., 1992) sobre la retención de pesticidas en fracciones granulométricas de suelo han intentado ponerlo en correlación con la naturaleza de las materias orgánicas.

- **Criterios de decisión de un método de fraccionamiento físico de las MOS**

Diferentes métodos de fraccionamiento físico permiten estudiar la distribución de las materias orgánicas del suelo. Un primero grupo de métodos buscan conseguir la distribución de las partículas elementales después de la destrucción completa de la estructura del suelo. El objetivo es aislar las partículas primarias, orgánicas y minerales para estudiar sus propiedades físicas y químicas de una manera individual (Christensen y Sorensen, 1985; Christensen, 2001). Este acercamiento ha sido privilegiado en los estudios sobre las interacciones entre los pesticidas y constituyentes orgánicos o minerales (Nkedi-Kizza et al., 1983; Paya-Pérez et al., 1992; Laird et al., 1994). Por otro lado, Barriuso et al., (1994), mostró que existen variaciones importantes de sorción de la atrazina en las diferentes fracciones granulométricos, con coeficientes de retención superiores para las fracción gruesas que contienen materias orgánicas frescas o poco descompuestas.

Un segundo grupo de métodos pretende conseguir una distribución de los agregados vía un destructuración parcial del suelo. Los agregados son unidades estructurales constituidas de numerosas partículas minerales y orgánicas que presentan entre ellas fuerzas de cohesión superior a las partículas circundantes (Oades, 1993). Según el tamaño de estas unidades estructurales, se distinguen los microagregados (< 200 µm) formados principalmente por complejos órgano-minerales constituidos a la vez por arcillas y minerales amorfos en interacciones con compuestos orgánico humificados, polisacáridos y microorganismos y los macro-agregados (> 200 µm). Éstos últimos descienden de la asociación de micro-agregados con otras partículas minerales como los limos o arenas, microorganismos, hifas de hongos, restos vegetales y agentes de unión, principalmente polisacáridos de origen vegetal y microbiano (Tisdall y Oades, 1982). Los macro-agregados consolidados esencialmente por materias orgánicas poco o no descompuestas (Elliott, 1986), son en general menos estables que los micro-agregados (Andreux et al., 1980; Oades y Water, 1991). El interés principal de

la separación en agregados es alcanzar la distribución espacial heterogénea de las diferentes MOS contenidas en los micro- y macro-agregados diferentes por su composición química, su degradabilidad y su edad (Elliot, 1986; Puget et al., 1995; Grégoritch et al., 1989).

La comparación de los trabajos que aparecen en la literatura muestra que no existe un método único de fraccionamiento. Por consiguiente, un método no es transportable de un suelo. A fin de aislar las fracciones granulométricas correspondientes a partículas elementales, nosotros intentamos separar los agregados de suelo en micro-agregados que contienen materia orgánica humificada, y en partículas elementales bajo la acción de tratamientos mecánicos (Bruckert y Kilbertus, 1980; Monrozier et al., 1991). Los métodos de fraccionamiento físico son utilizados de preferencia en suelos que han sido esparcidos previamente en agua. La validez de tal fraccionamiento depende por consecuencia de la dispersión del suelo que permita a la vez una dispersión máxima del suelo y una extracción y una alteración física o química de las MOS y de las partículas elementales (Séller et al., 1991). Para esto, los fraccionamientos son efectuados en medios acuosos después de dispersión y desintegración de los suelos por medio de agitación de las suspensiones de suelo-agua en presencia de agentes dispersantes (Kettler et al., 2001), de canicas (Andreux et al., 1980; Balesdent et al., 1991; Brückert, 1994; Balabane y Balesdent, 1995), y por la aplicación de ultrasonidos (Christensen y Sorensen, 1985; Amelung et al., 1999a, 1999b; Shang y Tiessen, 2000).

Los ultrasonidos son a menudo seleccionados como los medios de dispersión que permiten generalmente alcanzar una dispersión casi total de los agregados superiores a 2 µm (Balesdent et al., 1991). Sin embargo, no existe a nuestro conocimiento, un protocolo normalizado de zonificación para todos los tipos de suelos. La eficacia de la dispersión depende de varios factores como el tiempo de la aplicación de los ultrasonidos, la relación sólido-agua de la suspensión y las figura características del equipo (Christensen, 1992; Schmidt et al., 1999a; Roscoe et al., 2000) que traducen la cantidad total de energía de dispersión aplicada en la suspensión y que puede variar de 90 a 5350 J ml^{-1} según el resumen elaborado por Christensen (1992) de los trabajos existentes. Estos niveles de energía pueden provocar en algunos casos, una redistribución de las diferentes fracciones y hacer varían sus volúmenes respectivos en carbono orgánico (Gregorich et al., 1988; Balesdent et al., 1991; Roscoe et al., 2000).

El objetivo de relacionar la naturaleza química de las materias orgánicas y sus propiedades de adsorción/deserción de los herbicidas, nos guió a privilegiar el diseño de un método que permita obtener constituyentes primarios, partículas minerales y orgánicas, sin provocar modificaciones físicas de las diferentes fracciones recuperadas. Uno de los objetivos específicos es la separación y la recuperación de las materias orgánicas particulares (MOP). Estas materias orgánicas están presentes en abundancia en los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y arbolados y son susceptibles a tener un papel importante en la retención de los pesticidas presentes en las escorrentias que llegan a la barrera de hierbas o a los suelos arbolados. Una parte de estas MOP se encuentran en los macro-agregados estables y en estado libre (Puget et al., 1995). El objetivo es en particular perfeccionar un método de dispersión y de desintegración de suelos con hierbas y de bosque tienen en principio una fuerte estabilidad estructural. Este método de fraccionamiento se usará para la separación de las diferentes materias orgánicas contenidas en los suelos de los diferentes horizontes de los suelos cultivados, con hierbas y arbolados. Para validar el método de separación retenido, el uso de la difracción del láser permitió probar las clases de tamaño y la homogeneidad de las fracciones obtenidas.

3.1 Material y métodos

3.1.1 Pruebas preliminares: Comparación de dos métodos de fraccionamiento

Algunas pruebas preliminares fueron realizadas para perfeccionar un método de fraccionamiento de las partículas de suelos en medio acuoso, sin provocar modificaciones físicas en las diferentes fracciones granulométricas recuperadas. Clasificadas según la escala internacional (Asociación Internacional de la Ciencia del Suelo, 1930) de la manera siguiente: arenas gruesas (> 200 $\mu m_{minerales}$, > 200 $\mu m_{orgánicas}$), arenas finas (200-50 $\mu m_{minerales}$, 200-50 $\mu m_{orgánicas}$), limos (50-2 µm) y arcillas (< 2 µm) (Matthieu y Pieltain, 1998). Este protocolo deber permitir separar MOS frescas o poco humificadas localizadas mayormente en las fracciones > 50 µm de las MOS humificadas localizadas en las fracciones< 50 µm (Andreux et al., 1980, 1991; Balesdent et al., 1991; Barriuso et al., 1996).

Se compararon los protocolos de fraccionamiento de suelo utilizados por Balesdent et al., (1991) y por Andreux et al., (1980). Tres métodos de separación física fueron utilizados: cerniendo para separar la fracción > 50 µm, sedimentación acelerada para aislar la fracción < 50 µm y flotación en el agua para recuperar la MOS ligeras de las fracciones > 200 µm y 200-50 µm. Para la dispersión del suelo, no se utilizó ningún agente de dispersión química, y diferentes variantes fueron probadas: uso de canicas de vidrio (de 5 y 10 mm de diámetro), aplicación de ultrasonidos sobre la fracción < 50 µm (sonda o baño) y uso de diferentes relaciones de sólido:agua de la suspensión inicial (1:2 o 1:3) (Cuadro 3.1).

Tabla 3.1 Variantes probadas para el fraccionamiento físico del suelo

Método	Relación sólido:agua	Dispersión	Aplicación de los ultrasonidos
Balesdent et al., (1991)	1:2 contra 1:3	Canicas de vidrio Diámetro 5 mm	Sonda contra Baño
Andreux et al., (1980)	1:2 contra 1:3	Canicas de vidrio Diámetro 10 mm	Sonda contra Baño

3.1.2 Características de los suelos utilizados en las pruebas

El suelo utilizado en las pruebas corresponde al horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas. Este horizonte presenta un fuerte nivel de agregación vinculada a las raíces y posee, en principio una fuerte estabilidad estructural. Las características químicas de este horizonte son las siguientes: contenido de carbono (C), 1.75%, contenido de nitrógeno (N), 1.79%, relación C:N 10.53. La granulometría del suelo es de 23% de arcillas, 40% de limos y 37% de arenas.

3.1.3 Protocolo de fraccionamiento utilizado en las pruebas

Un diagrama general del protocolo de fraccionamiento granulométrico utilizado se presenta en la figura 3.1.

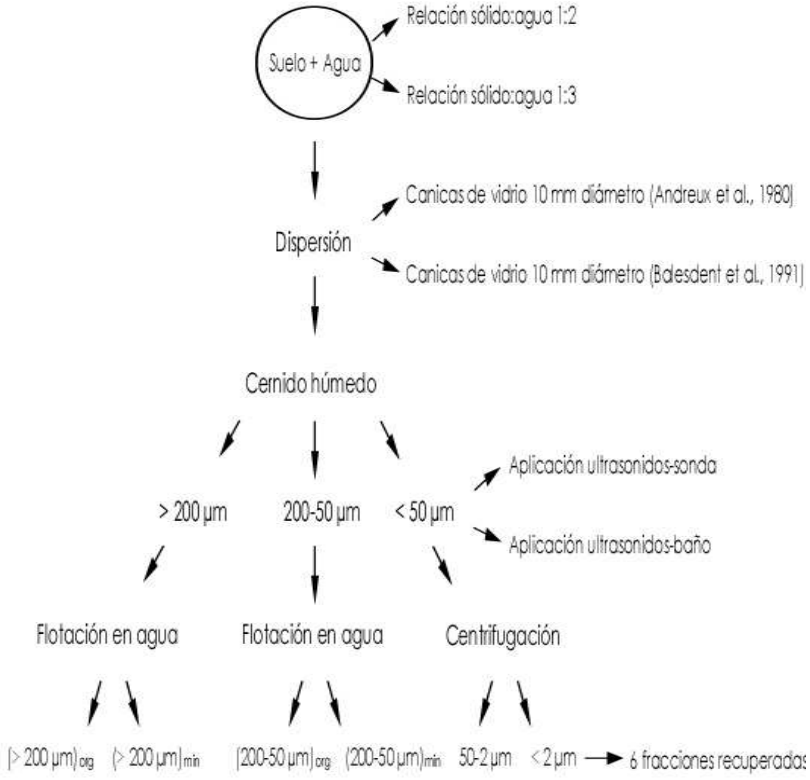


Figura 3.1 Pruebas preliminares: Protocolo simplificado de fraccionamiento

La masa de suelo seco tamizada a 5 mm se pone en la suspensión en el agua MiliQ, en presencia de canicas de vidrio, según las diferentes variantes. La suspensión es

agitada por inversión a 45-50 rpm durante 16 h, a la temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión es tamizada bajo corriente de agua a 200 µm y después a 50 µm. Las fracciones orgánicos (> 200 µm y 200-50 µm) son separadas de las fracciones minerales (> 200 µm y 200-50 µm) por flotación en el agua. Cada fracción es recuperada y secada en la estufa a 40 °C, durante 48 h. Para reducir el volumen de la suspensión que contiene la fracción < 50 µm, esta se somete a una centrifugación a 5000 g (Centrifuga Sorvall RC-5B) durante 15 min a 4°C. El sobrenadante que contienen las arcillas es separado. El residuo de suelo se vuelve a poner en el agua con la relación sólido:agua 1:2 o 1:3. Esta suspensión es agitada mecánicamente a 45-50 rpm durante 16 h, posteriormente se aplican ultrasonidos durante 10 min de dos maneras: una sonda (desintegración de células marca Branson, modelo B15, frecuencia 20 kHz, potencia eléctrica 150 W, equipada de una sonda de cabeza plana de 13 mm de diámetro) y un baño de ultrasonidos (Baño de ultrasonidos marca Bransonic, marca B-2200E1, potencia eléctrica de 60 W). 100 ml de suspensión con una relación sólido:agua1:2 y 1:3 según el protocolo, son tratados en frascos de plástico de 500 ml. Para la sonda, la cabeza de la sonda se sumerge a 2.5 cm de la superficie de la suspensión, los ultrasonidos son aplicados de una manera continua a 70% de la potencia del aparato. Para el baño, la suspensión contenida en frascos de plástico se sumerge completamente en el agua del baño. La energía de dispersión aplicada para cada uno de los protocolos de zonificación es de 300 J ml^{-1} aproximadamente, de acuerdo con la relación de $E = P \cdot t \cdot V^{-1}$ dónde P corresponde al poder eléctrico, t es el tiempo de zonificación y V es el volumen de la suspensión (Schmidt et al., 1999[b]). Este modo enérgico de dispersión ha sido descrito por muchos autores (Turrchenek y Oades, 1979; Gregorich et al., 1988; Balesdent et al., 1991; Schmidt et al., 1999[a], 1999[b], 2002; Roscoe et al., 2000). Después de la aplicación de los ultrasonidos, se agrega el agua a cada suspensión para conseguir por lo menos 20 g de l^{-1} de arcillas de suspensión. La fracción arcillosa (< 2 µm) es separada por centrifugación. Se selecciona el tiempo y la velocidad de centrifugación que corresponden de acuerdo con la Ley de Stoke al diámetro de Stoke < 2 µm, a la masa volumétrica de 2.5 g cm^3, a un recorrido entre 10 y 15 cm del eje y a la temperatura media estimada en el momento de la centrifugación. Finalmente, se aplican 175 g a 4 °C durante 5 min. El sobrenadante que contiene la fracción < 2 µm es separado. El sólido restante que contiene la fracción limosa (50-2 µm) se vuelve a poner en el agua, y la centrifugación y la separación son repetidas siete veces (hasta obtener un sobrenadante claro). Este sólido es congelado a -20 °C y enseguida liofilizado

(Leofilizador marca Hetotap, modelo CT 110) durante 24 h. La fracción 50-2 µm es recuperada y secada en la estufa. Para la recuperación de la fracción < 2 µm, 0.5 g $CaCl_2$ l^{-1} de suspensión son agregados al sobrenadante permitiendo una floculación durante 24 h. Después, esta suspensión es centrifugada a 5000 g durante 5 min a 4°C. El sólido restante es congelado y liofilizado durante 24 h. La fracción < 2 µm así recuperada es secada en la estufa a 40°C.

3.1.4 Determinación de la distribución granulométrica de suelos con la ayuda de las técnicas de la granulometría láser

3.1.4.1 Principio e interés del uso de la granulometría láser en este estudio

La granulometría láser pertenece a las técnicas desarrolladas más recientemente para el análisis de la distribución granulométrica de suelos. Respecto de las técnicas clásicas presentan numerosas ventajas:

- ⊙ Es rápida y tiene una buena reproductividad de resultados,
- ⊙ Un sólo análisis es necesario para obtener un gran rango de tamaño de partículas, Utiliza pequeñas cantidades de muestra
- ⊙ Los resultados se obtienen en forma digital, son fácilmente manejables (Beuselinck et al., 1998).

El método por granulometría láser se basa en el principio de difracción de la luz de láser a los ángulos pequeños descritos por Loizeau et al., (1994). Cuando una partícula esférica es iluminada por un haz luminoso monocromático, una figura de difracción se sobrepone a la imagen geométrica. Este motivo es grande respecto de la imagen, las pequeñas partículas difraccionan la luz siguiendo un ángulo más grande que las partículas grandes. Un rango granulométrico puede ser dividido en varios intervalos de tamaño de los cuales cada uno genera un motivo de difracción, en función de su tamaño promedio, con una intensidad de distribución del número de partículas que contiene. El análisis del motivo de la difracción permite obtener una distribución granulométrica.

El interés de utilizar la granulometría láser en nuestro trabajo es validar los resultados de la distribución granulométrica obtenidos con ayuda de nuestra técnica. A la

diferencia de las técnicas de fraccionamiento físico que utilizan la destrucción de las MOS (Laboratorio de análisis de suelo del INRA-Arras), la granulometría láser es empleada en suelos dispersos mecánicamente y sin dispersión química. Desde este punto de vista, este método nos permite una comparación más amplia respecto de los resultados del laboratorio de Arras.

Los análisis fueron hechos en el laboratorio de fitofarmacia del INRA de Versailles, con ayuda del granulómetro Láser Coulter LS230 que mide la distribución granulométrica de 0.04 en 2000 µm, divididos en 116 clases. Este equipo está constituido de un láser sólido en arseniuro de galio de débil energía, 50 mW, de longitud de onda 750 nm. Para los análisis, una suspensión de suelo seco tamizado a 200 µm en agua MilliQ circula en una célula de 130 ml iluminada por el haz de láser de débil intensidad. La luz distribuida es focalizada sobre un detector multi-elementos (132 detectores) en el medio de lentillas de Fourier. Las medidas fueron hechas en tres repeticiones a 8 ± 1% de la oscuridad que corresponde a una concentración de 0.3 g l^{-1}. Las distribuciones se expresan en volúmenes diferenciales (% volumen).

3.1.4.2 Suelos y fracciones utilizadas en la granulometría del láser

Se determinó la distribución granulométrica del horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo, de los horizontes 0-2 y 2-13 cm de la barrera de hierbas y 0-2 y 2-10 cm de la zona de bosque. Las muestras fueron tamizadas a 200 y redispersadas en agua.

Para cada horizonte de suelo, se validaron igualmente la granulometría de las fracciones minerales 200-50 µm, 50-2 µm y < 2 µm aisladas previamente con ayuda de las técnicas de fraccionamiento físico de suelo. El objetivo es evaluar la distribución de tamaños de partículas en el interior de una misma clase granulométrica.

3.1.5 Métodos de análisis

El contenido de carbono de todas las fracciones recuperadas fue determinado con un Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-5000A, Shimadzu) acoplado a un Módulo para Muestras Sólidos (SSM-5000A, Shimadzu). El contenido de nitrógeno

fue determinado con ayuda de un Analizador NA 1500 CN (Fisons Instrument). Los análisis fueron efectuados en tres repeticiones.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Selección del protocolo de fraccionamiento

Para los dos métodos evaluados, la dispersión de las partículas de los suelos es satisfactoria según las observaciones con lupa binocular que muestra la ausencia de agregados > 50 µm. Los niveles de recuperación son comparables para los dos métodos: 94 – 100% para el método de Balesdent et al., (1991) y 90 – 99% para el método de Andreux et al., (1980). Las diferentes relaciones sólido:agua y la manera de aplicar los ultrasonidos no tuvieron efectos considerables en los resultados del fraccionamiento del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas (Figura 3.2).

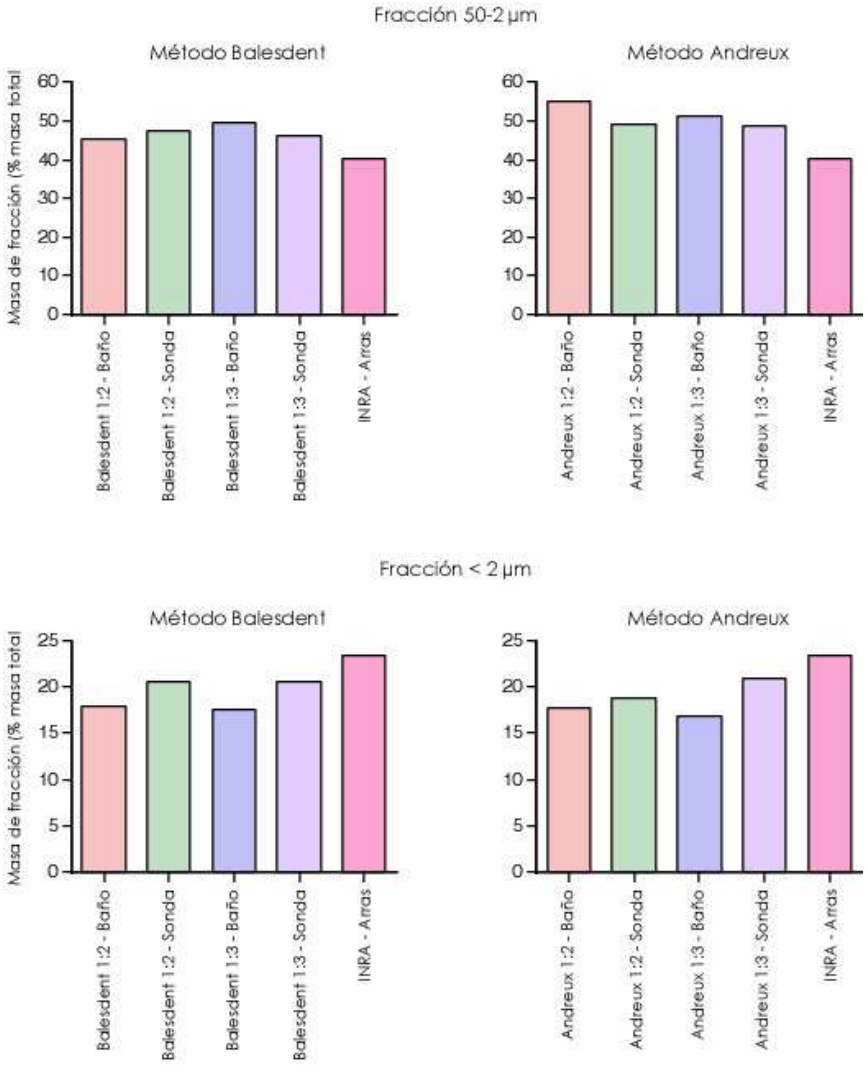


Figura 3.2 Pruebas preliminares: Distribución de las fracciones 50-2 µm y < 2 µm del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas. Aplicación de los ultrasonidos en baño y sonda – relación sólido:agua1:2 y 1:3

Utilizando el método de Andreux et al., (1980), las fracciones minerales y orgánicas de las arenas gruesas representan 5 y 0.5% respectivamente de la masa total del suelo. Con ayuda del método de Balesdent et al., (1991), estas mismas fracciones representan 13 y 0.4% de la masa total del suelo. Para las arenas finas, las fracciones minerales y orgánicas representan 18 y 3% respectivamente para el método de Andreux et al., (1980), y 14 y 2% de la masa total de suelo usando la técnica de Balesdent et al., (1991) (Figura 3.3).

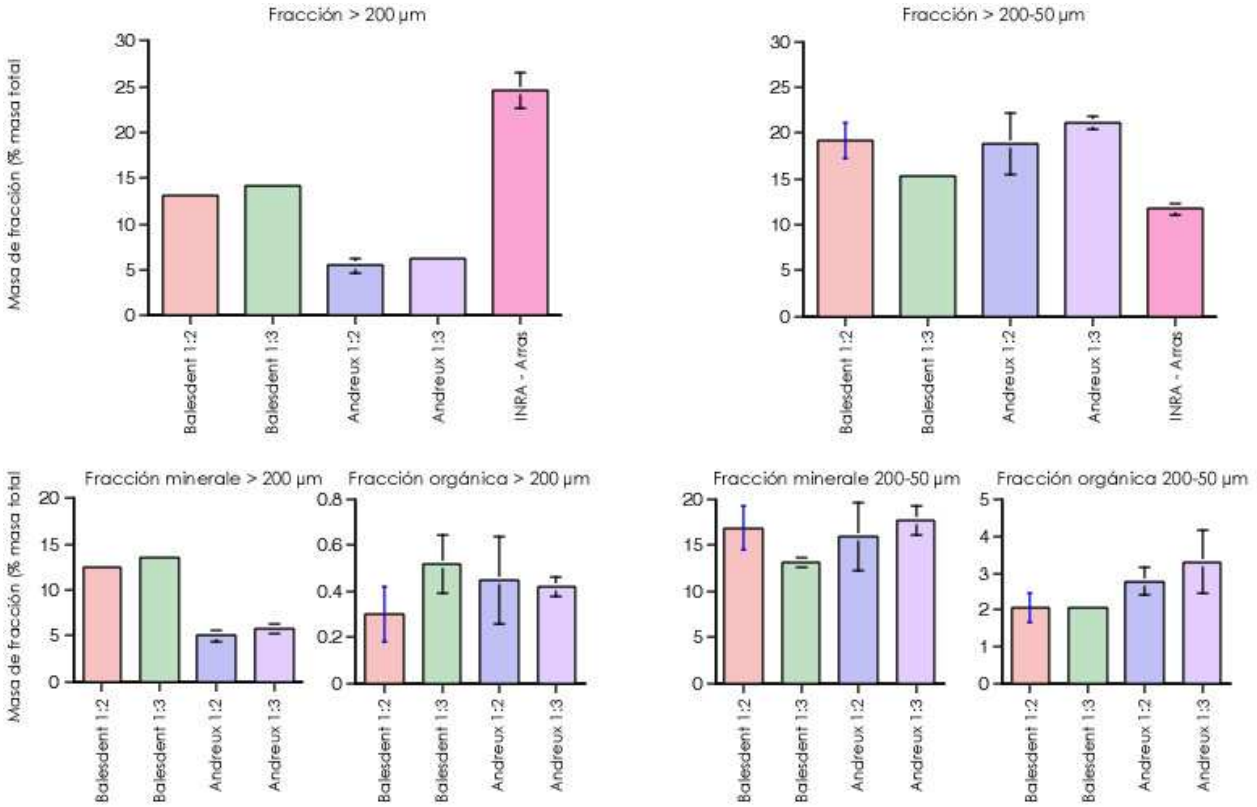


Figura 3.3 Pruebas préliminaires: Distribución de las fracciónes > 200 µm y 200-50 µm del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas. Relación sólido:agua1:2 y 1:3

Estos resultados muestran que el método que utiliza canicas de 10 mm de diámetro (Andreux et al., 1980), provoca una dispersión más violenta y desplaza una proporción de la fracción mineral de las arenas gruesas hacia las fracciones finas < 50 µm. Esto es explicado por la naturaleza *schisteuse* del substrato en que se desarrolla el suelo de La Jaillière. De la misma manera, una parte de la fracción orgánica de las arenas gruesas pasa hacia la fracción orgánica de las arenas finas. Esta destrucción parcial de las fracciones orgánicas fue confirmada por observación en lupa binocular. Balesdent et al., (1991), observaron el mismo tipo de destrucción de la fracción orgánica gruesa, dispersando los suelos por aplicación

de ultrasonidos. Constatamos sin embargo, que tomando los resultados del análisis de Arras como referencia, la dispersión por agitación con canicas de vidrio ocasiona un desplazamiento de la fracción de arenas gruesas hacia la fracción de arenas finas incluyendo el protocolo menos violento (Figura 3.2). Schmidt et al., (1999[a]; 1999[b]), constataron un desplazamiento similar de la fracción más fina comparando el nivel de dispersión de los suelos según la energía de sonificación aplicada.

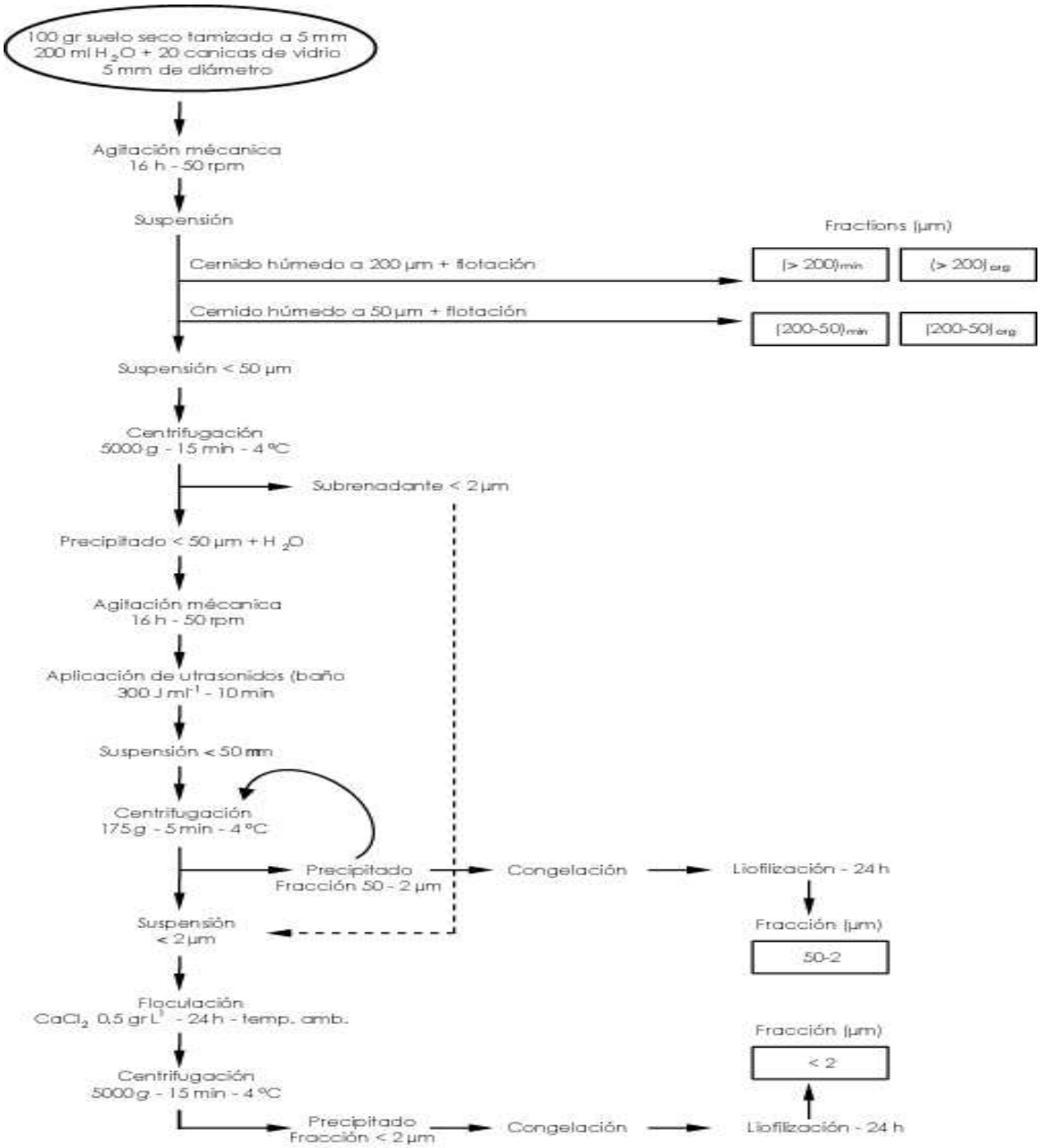


Figura 3.4 Protocolo del fraccionamiento granulométrico utilizado

A partir de estos resultados, retuvimos el método que usa canicas de vidrio de 5 mm con una relación sólido:agua1:2 y el sistema de baño para la aplicación de los ultrasonidos. El protocolo de fraccionamiento presentado en la figura 3.4, se aplicó a los horizontes siguientes: 0-30 cm de la parcela de cultivo, 0-2 cm y 2-13 cm de la barrera de hierbas, 0-2 cm y 2-10 cm de la zona arbolada. Los residuos vegetales encontrados en la superficie de la barrera de hierbas y la zona arbolada, correspondientes a los tamaños de partículas > 2 mm, también fueron aislados.

3.2.2 Distribución granulométrica de los diferentes suelos

3.2.2.1 Método físico de fraccionamiento

La distribución de las fracciones granulométricas de los suelos se presenta en la figura 3.5.

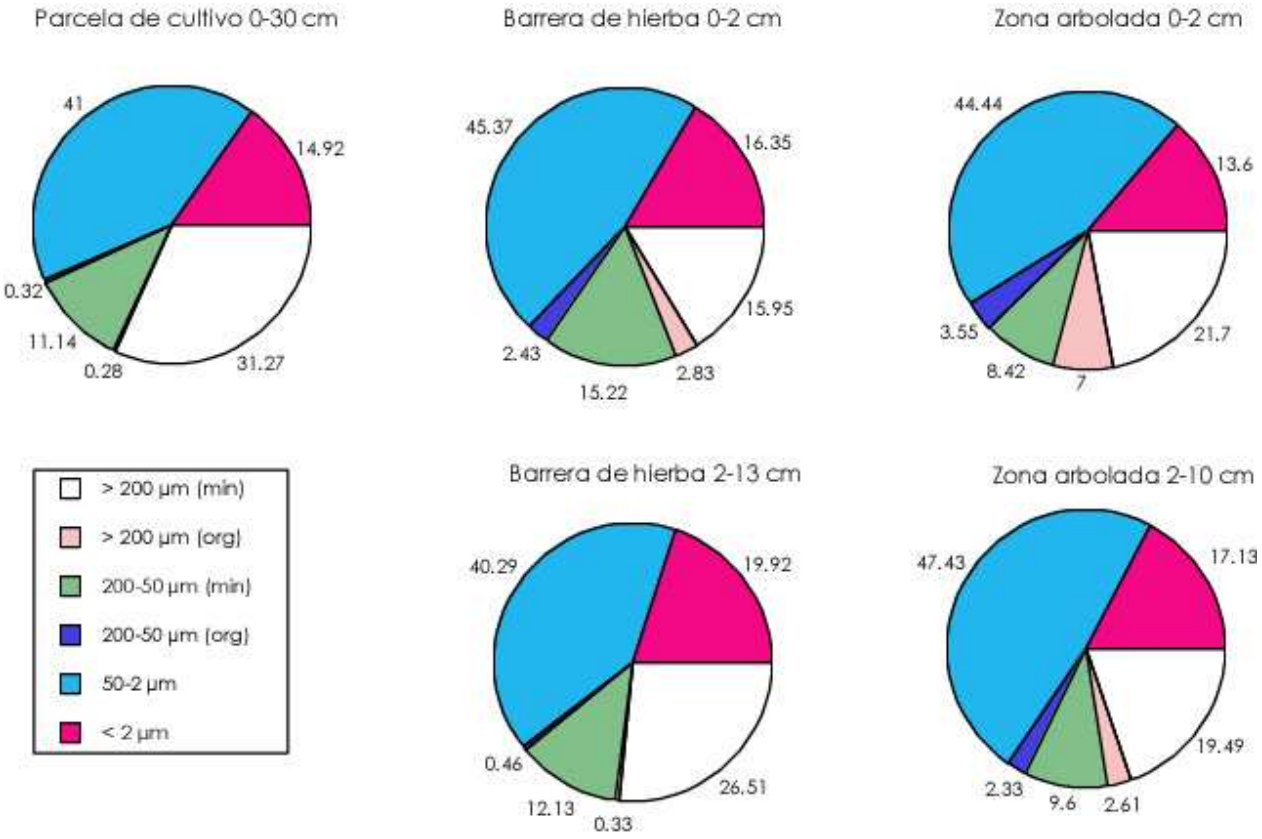


Figura 3.5 Distribución de las fracciones granulométricas de los suelos (% de la masa total de suelo)

Los suelos de los diferentes horizontes estudiados presentan texturas cercanas con valores promedios, 17% de arcillas, 43% de limos y 40% de arenas. La diferencia más

importante entre los horizontes es debida a las proporciones de fracciones orgánicas gruesas > 200 µm y 200-50 µm. Su proporción es grande en el horizonte vegetal 0-2 cm de la zona arbolada (7 y 3.5% respectivamente de la masa total de suelo) y 0-2 cm de la barrera de hierbas (2.8 y 2.4%). Debido al trabajo y a las practicas culturales, estas materias orgánicas frescas son poco presentes en el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo (0.28 y 0.32%). Para los suelos con hierbas y arbolados, se observa una presencia de partículas > 50 µm más importante en la superficie y de partículas < 2 µm en la profundidad más elevada, lo que puede relacionarse con las escorrentías y con el transporte de partículas por lavado con agua de la lluvia.

Si comparamos estos resultados a los obtenidos por el laboratorio del INRA-Arras, una más débil proporción de recuperación de las arcillas es sistemáticamente observada (Tabla 3.2). La diferencia más prominente se observa en el caso del horizonte superficial 0-2 cm de la zona arbolada con diferencias a nivel de las arcillas y las arenas gruesas. En los resultados del INRA-Arras, las arenas gruesas y las arcillas del horizonte 0-2 cm de la zona arbolada, representan respectivamente 18 y 23% de la masa total de suelo. Para este mismo horizonte, recuperamos 29% de arenas gruesas y 14% de arcillas. La dispersión de este horizonte rico en materia orgánica es por consiguiente incompleta y no alcanza el nivel obtenido por el método utilizado por el laboratorio del INRA-Arras (método basado en la norma francesa X 31-107 – con la destrucción total de la materia orgánica del suelo con la ayuda de agua oxigenada (H_2O_2) y utilización de hexametafosfato de sodio como agente dispersante) (AFNOR, 1999).

Frente a este hecho, hicimos pruebas de fraccionamiento, haciendo variar el número de canicas y el tiempo de agitación del protocolo presentado en la figura 3.4 para mejorar la proporción de recuperación de partículas arcillosas. Los resultados obtenidos no mostraron ninguna diferencia importante con los conseguidos con el protocolo inicial: relación sólido:agua 1:2, agitación inicial de 16 h, baño de ultrasonidos para dispersar la suspensión < 50µm. La destrucción de los agregados superiores a 50 µm por la sola agitación del suelo en presencia de canicas puede ser incompleta, como lo han mostrado los trabajos en suelos templados (Bruckert y Kilbertus, 1980). Así, el doble problema de la no utilización de los ultrasonidos en el suelo completo y una destrucción completa de los agregados de tamaño superior a 50 µm, impone en algunos casos, la adición de un agente dispersante químico a la suspensión suelo-agua inicial. Para nuestro estudio, se

decidió no usar ningún dispersante para no modificar químicamente las diferentes fracciones granulométricos.

Tabla 3.2 Distribución de las fracciones granulométricas de los diferentes horizontes de suelos

Dispositivo	Arenas gruesas		Arenas finas		Limos		Arcillas	
Horizonte (cm)	Grignon	Arras	Grignon	Arras	Grignon	Arras	Grignon	Arras
	.....% del total de masa de suelo.....							
Parcela de cultivo								
PC 0-30	31.6 ± 0.3	33.2 ± 0.5	11.5 ± 0.6	10.4 ± 0.2	41.0 ± 1.0	35.5 ± 0.5	14.9 ± 1.4	20.9 ± 0.3
Barrera de hierba								
BE 0-2	18.8 ± 0.5	18.4 ± 1.0	16.3 ± 2.1	13.2 ± 0.4	45.4 ± 1.6	43.4 ± 0.5	16.4 ± 1.7	25.0 ± 0.9
BE 2-13	26.8 ± 0.1	24.6 ± 1.9	12.6 ± 0.4	11.7 ± 0.6	40.3 ± 1.4	40.3 ± 0.2	19.9 ± 1.3	23.3 ± 1.0
La zona arbolada								
ZB 0-2	28.7 ± 0.4	18.2 ± 0.6	12.0 ± 0.3	9.2 ± 0.2	44.4 ± 1.4	49.8 ± 0.5	13.6 ± 1.7	22.8 ± 0.5
ZB 2-10	22.1 ± 2.6	17.8 ± 0.8	11.5 ± 0.3	9.7 ± 0.3	47.4 ± 1.8	50.9 ± 0.5	17.1 ± 0.6	21.6 ± 1.0

* Grignon - Método fraccionamiento físico sin destrucción de las MOS
* Arras - Método fraccionamiento físico con destrucción de las MOS

3.2.2.2 Método óptico por granulometría láser

La distribución granulométrica de los suelos se presenta en la figura 3.6. Los fracciones > 200 µm no son tomada en cuenta. Los diferentes horizontes de los suelos estudiados presentan texturas cercanas con valores promedio de 19% arcillas, 70% limos y 11% arenas finas. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por el laboratorio del INRA de Arras y a los que nosotros obtuvimos previamente en el laboratorio (Tabla 3.3).

Existen grandes disparidades entre los resultados de los tres métodos. La distribución obtenida por granulometría láser es marcada sistemáticamente por una proporción más elevada de limos y una más débil recuperación de arenas y arcillas. Esta diferencia de resultados es explicada por los diferentes protocolos de dispersión de suelo utilizados por cada uno de los métodos de fraccionamiento. El método utilizado por el laboratorio del INRA de Arras, con la destrucción de la materia orgánica, conduce a una dispersión más completa de los suelos en comparación con la granulometría láser y a la técnica de fraccionamiento físico que nosotros utilizamos. De la misma manera, otros trabajos han comparado la técnica láser con otras técnicas clásicas que utilizan el método de tamizado-pipeta: tamizado húmedo (Fracción > 63 µm) y sedimentación (< 63 µm) según el principio de la Ley de Stokes (Loizeau et al., 1994; Buurman et al., 1997[a]). En estos

estudios sobre los suelos y los sedimentos de diferentes orígenes, aparece de manera general una subestimación de las fracciones de arcillas por las técnicas láser. De acuerdo con estos trabajos, esta subestimación aumenta con el contenido de arcillas de los suelos o los sedimentos; en nuestro caso esto no es observado en razón de contenidos de arcillas muy similares entre los tres suelos estudiados.

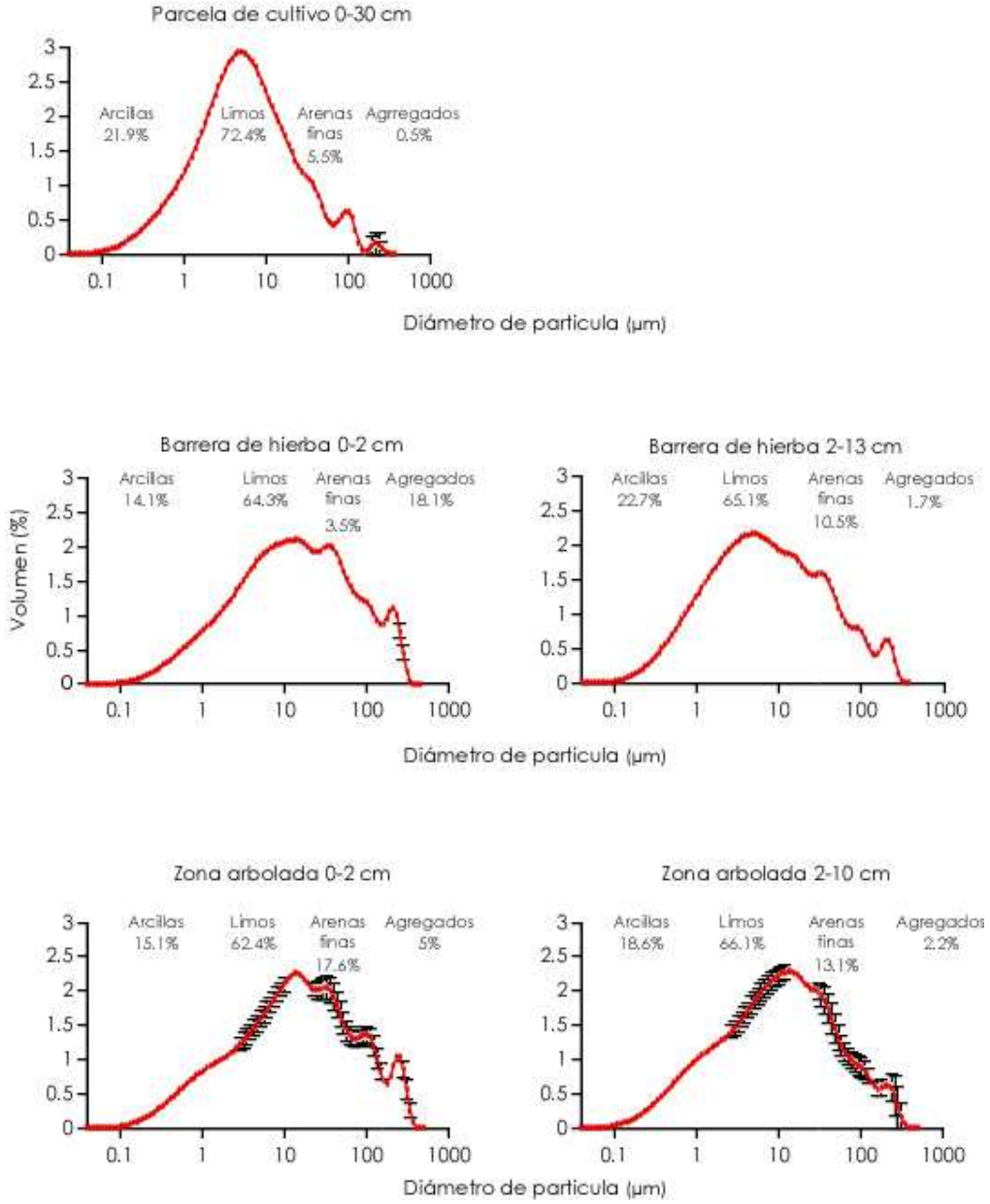


Figura 3.6 Distribución granulométrica de los suelos obtenida por difracción del láser

Tabla 3.3 Comparación de la distribución de las fracciones de los suelos obtenidos por los tres diferentes métodos fraccionamiento

Dispositivo	Arenas finas			Limos			Arcillas		
Horizonte (cm)	Grignon	Arras	Láser	Grignon	Arras	Láser	Grignon	Arras	Láser
Parcela de cultivo									
PC 0-30	16.7	15.6	5.5	59.9	53.2	72.4	21.8	31.2	22.0
Barrera de hierba									
BE 0-2	20.1	16.2	3.7	55.9	53.5	78.4	20.1	30.7	17.1
BE 2-13	17.2	15.5	10.8	55.1	53.5	66.2	27.2	30.1	23.1
La zona arbolada									
ZB 0-2	16.8	11.2	18.5	62.3	60.8	65.6	19.1	27.9	15.8
ZB 2-10	14.8	11.6	13.4	60.9	61.9	67.6	22.0	26.2	19.0

* Grignon - Granulometría física sin destrucción de las MOS - Resultados expresados en% de la masa total de suelo
* Arras - Granulometría física con destrucción de las MOS - Resultados expresados en% de la masa total de suelo
* Versalles - Granulometría óptica - - Resultados expresados en volumen (%)

3.2.2.3 Características de las fracciones granulométricas de suelo

La validación de la granulometría de las fracciones minerales 200-50 µm y 50-2 µm de los diferentes horizontes de suelo, los resultados obtenidos muestran una buena relación con los obtenidos con el método de separación física que nosotros utilizamos. Por el contrario, los resultados del fracción < 2 µm presentan diferencias. Esta diferencia esta relacionada a la agregación de las partículas arcillosas (Buurman et al., 1997[a]), como lo muestra la figura 3.7. Este desplazamiento masivo de la fracción arcillosa hacia las fracciones superiores a 2 µm es probablemente debido a la utilización de $CaCl_2$ en el momento de la recuperación de las arcillas por centrifugación y sedimentación. La floculación es el origen de la formación de los micro-agregados de algunas decenas de micrones que pudieron volverse estables en el transcurso de la liofilización. La aplicación de ultrasonidos para intentar redispersar las arcillas solo funciona parcialmente como lo muestra la figura 3.7. Para las fracciones arcillosas del suelo arbolado, la aplicación de los ultrasonidos es ineficaz. Esto indica que los micro-agregados formados a partir de las fracciones arcillosas son particularmente estables y más estables que las estructuras similares formados en los suelos de cultiva y con hierbas. Esto es sin duda relacionado con la naturaleza de las asociaciones órgano-minerales y a la abundancia en carbono de las fracciones finas de la zona arbolada como lo muestra la parte que continua.

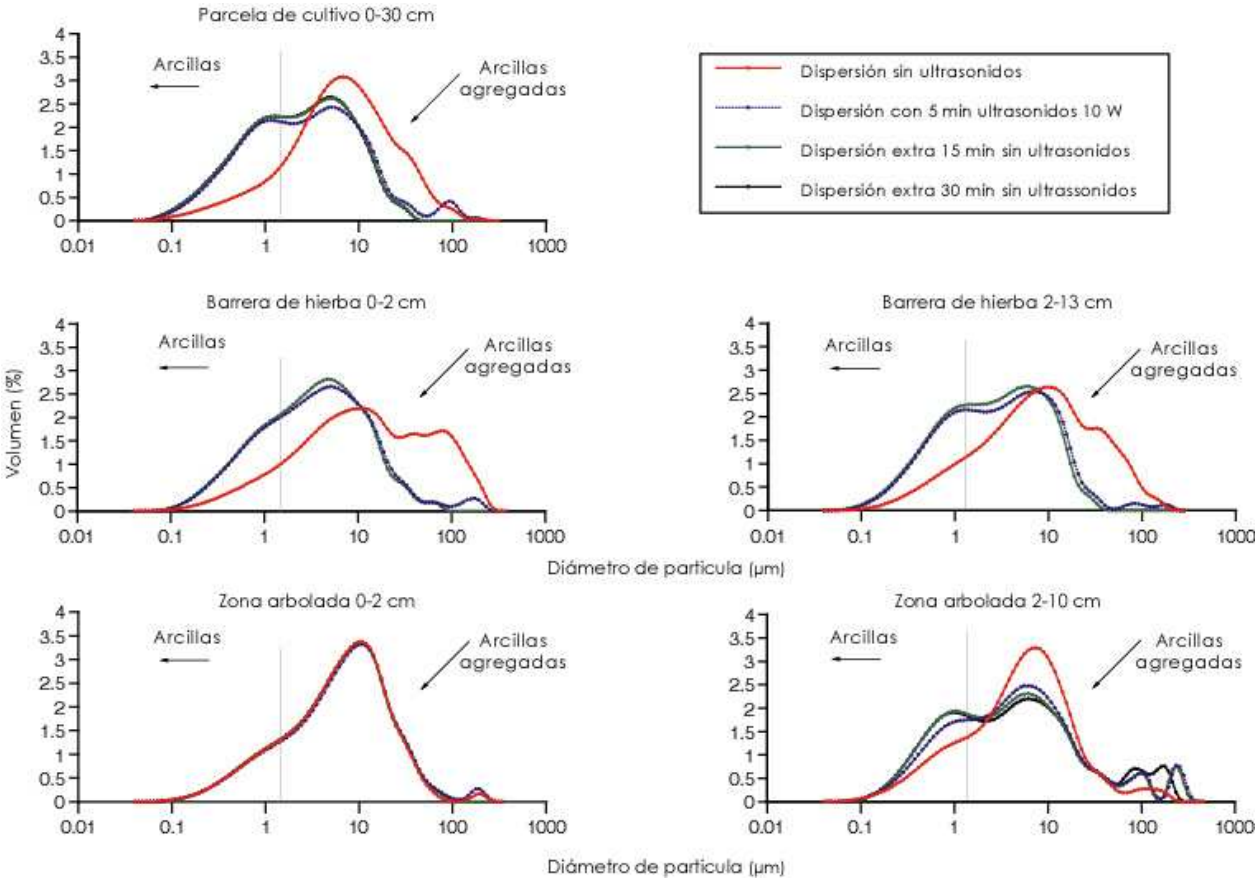


Figura 3.7 Distribución granulométrica en el interior de la fracción < 2 µm obtenida con difracción laser

3.2.3 Contenido de carbono y nitrógeno de las diferentes fracciones de suelo

Los volúmenes de carbono (C) y nitrógeno (N), de las diferentes fracciones de suelo, son presentados en la tabla 3.4. Para todos los suelos, las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm que contienen la materia orgánico no humificada o los residuos vegetales parcialmente descompuestos (Andreux et al., 1980; Barriuso et al; 1996) presentan siempre los contenidos de C más elevados. En los horizontes superficiales, los contenidos de C de las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm de la zona arbolada (348 y 340 g de C kg^{-1} de fracción) son ligeramente superiores que los de la parcela de cultivo (343 y 318 g de C kg^{-1} de fracción) y de la barrera de hierbas (323 y 243 g de C kg^{-1} de fracción). Este contenido de C aumenta con la profundidad de suelos arbolados y de la barrera de hierbas (Figura 3.8). El contenido de carbono de las fracciones minerales > 200 µm y 200-50 µm es despreciable en los suelos estudiados (1.1 - 4.6 g de C kg^{-1} de fracción

Tabla 3.4 Distribución del carbono organico y del nitrogeno en las diferentes fracciones

Horizonte (cm) Fracción	C g C kg^{-1} fracción	C %C org de suelo	N g C kg^{-1} fracción	C:N
Parcela de cultivo 0-30				
> 200 $\mu m_{mineral}$	1.13 ± 0.03	2.6 ± 0.1	0.1 ± 0.0	10.53
> 200 $\mu m_{orgánica}$	343 ± 0.02	7.1 ± 0.1	1.68 ± 0.0	20.42
200-50 $\mu m_{mineral}$	1.56 ± 0.02	1.3 ± 0.0	0.1 ± 0.0	11.88
200-50 $\mu m_{orgánica}$	318 ± 2	7.6 ± 0.0	0.3 ± 0.0	14.67
50-2 µm	15.1 ± 0.0	46.1 ± 0.1	1.5 ± 0.0	10.53
< 2 µm	26.3 ± 0.0	29.2 ± 0.1	0.6 ± 0.0	9.28
Bilan		93.9 ± 0.1		
Barrera de hierba 0-2				
Residuos vegetales > 2 mm	320 ± 0.3	ND	15.7 ± 0.0	20.37
> 200 $\mu m_{mineral}$	3.04 ± 0.04	1.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	16.26
> 200 $\mu m_{orgánica}$	323 ± 1	26.5 ± 0.1	13.2 ± 0.0	24.51
200-50 $\mu m_{mineral}$	2.38 ± 0.0	1.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	11.96
200-50 $\mu m_{orgánica}$	243 ± 1	17.1 ± 0.1	1.5 ± 0.0	16.26
50-2 µm	28.3 ± 0.0	37.4 ± 0.2	0.26 ± 0.0	11.03
< 2 µm	39.9 ± 0.0	18.9 ± 0.1	0.43 ± 0.0	9.25
Bilan		102.5 ± 0.1		
Barrera de hierba 2-13				
> 200 $\mu m_{mineral}$	2.15 ± 0.06	3.3 ±0.1	0.2 ± 0.0	14.53
> 200 $\mu m_{orgánica}$	360 ± 2	6.8 ± 0.0	1.67 ± 0.0	21.59
200-50 $\mu m_{mineral}$	1.69 ± 0.02	1.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	13.69
200-50 $\mu m_{orgánica}$	302 ± 0.0	7.9 ± 0.0	1.72 ± 0.0	17.56
50-2 µm	22.5 ± 1	51.9 ± 1.9	0.19 ± 0.0	12.04
< 2 µm	26.9 ± 0.0	30.7 ± 0.2	0.29 ± 0.1	9.35
Bilan		101.9 ± 0.4		
Zona arbolada 0-2				
Residuos vegetales > 2 mm	449 ± 2.4	ND	13.6 ± 0.0	33.01
> 200 $\mu m_{mineral}$	4.64 ± 0.02	1.7 ± 0.0	0.3 ± 0.0	18.57
> 200 $\mu m_{orgánica}$	348 ± 1	33.9 ± 0.1	1.5 ± 0.0	23.12
200-50 $\mu m_{mineral}$	4.62 ± 0.05	0.5 ± 0.0	0.3 ± 0.0	16.49
200-50 $\mu m_{orgánica}$	340 ± 0.0	16.8 ± 0.0	1.66 ± 0.0	20.47
50-2 µm	43.4 ± 0.0	26.9 ± 0.1	0.30 ± 0.3	14.40
< 2 µm	58.9 ± 0.0	11.2 ± 0.0	0.49 ± 0.2	11.93
Bilan		91.2 ± 0.4		
Zona arbolada 2-10				
> 200 $\mu m_{mineral}$	4.54 ± 0.1	1.6 ± 0.0	0.2 ± 0.0	19.43
> 200 $\mu m_{orgánica}$	423 ± 2	20.6 ± 0.1	1.60 ± 0.0	26.35
200-50 $\mu m_{mineral}$	2.4 ± 0.04	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	15.54
200-50 $\mu m_{orgánica}$	346 ± 1	15.1 ± 0.0	1.67 ± 0.0	20.78
50-2 µm	41.7 ± 0.0	36.9 ± 0.0	0.29± 0.0	14.13
< 2 µm	44.6 ± 0.0	14.3 ± 0.0	0.36 ± 0.0	12.31
Bilan		89.1 ± 0.0		

ND : No determinado

Los contenidos de C de las fracciones < 50 µm en las zonas amortiguadoras son más elevados que los de la parcela de cultivo a causa del más fuerte nivel orgánica de los suelos con hierbas y de bosque. Para los suelos de la barrera de hierbas y de la zona de bosque, los contenidos de C de las fracciones 50-2 µm y < 2 µm son más importantes en la cubierta vegetal 0-2 cm que en los horizontes inferiores 2-13 o 2-10 cm (Figura 3.8).

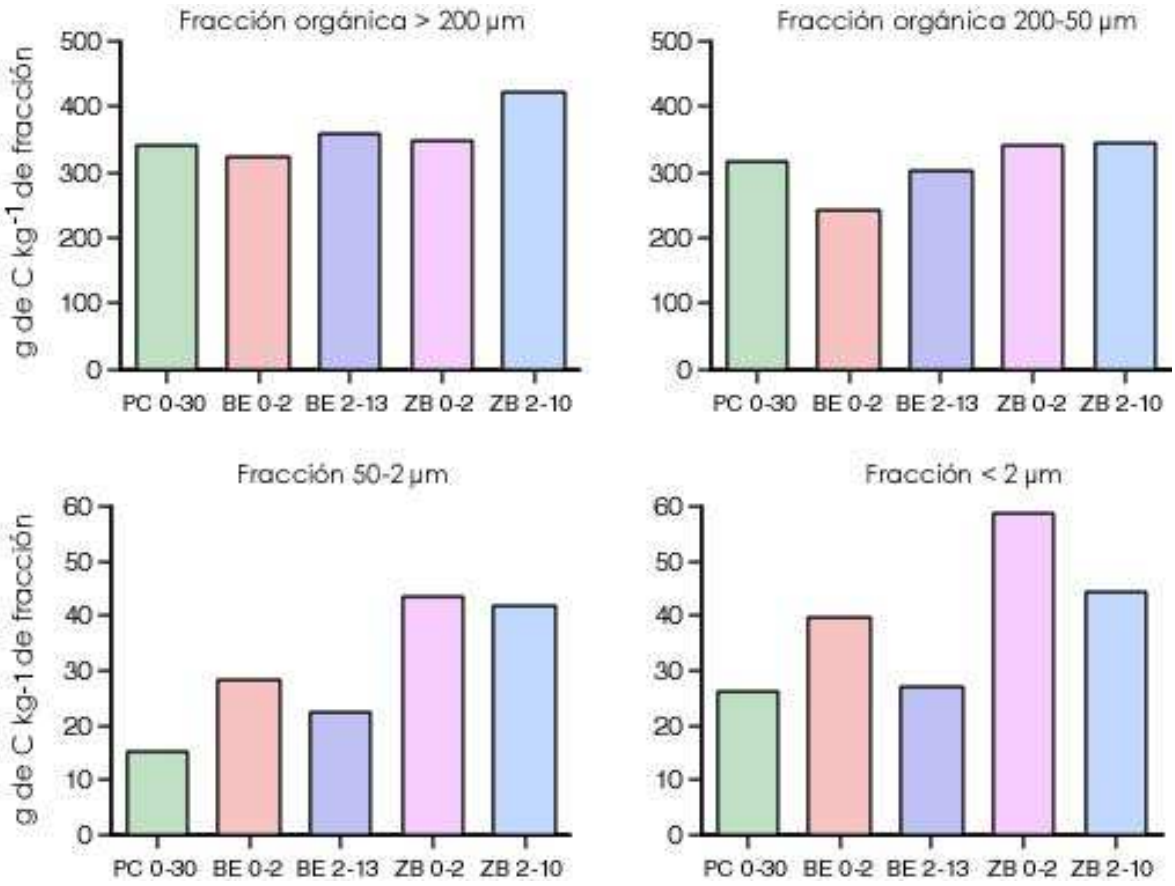


Figura 3.8 Contenido de carbono de de las diferentes fracciones de suelo dela parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolda (ZB)

La relación C:N esta asociada al grado de humificación de la materia orgánica contenida en las fracciones del suelo (Duchaufour, 1987). Las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm de los horizontes más superficiales de los suelos con hierbas y arbolados, presentan las materias orgánicas menos descompuestas, respecto de las de la parcela de cultivo (Figura 3.9).

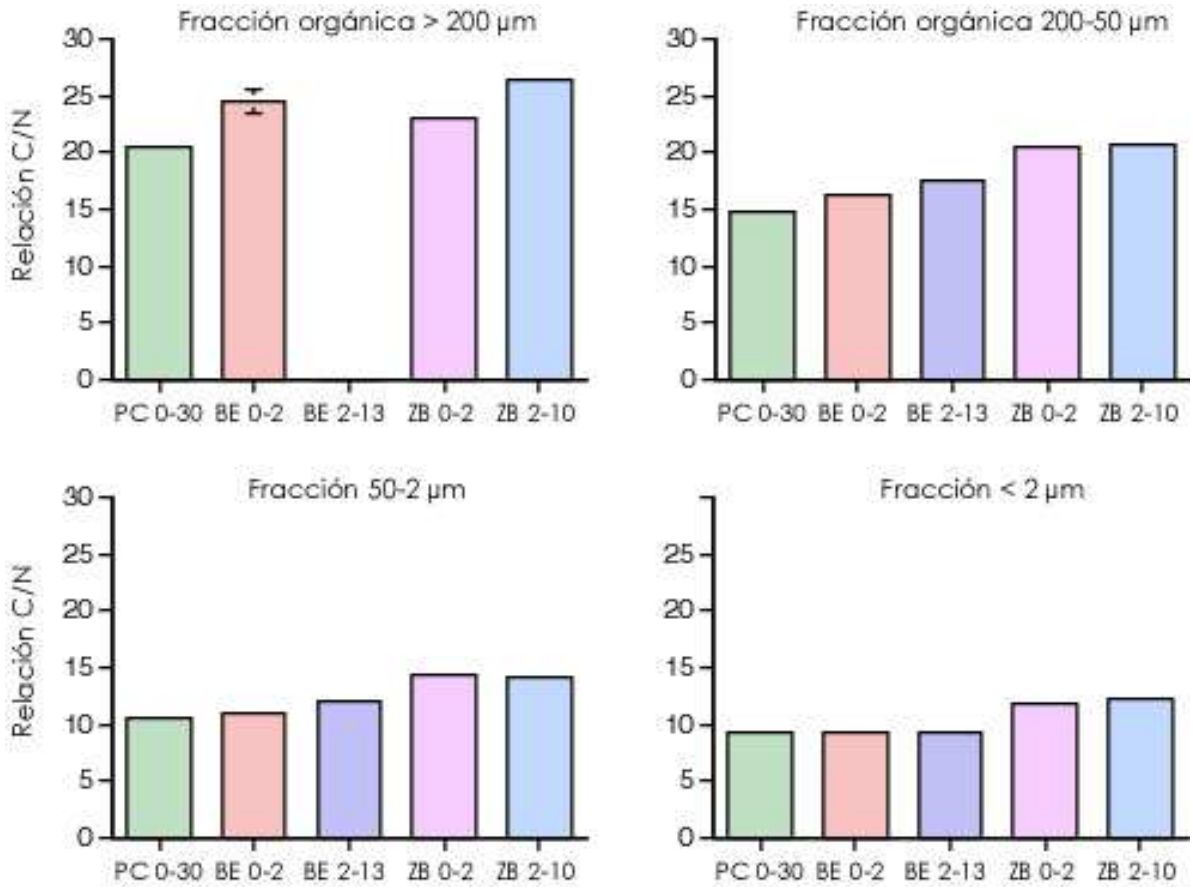


Figura 3.9 Relacion C:N de las fracciones de los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB).

Para las tres ocupaciones de suelo, la relación C:N disminuye con el tamaño de las fracciones indicando un aumento de la descomposición de la materia orgánica contenida en esas fracciones (Kögel-Knabner y Ziegler, 1993; Schmidt et al., 2002). La fracción arcillosa (< 2 µm) presenta la relación C:N más pequeña y contiene la materia orgánica más evolucionada. Cualquiera que sea el tamaño de las fracciones, los valores de la relación C:N son sistemáticamente más elevados en la zona arbolada y en la barrera de hierbas.

3.2.4 Distribución del carbono orgánico en las diferentes fracciones de suelo

Los balances de carbono de las diferentes fracciones varían entre 102 y 89% con un promedio de 95% (Figura 3.10 y Tabla 3.4). Las materias orgánicas frescas representan una proporción del carbono total de suelo que es máxima para los horizontes más superficiales de los dispositivos arbolados y con hierbas. Para la zona

arbolada, las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm corresponden respectivamente a 33.7 y 16.8%. Para la barrera de hierbas, las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm corresponden respectivamente a 26.5 y 17.1% (Figura 3.10). En el horizonte arado de la parcela de cultivo, estas proporciones son respectivamente reducidas a 7.1 y 7.6% del carbono total de suelo, en las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm. Para todos los horizontes, las fracciones minerales > 50 µm sólo representan entre 0.5 y 3% del carbono total de suelo (Figura 3.10).

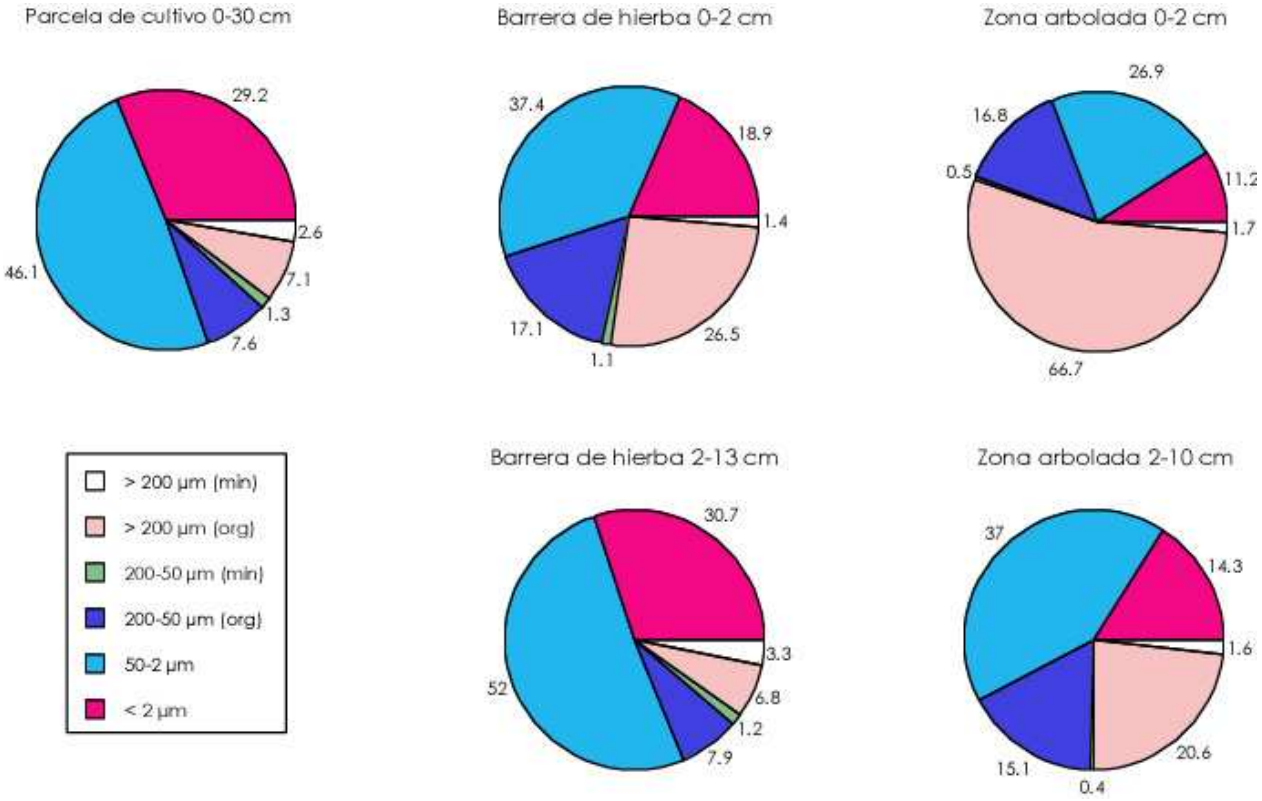


Figura 3.10 Distribución del carbono orgánico en las fracciones de suelo (% del carbono orgánico total de suelo)

Además, la materia orgánica humificada contenida en las fracciones < 50 µm representa una proporción más elevada del carbono del suelo de la parcela de cultivo (75% del carbono total de suelo) que el de los horizontes más superficiales de la barrera de hierbas y de la zona arbolada donde el carbono de las fracciones finas representa 56 y 38% del carbono total de suelo, respectivamente. Esta diferencia es menos importante cuando comparamos los horizontes más profundos (Figura 3.10). Esta redistribución es principalmente debida a la abundancia relativa de los residuos vegetales entre la capa vegetal y los horizontes inferiores (Balesdent et al., 1998)

3.3 Conclusiones

Utilizamos una técnica de fraccionamiento física no desnaturalizante para aislar constituyentes orgánicos y organominerales de los suelos. En el plan metodológico, este estudio confirma que para los suelos con textura limo-arcillosa y sin la destrucción previa de la materia orgánica, una dispersión satisfactoria puede conseguirse, asociando la utilización de canicas de vidrio y ultrasonidos en las fracciones inferiores a 50 µm, para evitar una fuerte alteración de los residuos vegetales. Sin embargo, se encontraron límites a este método en el horizonte 0-2 cm del suelo arbolado. En el caso de este horizonte rico en materia orgánica, los resultados indican que la dispersión de los micro-agregados del tamaño de los limos (< 50 µm) no fue completa. Los resultados obtenidos por granulometría láser confirman una muy fuerte estabilidad de los microagregados presentes en los suelos arbolados.

Los resultados muestran una distribución de las fracciones granulométricas en general similar para los suelos cultivados, con hierbas y arbolados, con una presencia más importante de las fracciones orgánicas gruesas > 200 µm y 200-50 µm, en los horizontes vegetales 0-2 cm de suelos arbolados y con hierbas en comparación con los suelos cultivados.

Para los tres tipos de ocupación del suelo, las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm que contienen esencialmente los residuos vegetales, presenta siempre los contenidos en carbono más importante. La fracciones órgano-minerales < 50 µm de los horizontes de superficie de los suelos con hierba y arbolados tienen contenidos de carbono más importante que los suelos cultivados.

Los valores de la relación C:N obtenidos para las diferentes fracciones de los suelos muestran diferencias según el origen de las materias orgánicas y el tamaño de los fracciones. Así, las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm de todos los horizontes de suelo presentan las materias orgánicas menos descompuestas. Las materias orgánicas de los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y arbolados son mas evolucionadas en comparación con las de la parcela de cultivo. En todos los suelos, las relaciones C:N disminuyen con el tamaño de las fracciones. Este resultado clásico es relacionado con la descomposición más importante de la materia orgánica contenida en estas fracciones.

Los balances de carbono de las diferentes fracciones tienen como promedio 95%. Las materias orgánicas frescas contenidas en las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm representan una proporción del carbono total de los suelos estudiados que es máxima para los horizontes más superficiales de los suelos arbolados y con hierbas. Para las materias orgánicas humificadas contenidas en las fracciones < 50 µm, representan una proporción más elevada de carbono en el suelo de la parcela de cultivo que en los horizontes más superficiales de la barrera de hierba y la zona arbolada.

Para los tres tipos de ocupación del suelo, los resultados obtenidos muestran diferencias cuantitativas de los contenidos de materias orgánicas según su origen y el tamaño de las fracciones. Las relaciones C:N, muestran igualmente diferentes grados de evolución de las materias orgánicas entre los diferentes horizontes y fracciones de los suelos. El análisis cualitativo de los constituyentes orgánicos contenidos en las diferentes fracciones, debe permitirnos caracterizar mejor la heterogeneidad de las materias orgánicas relacionada con su origen y con su naturaleza.

Capítulo 4

Composición química y propiedades físico químicas de las materias orgánicas

Capítulo 4

Composición química y propiedades fisicoquímicas de las materias orgánicas

Introducción

La caracterización de las materias orgánicas es una etapa importante en el estudio de las reacciones y procesos implicados en la inmovilización de los contaminantes (Chorover et al., 1999; Burgos et al., 2000). Una mejor comprensión de la estructura química de las materias orgánicas debe permitirnos una mejor comprensión de los mecanismos responsables de la retención y la liberación de los contaminantes en el suelo (Chen et al., 2002). Respecto de nuestro objetivo de cuantificar los procesos de retención que intervienen en las escorrentías en la superficie de los dispositivos amortiguadores, con hierbas y arbolados, estos horizontes ricos en materias orgánicas particulares tienen una importancia capital. La abundancia de las MOP en el horizonte 0-2 cm de la barrera de hierba y la zona de bosque, nos llevo a focalizar una parte de nuestro trabajo en las fracciones gruesas > 50 µm.

El tipo de ocupación del suelo puede afectar a la cantidad (Balesdent et al., 1996; Guggemberger et Zech, 1999), a la calidad (Golchin et al., 1995; Solomon et al., 2002), a la distribución granulométrica (Christensen, 1992; Cambardella et Elliot, 1993) y a la dinámica (Trumbore, 1993; Shang y Tiessen, 2000) de las materias orgánicas. Los cambios de utilización de los suelos se traducen, en primer lugar en en el cambio de las reservas orgánicas de los suelos. La conversión de suelos arbolados en suelos agrícolas resulta en una disminución importante del contenido

de carbono orgánico (Tiessen et al. 1992; Desjardins et al., 1994; Jolivet et al., 2003). Mann (1985) observó una pérdida de 30 a 50 % del total original de las materias orgánicas al cabo de 40 años de cultivo de un suelo originalmente de pradera. Shang et Tiessen (2000) constataron una disminución del 28 % del contenido de carbono orgánico al cabo de 22 de cultivo de un suelo boscoso. Al contrario, la instalación de una zona de hierbas o de bosque induce el aumento rápido de las materias orgánicas particularmente en los horizontes superficiales (Greacen, 1958; Sparling et al., 1992; Guggenberger et Zech, 1999). Esta disminución y/o aumento del nivel de las MOS es más importante para las fracciones disponibles asociadas a las materias orgánicas particulares (MOP) > 50 µm (Guggenberger y Zech 1999).

La composición química varía significativamente en función del origen y la edad del material (Aiken et al., 1985; Chin et al., 1994; Gu et al., 1995; Chin et al., 1998). Así, Condron y Newman (1998) compararon la estructura química de las MOS originarias de los suelos de pradera y de bosque, presentes en el mismo sitio. Se muestra que las diferencias significativas en la repartición de las funciones alifáticas (C alquil) y de las funciones O-alkil particularmente con una proporción más elevada de formas alifáticas en el bosque. En bosque, el tipo de material juega igualmente en la naturaleza de las MOS. Por ejemplo, Gressel et al., (1995) constataron que las MOS de los suelos de bosque de pinos contienen más carbono alifáticos que los de suelos de bosque de *feuillus*, utilizando la espectroscopía infrarroja y la RMN del ^{13}C. La comparación de la influencia de las materias boscosas, *Quercus dumusa* y *Pinus coulteri*, muestra en los dos casos, una disminución de las funciones O-alkil y un aumento de las funciones alquil y carbonilo, desde las MOP > 50 µm hacia los limos finos y las arcillas (Quideau et al., 2000). En este caso, los cambios son más atribuidos al fenómeno de descomposición y a la dinámica de humificación que al origen de los horizontes superficiales.

Los procesos de biodegradación modifican la composición de las materias orgánicas (Baldock et al., 1992). La utilización combinada de diferentes métodos dedicados al análisis orgánico (IR-TF, RMN-^{13}C, Pirolisis) ha permitido demostrar las tendencias generales en los cambios de composición química de las materias orgánicas, en el curso de su transformación en el suelo. Las primeras etapas de la descomposición implican generalmente el aumento de la proporción de C alkil, proveniente de los polímeros vegetales poco degradables, cutículas y suberinas y los compuestos microbianos formados en el curso de la descomposición.

Correlativamente, se observa una disminución de las funciones O-alkil, mayormente presentes en las celulosas y hemicelulosas de los residuos vegetales. Este tipo de evolución se observa bien por RMN del ^{13}C (Baldock et al., 1997; Webster et al., 2001) y en en incubaciones *in vitro* en laboratorio de los diferentes residuos vegetales (Krosshavn et al., 1992) o en situaciones naturales por los suelos de cultivo, de suelos de praderas (Preston et al. 1994; Condrom y Newman, 1998) en suelos de bosque (Kögel-Knabner et al., 1992) o aún en turbas (Preston et al., 1987). Estudios realizados en horizontes de suelos arbolados muestran que durante la descomposición y la humificación de las MOS la proporción de C alquil aumenta de 15 a 30-40% del carbono total con la profundidad de los horizontes de suelo (Kögel-Knabner et al., 1992; Winkler et al., 2001). La preservación selectiva de los bio-polímeros que contienen cadenas lineales rectas altamente alifáticas, como las ceras y las resinas han sido sugeridas como una causa posible de la acumulación del carbono alkil en los suelos (Lichtfouse et al., 1998).

El carácter hidrófobo ha sido observado en arenas, limos, arcillas y cenizas volcánicas a través de las propiedades de infiltración y de humectación (Wallis et Horne, 1992; Ellies et Hartge, 1994; Ritsema et al., 1997; Jaramillo et al., 2000). Trabajos existentes muestran que la hidrofobia de los suelos está correlaciónada a la presencia de materias orgánicas. La cantidad de materias orgánicas presentes aumenta con la hidrofobia de los suelos (Imeson et al., 1992; Doerr et al., 1998; DeBano, 2000), pero otros factores relaciónados con la naturaleza de las MOS han sido identificados factores directamente implicados en la humectación. La hidrofobia de las MOS es debida a compuestos húmicos (Tschapek et al., 1973; Giovannini et al., 1983; Jouany y Chassin, 1987) y no húmicos: resinas, ceras y residuos vegetales (MacGhie y Posner, 1981; Wallis y Horne, 1992; Franco et al., 2000), constituyentes lípidicos de las membranas y de las paredes bacterianas o de las hifas de los hongos (Bachmann et al., 2001). El carácter hidrófobo de estos diferentes compuestos esta atribuido principalmente a las funciones $-CH_3$, $=CH_2$ y $\equiv CH$ presentes en las estructuras alifáticas y aromáticas (Mashum et al., 1988; Capriel et al.,1995; Capriel, 1997).

El carácter hidrófilo/hidrófobo de las materias orgánicas está directamente implicado en su humectación. La humectación se define como la aptitud de un sólido a ser humectado por un líquido: el líquido se extiende en la superficie del sólido. Una superficie es hidrofílica cuando el agua se extiende rápidamente en la superficie y que la energía de enlace con el agua es fuerte. Una superficie es

considera hidrófoba cuando una gota de agua no se extiende en su superficie. El sólido presente entonces una energia de enlace débil con el agua. En este estudio, hacemos la hipótesis de que las medidas microscópicas de la humectación de las diferentes fracciones estudiadas pueden mostrar o informar sobre las variaciones químicas debidas al origen o a la descomposición de las MOS.

Los resultados del capítulo precedente, basados en las diferencias de C:N de las fracciones granulométricas provenientes de los suelos de cultivo, con hierbas y de bosque sugieren diferencias de naturaleza de las materias orgánicas relaciónadas a las diferentes ocupaciónes del suelo y también a su grado de humectación. El objetivo de este capítulo es describir las principales carácterísticas químicas y fisicoquímicas de las materias orgánicas particulares presentes en el suelo de La Jaillière bajo las tres ocupaciones : culturivo, hierba y bosque. De acuerdo con el origen de las materias orgánicas y su grado de humificación, se trata de conocer la composición química, y por ese medio, evaluar la reactividad de los grupos funcionales y el carácter hidrófilo / hidrófobo de las diferentes fracciones que pueden modificar los fenómenos de sorción y de desorción de los herbicidas. Estas informaciones deben ayudarnos en lo siguiente, a retener indicadores necesarios a la comprensión de los fenómenos de sorción y de desorción de los herbicidas.

La carácterización química de las fracciones aisladas en el capítulo 3 está basada en la obtención de la distribución de los grandes tipos de grupos funcionales. La gran complejidad de las MOS en su composición química y la dificultad para separarlas de la matriz mineral del suelo, no permite tener un método analítico único para caracterizarlas completamente. Dos métodos analíticos retuvieron nuestra atención: la espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del ^{13}C en estado sólido y la espectroscopía infraroja por transformada de Fourier (IR-TF). Esta elección está basada en dos razones. Por una parte, una literatura reciente y relativamente abundante existe sobre el empleo de estos dos métodos para carácterizar las modificaciones de la composición de las MOS en relación con el tipo de ocupación de suelo (Skjemstad et al., 1986; Preston et al., 1987; Oades et al., 1988; Schulten et al., 1990; Preston et al., 1994; Capriel al., 1995; Gregorich et al., 1996). Por otra parte, estos dos métodos ofrecen la ventaja de poder trabajar directamente sobre las fracciones sólidas sin ningún otro tratamiento previo que una homogenización por molienda. Las características químicas evaluadas son las del material realmente implicado en los fenómenos de retención de los herbicidas.

La RMN-^{13}C solo es aplicable sobre fracciones suficientemente ricas en carbono. Esta parte incluye solamente las materias orgánicas particulares.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) y las medidas de humectación completan esta caracterización de las MOP para los aspectos físicos y físico químicos. La MEB es utilizada para evaluar las carácterísticas morfológicas de las partículas orgánicas y minerales (Balesdent, 1996; Besnard et al., 1996). En la escala de un micrón, proporciona información sobre la naturaleza de las partículas, y sobre el carácter más o menos heterogéneo de las superficies.

La carácterización físico química de las fracciones es localizada sobre la evaluación de su carácter hidrófilo / hidrófobo de manera microscópica *vía* de medidas de humectación. En la escala microscópica, diferentes métodos permiten carácterizar la humectación del suelo por el agua: tiempo de penetración de la gota de agua (WDPT, por sus siglas en ingles) (Letey et al., 1969 citado par Carrillo, 1999) infiltrometría (Magghie et Posner, 1980), molaridad de una gota de etanol (King, 1981). Estos métodos son considerados como cualitativos y permiten clasificar los suelos o los constituyentes de manera relativa en función de su carácter hidrófóbico o hidrofílico (Jouany et al., 1992). Nosotros seleccionamos evaluar de forma directa las propiedades de humectación de la superficie de las diferentes fracciones, por medio de medidas de ángulo de contacto (Letey et al., 1962).

4.1. Materiales y métodos

4.1.1 Materias orgánicas carácterizadas

Las observaciones en MEB fueron realizadas sobre las MOP > 200 µm et 200-50 µm de los horizontes 0-30 cm de la parcela de cultivo, 0-2 cm de la barrera de hierbas y 0-2 cm de la zona arbolada. Las propiedades de humectación fueron evaluadas mediante las mediciones del ángulo de contacto en las mismas fracciones (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Materias orgánicas caracterizadas.

Ocupación del suelo horizonte	**Técnica de caracterización**			
	Microscopía electrónica	**Medida ángulo de contacto**	**Espectroscopía IR-TF**	**Espectroscopía RMN-^{13}C**
Parcela de cultivo 0-30 cm				
Fracción > 200 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 200-50 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 50-2 µm				
Fracción < 2 µm		✓		
Barrera de hierba 0-2 cm				
Fracción > 2 mm	✓	✓	✓	✓
Fracción > 200 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 200-50 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 50-2 µm				
Fracción < 2 µm		✓		
Barrera de hierba 2-13 cm				
Fracción > 200 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 200-50 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 50-2 µm				
Fracción < 2 µm				
Zona arbolada 0-2 cm				
Fraction > 2 mm	✓	✓	✓	✓
Fracción > 200 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 200-50 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 50-2 µm	✓			
Fracción < 2 µm	✓	✓		
Zona arbolada 2-10 cm				
Fracción > 200 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 200-50 µm	✓	✓	✓	✓
Fracción 50-2 µm				
Fracción < 2 µm				

Las fracciones arcillosas < 2 µm de los mismos horizontes fueron igualmente caracterizadas. Las fracciones 50-2 µm no fueron caracterizadas porque la manufactura de pastillas bajo presión o de depósitos orientados es imposible con este tipo de fracción. Finalmente, los análisis por espectroscopía IR-TF y por RMN-^{13}C, consideraron las MOP > 200 µm y 200-50 µm de los horizontes 0-30 cm de la parcela de cultivo, 0-2 y 2-13 cm de la barrera de hierbas, 0-2 y 2-10 cm de la zona arbolada, así como los residuos vegetales: fracciones > 2 mm de las capas vegetales de la barrera de hierba y la zona arbolada (Tabla 4.1). En razón de un débil contenido de C de las fracciones finas, éstas no fueron caracterizadas.

4.1.2 Observaciones en el microscopio electrónico de barrido

Estas observaciones fueron realizadas en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 950. Las muestras estudiadas corresponden a fracciones orgánicas completamente secas.

4.1.3 Estimación del grado de humectación mediante la medida del ángulo de contacto

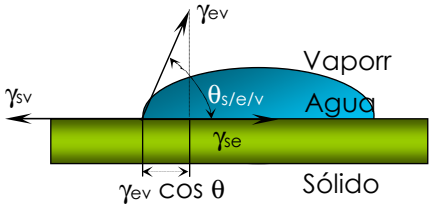
Idealmente, estas medidas se deben hacer sobre superficies planas y homogéneas. Numerosas causas de heterogeneidad en la superficie de los sólidos son el origen de errores en las mediciones del ángulo de contacto (Bachmann et al., 2000[b] ; Scott, 2000).

Este efecto de la heterogeneidad sobre la medida del ángulo de contacto puede prácticamente suprimirse si se utilizan pastillas o depósitos lo más regulares posible (Jouany et al., 1992 ; Bachmann et al., 2000).

Para la preparación de las superficies, las MOP > 50 µm fueron molidas y tamizadas a 200 µm. Se prepararon pastillas de 250 mg t 1.5 cm de diámetro por presión a 400 bars con ayuda de una prensa de vacío. Ya que la humectación de las superficies sólidas varía en función de su contenido de agua (De Jonge et al., 1999), estas pastillas fueron secadas a temperatura ambiente durante una noche, después dejadas en un desecador con 50% de humedad relativa. Respecto de las

fracciones arcillosas, se prepararon suspensiones a partir de 1 g de arcillas y 50 ml de agua MiliQ y agitadas violentamente durante 24 h. 1 ml de esta suspensión fue depositado en un porta objetos de microscopio perfectamente desengrasado. El depósito así obtenido fue secado a temperatura ambiente durante 72 h y después colocado en un desecador con las mismas condiciones descritas previamente.

Sobre estas diferentes preparaciones, se efectuaron medidas directas del ángulo de contacto sólido-líquido utilizando el método del depósito de la gota (Emerson et Bond, 1963 cité par DeBano, 2000[a]). Se trata de una medida óptica del ángulo que se efectua directamente a partir del perfil de la gota de agua cuando esta es depositada en la superficie de un sólido. Si este ángulo es inferior a 90°, la superficie es hidrofílica, en el caso contrario la superficie es considerada hidrófoba (Figura 4.1). Este método ha sido ya utilizado en otros trabajos (Chassin, 1979 ; Bachmann et al., 2000).



Avec :
γ_{sv} = tensión interface sólido-vapor
γ_{se} = tensión interface sólido - líquido
γ_{ev} = tensión interface líquido -vapor
$\theta_{s/e/v}$ = ángulo de contacto sólido/líquido/vapor

El ángulo de contacto resulta del equilibrio de las tensiones de superficie γ entre las diferentes fases sólido-líquido-vapor. Estas tres fuerzas están relacionadas por la ecuación de Young (1805) :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{se} + \gamma_{ev} \cos \theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$\theta < 90° = 2 \text{ arctang } (\frac{2h}{d})$$

$$\theta < 90° = 2 \text{ arctang } (\frac{2h}{d})$$

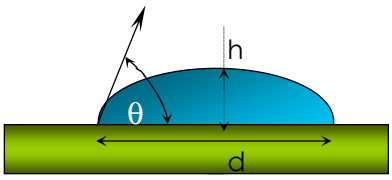


Figura 4.1 Principio de las mediciones del ángulo de contacto

Las medidas fueron hechas a partir de imágenes grabadas por una cámara digital con ayuda de un instrumento KRUS G10 en un cuarto a 20 ± 1 °C a fin de evitar las variaciones de temperatura que puedan inducir cambios de los valores de ángulo de contacto (King, 1981 ; Bachmann et al., 2002). Las medidas de ángulo de contacto de las fracciones orgánicas conllevan numerosas dificultades. La

rehidratación de las fracciones orgánicas provoca un proceso de agregación y una deformación de las superficies inmediatamente después del depósito de la gota de agua. Esta deformación puede provocar errores en las medidas del ángulo de contacto. Para limitar estos inconvenientes, se determinaron los ángulos de contacto a partir de imágenes grabadas 0.5 segundos después del depósito de la gota. Para cada muestra se realizaron 20 medidas.

4.1.4 Espectroscopía Infrarroja a Transformación de Fourier (IR-TF)

Estos análisis fueron realizados en colaboración con la Unidad Mixta de Investigación *Chimie Biologique* del INRA Centro de Versailles-Grignon. Para la preparación de las muestras, 3 mg de fracción orgánica previamente molida, homogenizada y secada en la estufa a 50 °C durante 48 h, fueron mezclados con 300 mg de KBr anhídrido. Las mezclas homogeneizadas por molido en un mortero de ágata, son utilizadas para preparar las pastillas de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor, con ayuda de una prensa bajo vacío de 10 T cm^{-2}. Los espectros grabados en el intervalo de número de onda 400-4000 cm^{-1}, con ayuda de un espectrofotómetro IR-TF Avatar 320.

Las áreas de las bandas de absorción son integradas automáticamente por el programa informático del espectrofotómetro. Los coeficientes de absorción infrarroja (K) para las bandas de adsorción carácterísticas son calculadas inspirándose en los trabajos de Rouxhet et al., (1980) citados por Barriuso (1985) (aplicando la ley de Beer-Lambert) :

$$K = \frac{\text{Area de las bandas de adsorcion en unidad de adsorbancia por numero de onda}}{\text{Concentracion de C en la pastilla en en mg C } cm^{-2} \text{ de onda}} \quad \ldots\ldots (7)$$

La asignación de las principales bandas de absorción infrarroja es presentada en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Asignación de las bandas de absorción infraroja de los compuestos humicos (Barriuso 1985 ; Benoit 1994).

Descripción	Localización (cm^{-1})	Vibración	Asignación y comentarios
Banda a 3400 cm^{-1}	3700-3500	Valencia	O-H Libres
	3600-3200	Valencia	O-H Ligados
	3500-3100	Valencia	N-H amidas peptidas
	3090-3070	Valencia	C-H aromáticos muy poco visibles
Doble pico centrado a 2920 cm^{-1}	2960-2850	Valencia	C-H alifáticos: 2962 cm^{-1} asimétrico $-CH_3$; 2926 cm^{-1} asimétrico $-CH_2$; 2890 cm^{-1} asimétrico -CH-; 2890 cm^{-1} asimétrico $-CH_3$; 2853 cm^{-1} asimétrico $-CH_2$
Pico a 1710 cm^{-1}	1730-1700	Valencia	O=C carboxilico, cetonico o éster
Banda a 1630 cm^{-1}	1690-1630	Deformación	H-O-H
		Valencia	C=C aromático y oleofilico
		Valencia	O=C asociado a amidas
		Valencia	N-H amidas aminas primarias
Banda a 1400 cm^{-1}	1460-1450	Deformación	Asimétrico C-H de $-CH_2$ y $-CH_3$
	1420-1300	Vibración	Simétrico resonancia carboxilica
	1395-1365	Deformación	Simétrico C-H del $-(CH_3)_n$ (n=1,2,3)
Banda a 1230 cm^{-1}	1320-1200	Valencia	C-O
	1200	Deformación	O-H
	1160-1130	Vibración	Esqueleto alifático
Pico a 1030 cm^{-1}	1100-1040	Valencia	C-O alcohólico (polisacarido)
	1100-1000	Valencia	Si-O

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

Estas medidas fueron realizadas por C. M. Preston en el Pacific Forestry Center, Victoria BC (Canadá). El equipo utilizado es un espectrofotómetro Bruker MSL 300 operando a 74.74 MHz para el ^{13}C. Para la preparación de las muestras, las fracciones orgánicas son molidas y tamizadas a 60 µm. Muestras de 100 a 200 mg son puestas en rotación a 4.7 KHz en un rotor de óxido de Zirconium (7 mm de diámetro). Los espectros son adquiridos con tiempos de contacto de 1 ms, 10 ms de adquisición y 2 s de tiempo de reciclado. Entre 6000 y 13000 escaners son adquiridos para cada muestra. Los desplazamientos químicos son reportados con respecto al tetrametilsilano a 0 ppm y utilizando el admantane como frecuencia de referencia.

Los espectros RMN ^{13}C son divididos en regiones según los desplazamientos químicos (Tabla 4.3). La asignación de las regiones fue hecha de acuerdo con los estudios existentes sobre la carácterización de las materias orgánicas de los suelos (Kögel-Knabner et al., 1991, 1992 ; Gubberberger et al., 1995 ; Preston, 1996 ; Baldock et al., 1997 ; Preston et al., 1998 ; Huang et al., 1998 ; Mathers et al., 2003). Las áreas de cada región son integradas y expresadas en porcentaje del área total del espectro.

Tabla 4.3 Principales regiones químicas de los espectros RMN ^{13}C

Región (δ ppm)	Forma dominante de carbono	Componentes
0-50	C alkyl	Metilo, largas cadenas alifáticas, ceras, cutinas, suberinas, lípidos
50-58	C methoxy	-OCH_3, *N*-alkyl, ácidos aminas
58-94	C O-alkyl	Carbohidratos, celulosa, alcoholes, azucares aminas
94-110	Di-O-alkyl C	Anomeriques C1 de celulosa
110-158	C aromático y fenolico	Fenoles, componentes de ligninas, taninos, C Oleofenico
158-190	C carboxílico	Ácido carboxílico (-COOH), C amida y éster, grupos carbonilos C (C=O), ácidos orgánicos, quetona

La relación alkil O-alkil, propuesta por Baldock et al. (1997) como indicador de la tasa de descomposición de las MOS fue utilizada para comparar las fracciones entre ellas. Este parámetro fue preferido a otros indicadores como el índice de aromaticidad propuesto por Hatcher et al., (1981). El valor de la relación aumenta con el grado de la descomposición de las MOS.

$$\text{Alkyl : O alkyl} = \frac{\text{Region espectro alkyl (0 50ppm)}}{\text{Region espectro O-alkyl (58 94ppm)}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

4.2 Resultados

4.2.1 Observación de las MOP con ayuda de la microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.2 presenta imágenes de las MOP > 50 µm de los suelos de cultivo, con hierbas y arbolados. Las MOP de los tres tipos de ocupación de suelo, están constituidos principalmente de residuos no descompuestos de plantas, de raices, de filamentos de partes aéreas de las plantas, y de hifas de hongos. Se puede observar que para el suelo arbolado, la estructura de las MOP es diferente a las de los suelos de cultivo y los suelos con hierba. La MOP es menos uniforme y más degradada probablemente debido a un estado de descomposición más avanzado.

4.2.2 Grado de humectación

Los valores de ángulo de contacto de las diferentes materias orgánicas son presentados en la figura 4.3. Podemos remarcar que a excepción de las fracciones > 2 mm correspondientes a las hojas de la capa vegetal de los suelos arbolados y a los residuos de hierba de la superficie de la barrera de hierba, todas las fracciones estudiadas presentan un carácter hidrófilo, con valores de ángulo de contacto < 90°.

Para los tres tipos de ocupación de suelos estudiados, las fracciones > 200 µm y 200-50 µm que contienen esencialmente las materias orgánicas no humificadas, particularmente provenientes de los residuos vegetales, tienen valores de ángulo de contacto sistemáticamente más elevados que los de las fracciones órgano minerales < 2 µm (Figura 4.3).

- **MOP > 50 µm**

Los valores de ángulo de contacto son más elevados para las fracciones orgánicas > 50 µm de la zona arbolada que los de la zona de hierbas (Figura 4.3). El origen de los residuos vegetales que forman la capa vegetal de los suelos arbolados o el horizonte de raices de las barrera de hierba es por lo tanto un elemento importante para explicar la diferencia de las propiedades de humectación.

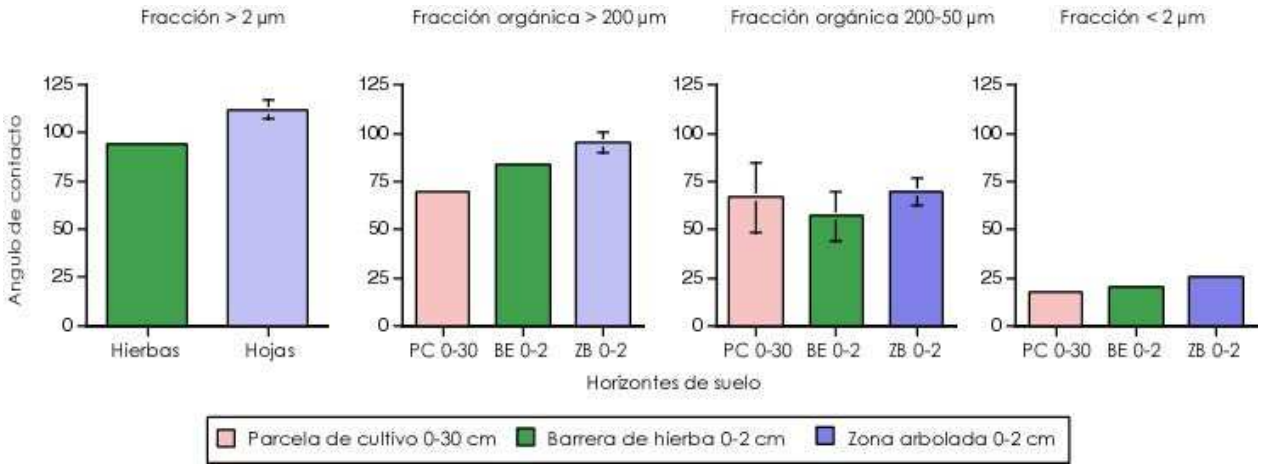


Figura 4.3 Comparación de los valores de ángulo de contacto de las diferentes fracciones de suelo

Estas observaciones son análogas a las de Scott (2000) y Harper et al., (2000), quienes mostraron que los suelos con vegetación natural como *eucalyptus* o des *banksia* son más hidrófobos que los suelos con *acacias*, pinos y los suelos de cultivo. De acuerdo con estos trabajos, los diferentes orígenes y composición de las materias orgánicas sería la explicación de los diferentes grados de humectación de los suelos.

- **Fracciones órgano-minerales < 2 µm**

Para las tres fracciones arcillosas consideradas, se observan valores relativamente próximos comprendidos entre 26° para las arcillas de la zona arbolada y 18° para los de la parcela de cultivo (Figura 4.3). Esta disminución de la humectación puede también ser explicada por el más grande contenido de carbono de las fracciones finas de los suelos arbolados que los de los suelos de cultivo (Figura 4.4). El caso del suelo con hierbas es un caso intermedio. Comparando las fracciones arcillosas de los diferentes suelos arbolados y cultivados, Chenu et al., (2000) constataron una relación directa entre el contenido de carbono orgánico de las fracciones arcillosas y su grado de humectación. Estos autores atribuyen el incremento de la hidrofobia de las fracciones arcillosas esencialmente a los constituyentes orgánicos. De acuerdo con la observación de las facciones < 2 µm de los suelos arcillosos por microscopía electrónica, las materias orgánicas están constituidas por pequeños residuos vegetales y microbianos, bacterias, materias orgánicas amorfas libres y materias orgánicas fuertemente ligadas a las partículas arcillosas (Robert y Chenu,

1992). El carácter hidrófobo de las arcillas es debido a una proporción creciente de partículas orgánicas con un carácter más hidrófobo con respecto a las partículas minerales más hidrofílicas y a un incremento de las cubiertas orgánicas sobre los minerales arcillosos (Chenu et al., 2000).

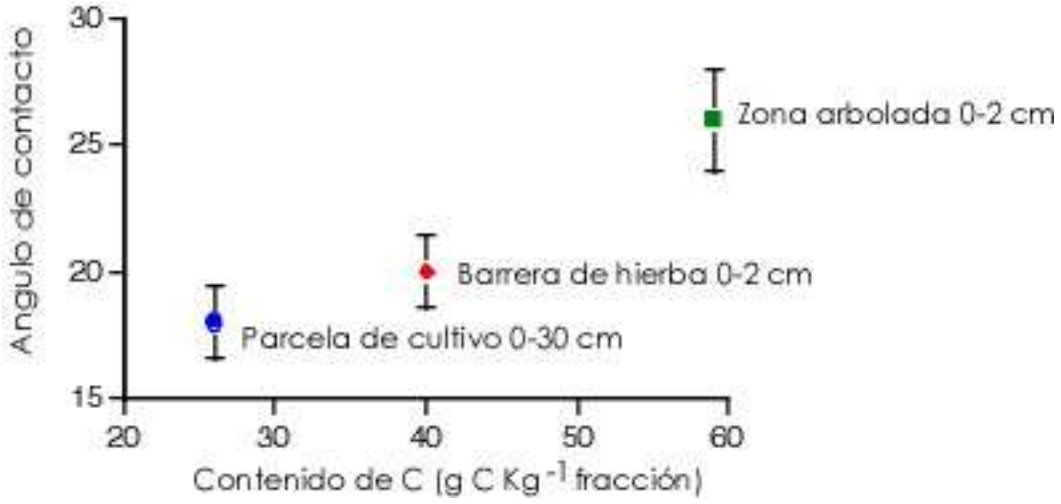


Figura 4.4 Relación del ángulo de contacto contra el contenido de carbono de las fracciones arcillosas de las diferentes ocupaciones de suelo

- **Relación ángulo de contacto-vs-contenido de C de las MOP > 50 µm**

Si comparamos las fracciones orgánicas > 50 µm de las diferentes fracciones de suelo, se constata que esta relación entre el contenido de carbono orgánico de las fracciones y el valor de ángulo de contacto es menos evidente incluso inexistente (Figura 4.5). Estos resultados son similares a los de otros trabajos que muestran que el grado de humectación no está necesariamente correlacionado con la cantidad de carbono orgánico (Barrett et Slaymaker, 1989 ; Brock y De Bano, 1990) y explican que existen otros factores explicativos relaciónados a la naturaleza de las materias orgánicas presentes en los suelos (Horne y McIntosh, 2000 ; Harper et al., 2000).

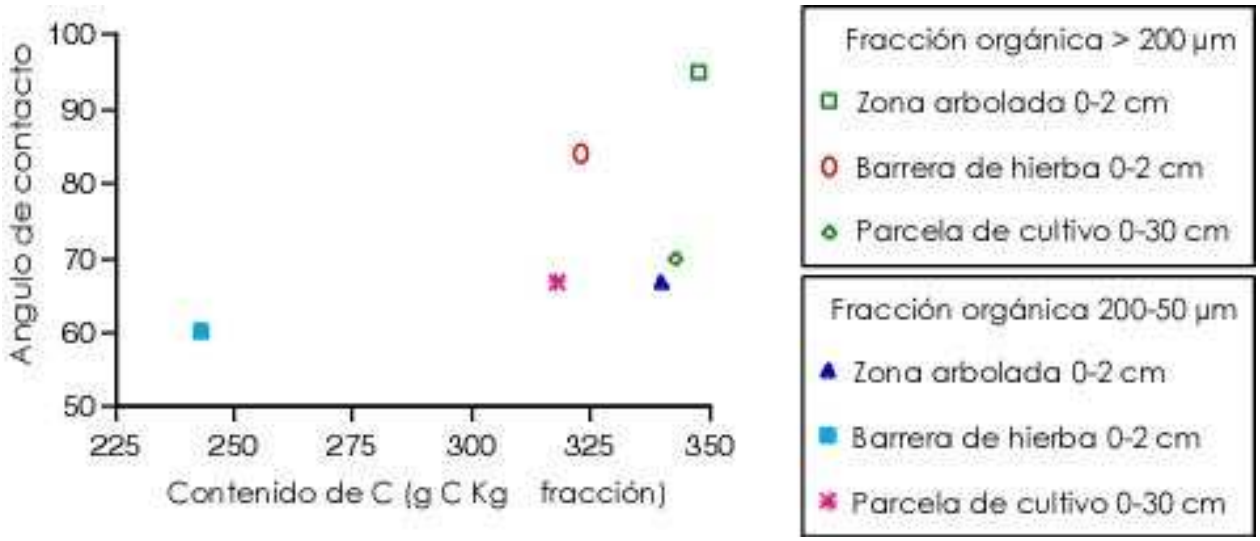


Figura 4.5 Relación ángulo de contacto vs contenido de carbono de las fracciones orgánicas > 50 µm

- **Relación entre el valor de ángulo de contacto y el tamaño de las fracciones**

Una comparación de las tres fracciones de la barrera de hierbas y la zona arbolada muestra que el valor del ángulo de contacto disminuye con el tamaño de las fracciones orgánicas (Figuras 4.6 y 4.7). Bachmann et al., (2000) observaron igualmente que el grado de humectación disminuye con el tamaño de las fracciones de un suelo arbolado. Estos resultados sugieren que el grado de humectación aumenta con el grado de descomposición de las materias orgánicas (Valat et al., 1991 ; Gigliotti et al., 2002).

La hidrofobia es un fenómeno complejo que involucra numerosos factores. Nuestros resultados muestran que el tipo de ocupación de los suelos tiene una influencia importante sobre el grado de humectación de las diferentes fracciones granulométricas estudiadas. Si la hidrofobia de las fracciones arcillosas puede ser correlacionada con su contenido de carbono orgánico, al parecer el origen y la naturaleza de las materias orgánicas contenidas en las diferentes fracciones MOP > 50 son otro factor explicativo de los diferentes grados de humectación observados.

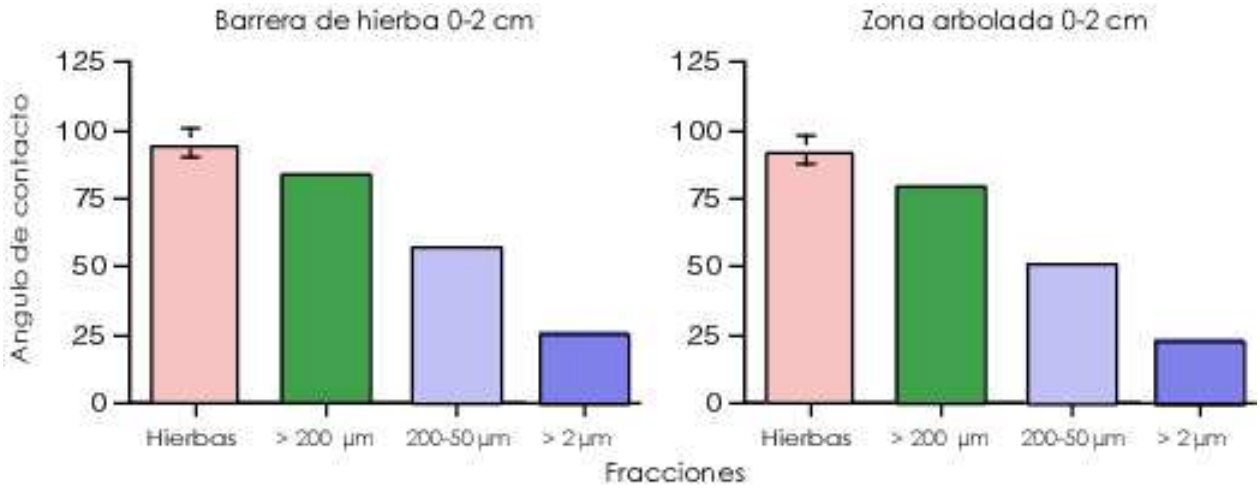


Figura 4.6 Comparación de los valores de ángulo de contacto de las diferentes fracciones de la barrera de hierba y la zona arbolada

4.2.3 Análisis de los grupos funcionales de las MOP

4.2.3.1 Espectroscopía IR-TF

Para los tres tipos de ocupación de suelo, los espectros IR-TF (Figura 4.8) presentan bandas de absorción características en las cuales la intensidad varía en función del origen de las diferentes MOP. Así para cada espectro, se pueden observar las características siguientes : ① una larga banda centrada aproximadamente a 3400 cm^{-1} correspondiente a los grupos O-H, ② dos bandas centradas aproximadamente entre 2920 y 2850 cm^{-1} atribuidas a los grupos CH_2 y CH_3, ③ una banda débil a 1710 cm^{-1} características de los enlaces C=O, ④ una banda que representa los dobles enlaces C=C aromáticos y C=O quinonico y amídico hacia los 1630 cm^{-1}, ⑤ dos bandas relativamente debiles centradas entre 1400 y 1370 cm^{-1} atribuidas a los grupos CH_2 y CH_3, ⑥ enlaces C-O alcohólicos representados por una banda débil centrada a 1230 cm^{-1} una banda larga e intensa centrada aproximadamente a 1030 cm^{-1}, ⑦ dos banda relativamente importantes situadas a 500 y 600 cm^{-1} associadas a fracciones organominerales desconocidas. La interpretación de los espectros infrarrojos esta basada en los trabajos de Inbar et al., (1989) ; Gressel et al., (1995) ; Celi et al., (1997) ; Cheshire et al., (2000) ; Rumpel et al., (2001) ; Ding et al., (2002) ; et Chen et al., (2002).

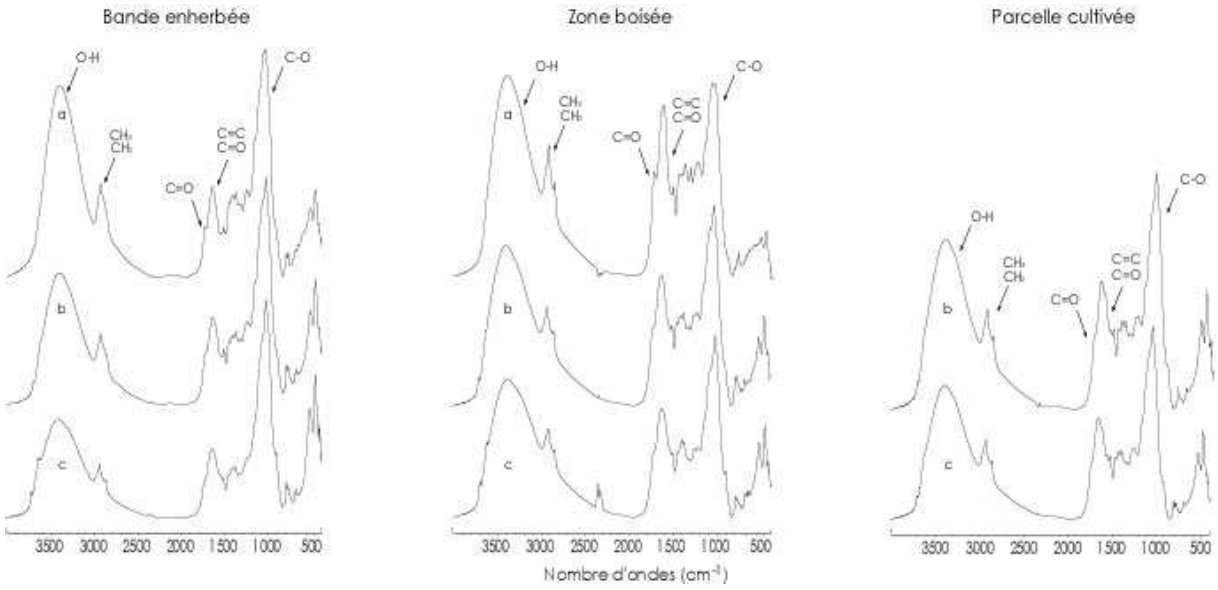


Figure 4.8 Espectros de absorción infrarroja obtenidos para las fracciones orgánicas > 2 mm (a), > 200 µm (b) y 200-50 µm (c) del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas y de la zona arbolada y 0-30 cm de la parcela de cultivo.

La larga banda centrada sobre 3400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de valencia de O-H fenolicos, alcohólicos, carboxílicos, con una posible contribución del agua residual presente en las pastillas de KBr (Figura 4.8). Se constata que para la barrera con hierbas y la zona arbolada, la intensidad de esta banda es netamente más importante para las fracciones orgánicas > 2 mm que para las fracciones > 200 µm y 200-50 µm. De acuerdo con los valores del coeficiente de absorción infrarroja (K), las fracciones 200-50 µm de estos dos tipos de ocupación de suelo son más ricos en funciones O-H (Tabla 4.4). Para el mismo tipo de ocupación, se pueden observar diferencias significativas de K_{3400} entre las fracciones granulométricas. Para la barrera de hierbas, parece que las fracciones orgánicas > 200 µm son más ricas en funciones O-H que la fracción > 2 mm mientras que para la zona arbolada, las fracciones orgánicas > 2 mm poseen más funciones O-H. Las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm de la parcela de cultivo presentan valores de K_{3400} del mismo orden de valor.

La banda de absorción a 1710 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de la valencia de los enlaces C=O de los ácidos carboxílicos es poco intensa para los tres tipos de ocupación de suelo pero más particularmente para la barrera de hierbas y para el suelo de cultivo (Figure 4.8). Parece que esta banda está en parte oculta para la

banda a 1630 cm^{-1}. De manera general, las fracciones orgánicas de las diferentes ocupaciones de suelo presentan valores de K_{1710} del mismo orden. Sin embargo, se constatan diferencias significativas para un mismo tipo de ocupación de suelo. Para la zona arbolada, la fracción orgánica > 2 mm es siempre más rica en funciones C=O a diferencia del suelo con hierbas donde la fracción 200-50 µm posee más funciones C=O (Figura 4.8). En la barrera de hierbas, el valor de K_{1710} aumenta cuando se pasa de las fracciones > 2mm a las fracciones 200-50 µm. Esto es una indicación del estado de descomposición más avanzado de las fracciones vegetales presentes en las MOP de tamaño más pequeño. En la parcela de cultivo, ninguna diferencia significativa es observada entre los tamaños considerados de fracción.

Las vibraciones de valencia de los enlaces C-O de las funciones alcohol (carbohidratos) se sitúan en la región 1100-1000 cm^{-1} (Figure 4.8). Aunque otras vibraciones pueden sobreponerse como los enlaces Si-O ((Barriuso, 1985 ; Benoit 1994), podemos comparar los valores de K_{1030} a los contenidos totales de carbohidratos de las materias orgánicas de origen vegetal. Los valores de K_{1030} indican entonces que las fracciones orgánicas > 2 mm de la barrera de hierbas son más ricas en carbohidratos que las de la zona arbolada. Observamos igualmente una fuerte disminución de los valores de K_{1030} cuando son comparadas las fracciones MOP del horizonte 0-2 cm al del horizonte 2-13 cm. Esto nos indica el carácter menos humificado de los residuos en la capa de hojas en comparación con los que están presentes en el horizonte subyacente. Al contrario, para el suelo arbolado, no hay diferencias significativas entre las dos profundidades. Esto ,podría indicar un aporte más débil de residuos vegetales frescos en los suelos arbolados en comparación con los de hierba. En los suelos de cultivo, la ausencia de diferencia significativa entre las MOP > 200 µm et 50-200 µm puede traducir la más débil proporción de residuos fresco y un grado de descomposición más avanzado de las MOS.

El carácter alifático es observado por la importancia de las vibraciones de valencia de los enlaces $C\text{-}H_3$, $C\text{-}H_2$ al nivel del doble pico localizado en la región 2850 – 2960 cm^{-1} (Capriel et al., 1995) y los enlaces C-H encontrados en la región 1310 – 1400 cm^{-1} (Figure 4.8). El origen de estos C alifáticos es probablemente debido a los esteres de ácidos grasos de cadena larga provenientes de las ceras y las cutículas de las plantas (Barton II et al., 1992 ; Zaccheo et al., 2002). Estas ceras contribuyen notablemente en el fenómeno de hidrofobia observada en las plantas y las

materias orgánicas (Franco et al., 1995 ; 2000). Utilizamos el coeficiente de absorción K_{2920} para comparar el carácter alifático de las diferentes materias orgánicas aunque la resolución del doble pico depende del ambiente de estos enlaces (Barriuso, 1985). Si comparamos las fracciones orgánicas > 2 mm, constatamos que más materias orgánicas de la zona de bosque presentan un carácter alifático más marcado que el de la barrera de hierbas (Tabla 4.4). Estos resultados van en el mismo sentido de los obtenidos en el estudio de la hidrofobia que muestran un carácter más hidrófobo por las MOP > 2 mm de los suelos arbolados.

De acuerdo con los valores de K_{2920}, las fracciones orgánicas 200-50 µm de los suelos con hierbas presentan un carácter más alifático que las fracciones > 200 µm. Esto es probablemente debido al grado de descomposición más elevado de las materias orgánicas encontradas en las fracciones 200-50 µm (Gressel et al., 1995). De la misma manera, las fracciones 200-50 µm del horizonte 2-13 cm son más alifáticas que las de la capa de hojas 0-2 cm (Figura 4.9). Respecto de las MOP del suelo arbolado, el carácter alifático más marcado corresponde a los residuos más gruesos (MOP > 2 mm) y por lo tanto los menos humificados. En cuento a la parcela de cultivo, los dos tamaños de fracciones no muestran diferencias significativas.

Las estructuras aromáticas tienen una absorción características en 1630 cm^{-1}, pero la utilización del K_{1630} es difícil para describir el carácter aromático de las materias orgánicas porque la banda 1630 cm^{-1} corresponde también a las vibraciones de valencia de las C=O quinónicas y a las de deformación de aminas primarias (Chen et al., 2002). Los datos obtenidos indican que para los suelos con hierbas y arbolados, la presencia de las funciones aromáticas tiende a aumentar durante los procesos de descomposición de las materias orgánicas. Para los suelos arbolados, el comportamiento es diferente, las funciones aromáticas disminuyen ligeramente con la descomposición de las materias orgánicas (Figura 4.9). Estos resultados son análogos a los de Zech et al., (1992 ; 1997) que observaron igualmente una ligera disminución de las funciones aromáticas durante la descomposición de las materias orgánicas de los suelos arbolados templados. Esta reducción correspondería a una descomposición más marcada de los residuos presentes en los suelos arbolados: la degradación de las estructuras aromáticas inteviene generalmente después de la descomposición de constituyentes fácilmente degradables como los carbohidratos de tipo celulosa (Baldock et al., 1992).

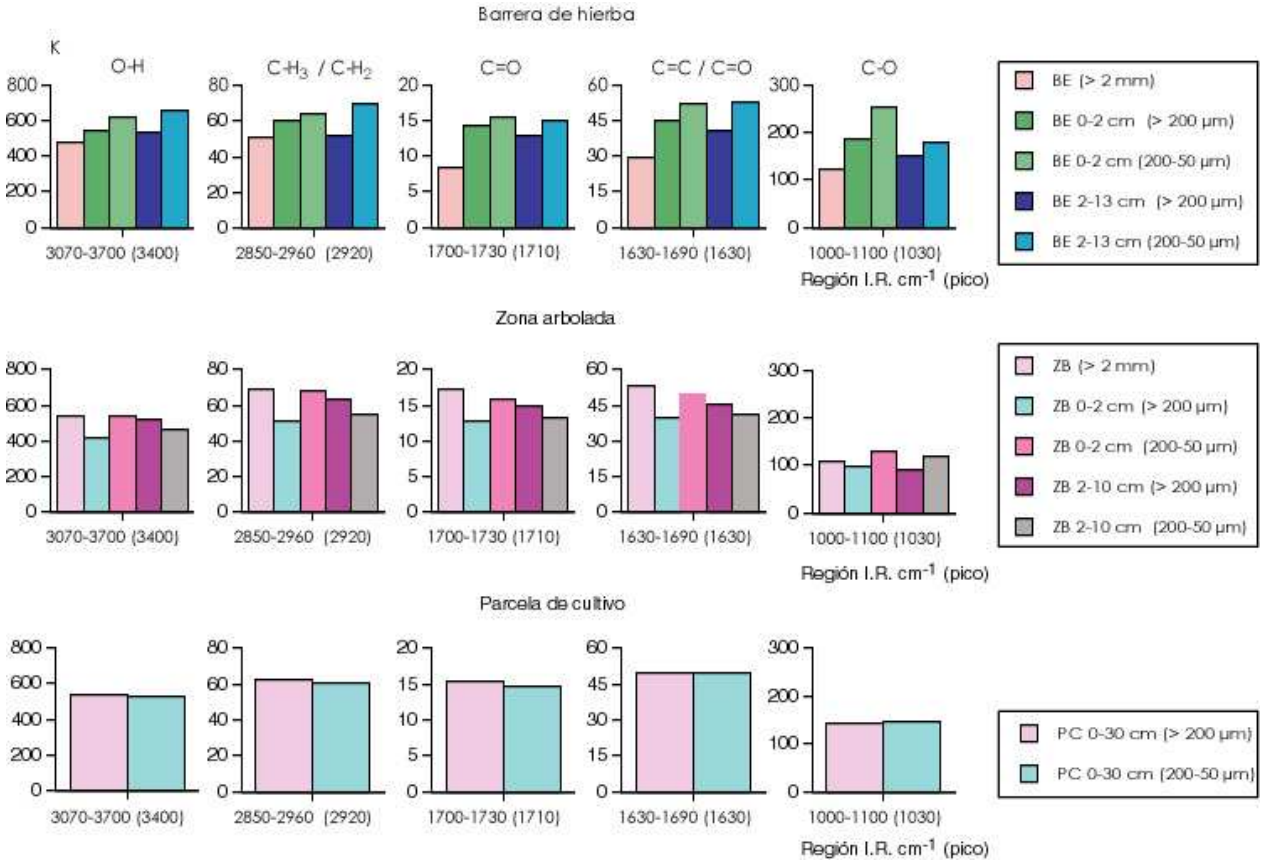


Figura 4.9 Coeficientes de absorción infrarroja de las materias orgánicas particulares de los suelos con hierbas (BE), arbolados (ZB) y cultivados (PC)

4.2.3.2 Espectroscopía RMN ^{13}C

La comparación de los espectros obtenidos de las MOP > 50 µm (Figura 4.10) indica una diferencia marcada entre los espectros de las MOP de los suelos arbolados (ZB 0-2 cm) respecto de las MOP del suelo con hierbas (BE 0-2 cm) y del suelo de cultivo (PC 0-30 cm). Esta diferencia es principalmente visible a nivel de la región 0-50 ppm

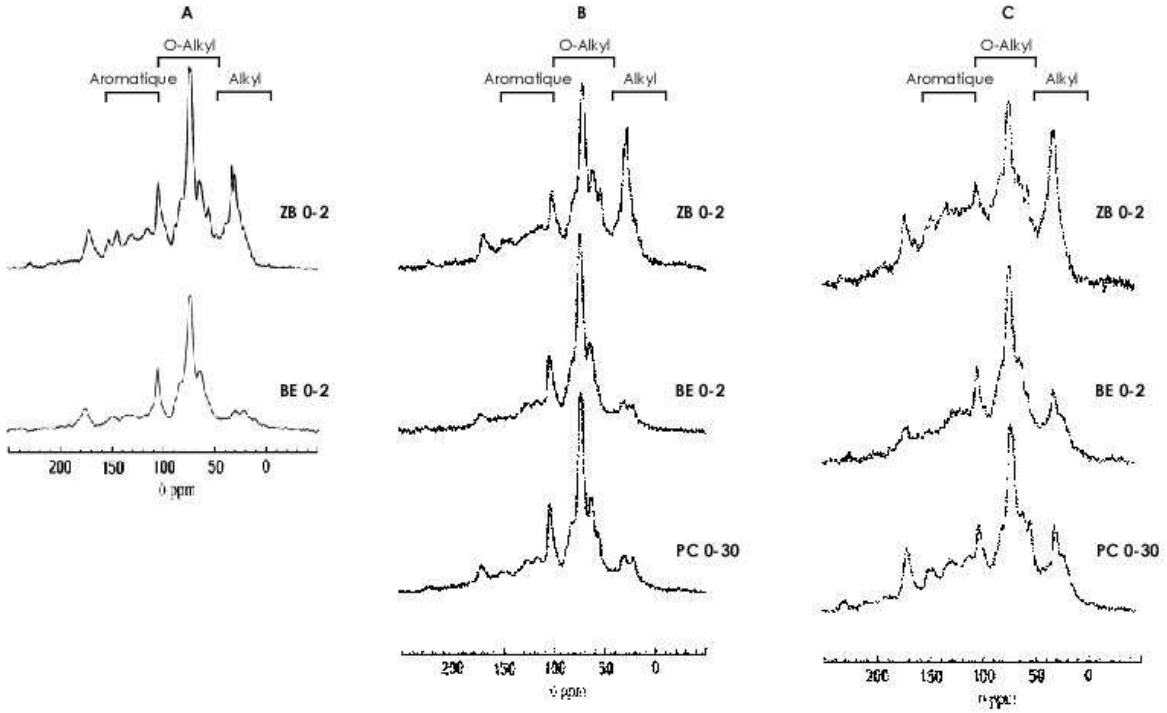


Figura 4.10 Espectros RMN de las fracciones orgánicas (A) > 2 mm, (B) > 200 µm y (C) 200-50 µm de la zona arbolada (ZB), la barrera de hierba (BE) et la parcela de cultivo (PC)

Correspondiente al C alifático proveniente de la acumulación de las estructuras de largas cadenas ⇨$(CH_2)_n$⇨ como los lípidos (Ziegler et Zech, 1989 ; Matherset al., 2003) y bio-macromoléculas alifáticas que son relativamente estables a los ataques microbianos : cutáneas y suberanes localizadas en la cutícula y la pedirme de las plantas (Augris et al., 1998). Estos resultados son coherentes con los estudios en RMN-^{13}C de la influencia de la ocupación de los suelos en la composición de las materias orgánicas (Kögel-Knabner et al., 1992 ; Preston et al., 1994 ; Guggenberger et al., 1995 ; Chen et Chiu, 2003). Ellos son también coherentes con nuestros resultados de los análisis por espectroscopía infrarroja que muestra una presencia más fuerte de funciones (-CH_2) y (–CH_3) en las MOP > 2 mm de la zona arbolada.

La figura 4.11 presenta las tres grandes regiones de los espectros: C alifático entre 0-50 ppm ; O-alquil C, principalmente carbohidratos, celulosa, helicelulosa en particular entre 50-110 ppm ; C aromático entre 110-158 ppm (Preston, 1996 ; Baldock et al., 1997). Constatamos la naturaleza netamente más alifática de las MOP levantadas en la zona arbolada.

La señal O-alquil C disminuye con el tamaño de fracción cualquiera que sea el tipo de ocupación de sol (Figura 4.11). Durante la fase inicial de la descomposición, las estructuras disponibles como la celulosa y hemicelulosa, son degradadas por los microorganismos disminuyendo así la región correspondiente al O-alkyl C. Al mismo tiempo, la señal de C aromático aumenta debido a la preservación selectiva de los compuestos orgánicos más recalcitrantes como las ligninas (Quideau et al., 2000). Estas estructuras aunque son degradadas, lo son poco en las fracciones > 50 µm.

Las fracciones orgánicas 200-50 µm tienen un carácter aromático más pronunciado que las fracciones > 200 µm cualquiera que sea su origen. Esto es un indicador de un grado de descomposición más elevado de las MOP de las fracciones 200-50 µm, lo que está de acuerdo con los valores de la relación C:N de estas fracciones.

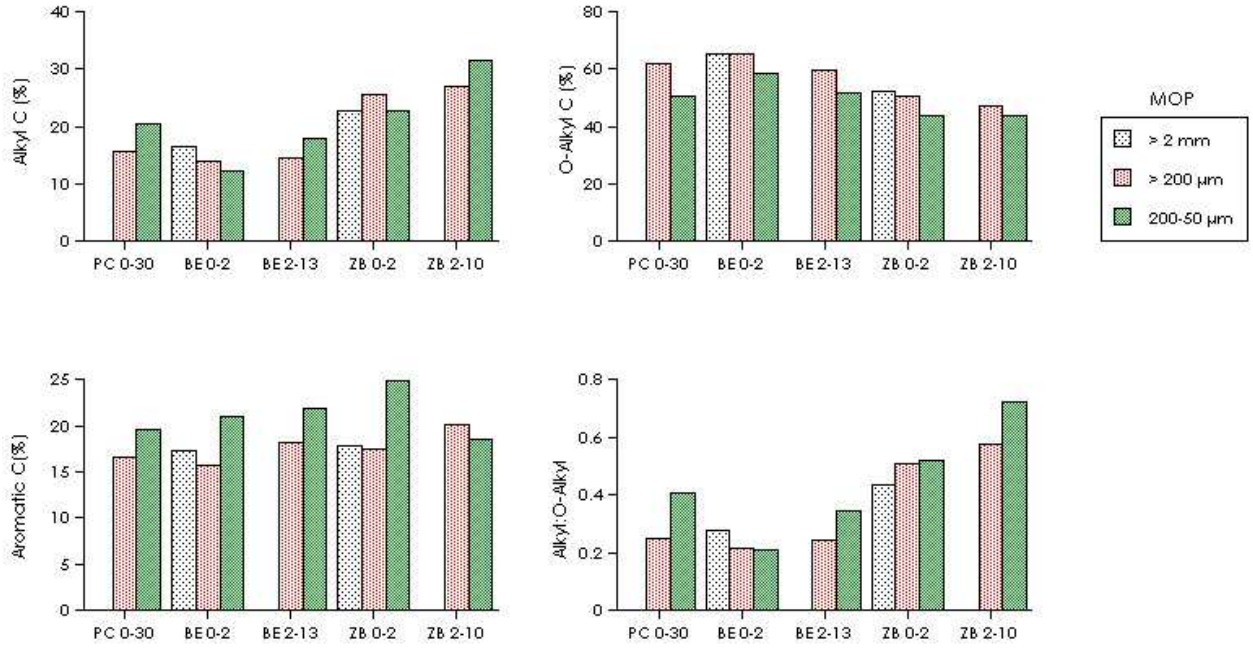


Figura 4.11 Carbono orgánico de las materias orgánicas de la barrera de hierbas, la zona arbolada y la parcela de cultivo: contenido de (% del C total) de (a) Alquil C, (b) O-alquil C, (c) C aromático y (d) relación alquil :O-alquil.

La relación alquil:O-alquil es utilizada como un indicador de los niveles de descomposición de las MOS (Baldock et Preston, 1995 ; Baldock et al., 1997 ; Webster et al., 2000 ; Chen et Chiu, 2003). La disminución de los carbohidratos utilizados por los microorganismos en las primeras etapas de la descomposición así como un aumento del C alifático observado para las fracciones de la PC 0-30, ZB 2-

10, BE 2-13 cm contribuyen a aumentar significativamente la relación alquil:O-alquil (Baldock et al., 1990 ; Webster et al., 2001) (Figura 4.11). Este indicador del grado de descomposición responde bien cuando se compara las fracciones levantadas en los horizontes superficiales 0-2 cm a las fracciones levantadas en los horizontes con raices 2-10 cm de los suelos arbolados o con hierbas 2-13 cm, mostrando un grado de descomposición de las MOP más importante en profundidad (Figura 4.11). Estos resultados son análogos a los obtenidos en los estudios sobre la descomposición de las capas de hojas (Anderson y Paul, 1984 ; Oades et al., 1997).

4.2.4 Comparación de los resultados de espectroscopía RMN ^{13}C y IR-TF

Comparamos los resultados obtenidos por espectroscopía RMN ^{13}C y IR-TF para el carbono aromático y el carbono alquil de las MOP > 50 µm así como su relación alquil C:O-alquil (Figura 4.12).

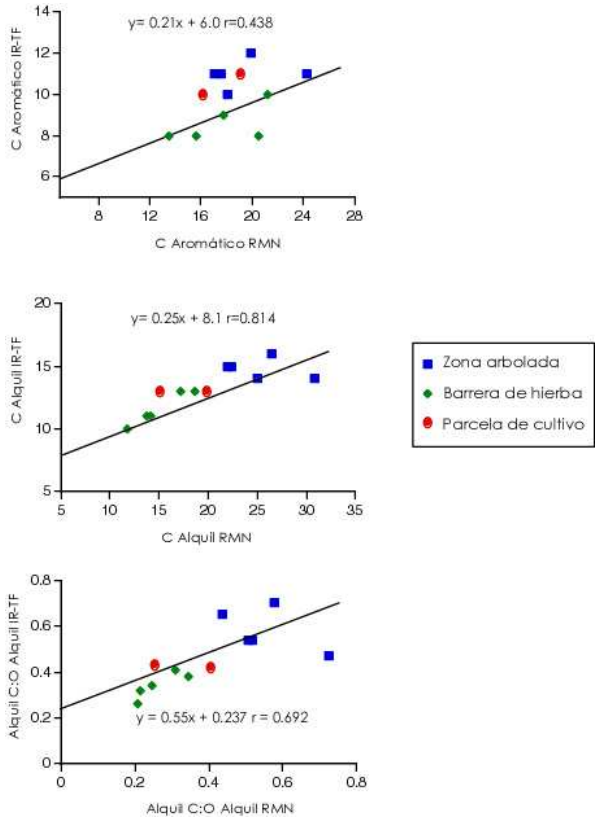


Figura 4.12 Comparación de los resultados IR-TF vs RMN-^{13}C para las MOP de la zona arbolada, la barrera de hierbas y la parcela de cultivo

Constatamos una buena correlación entre los datos obtenidos por las dos técnicas. Esta buena correlación entre el resultado de la espectroscopía por RMN ^{13}C y por IR-TF ha sido ya observada por autores como Skjemstad et al., (1997) que utilizaron la espectroscopía IR-TF para predecir el contenido de carbono tipo aril de fracciones de suelo < 53 µm determinado por espectroscopía RMN ^{13}C. En el caso de nuestro trabajo, esta buena correlación entre los resultados nos permite confirmar las diferencias de composición química de las materias orgánicas que observamos, en función de su origen y de su grado de evolución. Las MOP de los suelos arbolados contienen generalmente más funciones aromáticas y alquil que las de los suelos con hierbas y de cultivo.

4.2.5 Relación entre el carácter hidrófobo/hidrófilo de las MOP y sus composiciones químicas

La relación entre el carácter hidrófobo/hidrófilo de las MOP > 50 µm y su composición química es presentada en la figura 4.13

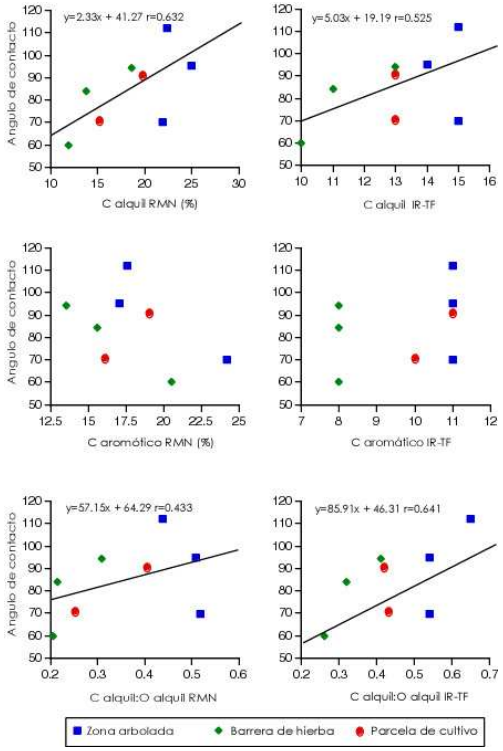


Figura 4.13 Valores de ángulo de contacto vs tipo de carbonos de las MOP de la zona arbolada, la barrera de hierba y la parcela de cultivo

Los resultados muestran una buena correlación entre el valor de ángulo de contacto y su contenido de carbono tipo alquil y su relación alquil C:O Alquil. El carácter hidrófobo de las MOP aumenta con su contenido en carbono tipo alquil y su relación alquil C :O alquil. Estos resultados van en el mismo sentido que los obtenidos en el estudio de la hidrofobia de las MOP de las capas de hojas, BE 0-2 cm y ZB 0-2 cm, que mostraron un carácter más hidrófobo para más MOP de los suelos arbolados. El contenido en carbono tipo alquil y los valores de la relación alquil C:O alquil de las MOS de los suelos arbolados son siempre más importantes que los de la barrera de hierbas (Tabla 4.5 y Anexo 4.1). De acuerdo con los estudios existentes el carácter hidrófobo de los compuestos está fuertemente relacionado a las funciones $-CH_3$ et $=CH_2$ presentes en las estructuras alifática y aromáticas (Mashum Capriel et al., 1995 ; Capriel, 1997).

4.3 Conclusiones

El objetivo de este capítulo era describir las principales características químicas y fisicoquímicas de las MOS. Los resultados obtenidos muestran que las MOS originarias de los suelos de cultivo, de hierbas y arbolados presentan características diferentes que dependen a la vez de sus orígenes y de su estado de evolución.

- **Influencia del tipo de ocupación del suelo**

La evaluación de la hidrofobia de las materias orgánicas muestra una relación entre el origen de las materias orgánicas y su carácter hidrófobo / hidrófilo. Esta relación es mostrada sobre todo para las MOP originarias de los suelos con hierbas y arbolados. Las MOP de los suelos arbolados son más hidrofóbas que las de los suelos con hierbas. Los resultados obtenidos por espectroscopía IR-TF y RMN–^{13}C, muestran que las MOP de los suelos de bosque contienen más carbono alifático y aromático que las de los suelos con hierbas. Por otro lado, una relación entre el carbono alifático y el carácter hidrófobo fue mostrada para las MOP de los tres tipos de ocupación de suelo. Esta relación es probablemente debida a la influencia de la calidad de las capas superficiales de hojas y de la vegetación.

- **Influencia del tamaño de las fracciones –humificación de las MOS**

Cualquiera que sea el tipo de ocupación del suelo, las MOP > 2 µm son mucho más hidrofóbas que las materias orgánicas contenidas en las fracciones órgano-minerales. Las MOP formadas principalmente de materias orgánicas aun poco descompuestas contienen a la vez compuestos hidrófobos como las resinas y las ceras de los residuos vegetales contribuyendo de manera importante a aumentar su carácter hidrófobo. El carácter hidrófobo de las fracciones órgano-minerales < 2 µm aumenta en el sentido cultura < hierba < bosque. Esto es explicado por su más alto contenido de carbono orgánico de las fracciones bajo el suelo arbolado. El aumento del carácter hidrófobo con el contenido de carbono orgánico de las fracciones arcillosas puede corresponder a una proporción creciente de las partículas orgánicas hidrofóbas en la fracción mineral hidrófila, y a un crecimiento de los horizontes orgánicos de las fracciones minerales arcillosas (Chenu et al., 2000). Para las MOP, el carácter hidrófobo estimado por los valores de ángulo de contacto no está necesariamente relacionado con la cantidad de carbono orgánico indicando que existen otros factores explicativos relacionados con el origen y la naturaleza de las MOP.

Una comparación de las tres clases de MOP (> 2mm, > 200 µm y 200-50 µm) de la barrera de hierbas y de la zona arbolada muestra que el valor de ángulo de contacto disminuye con su tamaño. Estos resultados sugieren que el carácter hidrófilo aumenta con el grado de descomposición de las MOP. Para los tres tipos de ocupación de suelo, el carácter alifático y aromático de las MOP tiende a aumentar con su grado de descomposición. Las MOP más alifáticas son las más humificadas contenidos en las fracciones orgánicas 200-50 µm. Esto es de acuerdo con los valores de las relaciones C:N que muestra un grado de descomposición más elevado de las MOP encontradas en las fracciones 200-50 µm respecto de las que están contenidas en las fracciones > 200 µm y > 2 mm. Por el contrario, el aumento de carbono alifático con el grado de descomposición de las MOP es contradictorio con los resultados de ángulo de contacto que muestra una disminución del carácter hidrófobo de las MOP. Esto puede explicarse por un lado por las diferentes condiciones experimentales de medida y por otro por la existencia de otros parámetros explicativos aparte del carbono alifático y aromático (alifaticidad y aromaticidad), de la disminución de la hidrofobia de las MOP con su grado de descomposición. En el primer caso, el principio de la técnica de medida del ángulo de contacto es diferente al de los análisis por espectroscopía principalmente por RMN-^{13}C, ya que la primera es una técnica óptica que considera solamente la superficie de las MOP y se puede considerar que las informaciones obtenidas son muy globales mientras que los análisis por RMN-^{13}C consideran las MOP en su integralidad y las informaciones proporcionadas sobre su composición química son más precisas. Una segunda vía de explicación de la disminución de la hidrofobia del las MOP con su grado de descomposición es que durante el proceso de humificación hay igualmente un incremento de los grupos hidrófilos como las fracciones ácidas y fenólicas que pueden contribuir de manera no despreciable al incremento del carácter hidrófilo de las MOP.

- **Influencia de la profundidad del suelo – Dinámica de las MOS**

Los resultados de la caracterización química de las MOP muestran igualmente los cambios de naturaleza de estas materias orgánicas en función de la profundidad de los suelos. Este gradiente natural de los diferentes estados de las materias orgánicas se traduce por un aumento de los carbones tipo aromático y alquil de las MOS con la profundidad de los suelos con hierbas y arbolados. Las MOP localizadas en los horizontes con hierbas y arbolados, los más profundos son los más

evolucionados y quienes presentan los valores de la relación alquil C:O alquilil los más importantes.

Las diferencias de composición química de las MOP, particularmente las proporciones de carbono de tipo alifático y aromático originan diferencias en el carácter hidrófobo o hidrófilo de las MOP. Estas diferencias son causadas por el origen de los residuos vegetales, relacionado con las diferentes ocupaciones del suelo e igualmente por las modalidades de descomposición de las materias orgánicas. Estas pueden tener una influencia importante sobre los fenómenos de sorción y de desorción de los herbicidas. El estudio de la sorción y la desorción de los herbicidas en las diferentes fracciones orgánicas y organominerales del suelo es el objeto del capítulo siguiente.

Capítulo 5

Propiedades de sorción y desorción de los pesticidas en las diferentes fracciones granulométricas de suelo

Capítulo 5

Propiedades de sorción y desorción de los plaguicidas en las diferentes fracciones granulométricas de suelo

Introducción

Numerosos estudios muestran el papel preponderante de las MOS en la sorción de los pesticidas no iónicos (Stevenson, 1972 ; Calvet, 1989 ; Arienzo et al., 1994). La retención de estos contaminantes por la materia orgánica es a menudo descrita como un fenómeno de partición ("partitioning" en ingles) entre la fase acuosa y la fase sólida orgánica. Esta explicación reposa en una serie de resultados experimentales : las isotermas de sorción lineales, los débiles calores de reacción, la ausencia de competencia entre compuestos orgánicos en solución (Chiou et al., 1979 ; Rutherford et al., 1992 ; Chiou et Kille, 1994). Cuando las isotermas de sorción son lineales, sus pendientes corresponden a su coeficiente de partición o de distribución (K_d). Para numerosos compuestos orgánicos no polares, los valores de K_d aumentan con el contenido de materia orgánica de los suelos (Hassett et al., 1983 ; Calvet, 1988 ; Scheunert, 1992[a]). La retención es entonces muy a menudo descrita por el coeficiente K_{oc}. En este tipo de descripción, la influencia de las materias orgánicas esta directamente relacionado con la cantidad de materia orgánica. Este parámetro es a menudo retenido como el solo parámetro explicativo, cuando la teoría de partición de fase es insuficiente para describir los fenómenos de sorción por las materias orgánicas del suelo (Mingelgrin y Gerstl, 1983 ; Xing et al., 1994). En efecto, las MOS no son estructuras homogéneas y los diferentes constituyentes orgánicos no tienen la misma reactividad con los contaminantes orgánicos (Xing et al, 1994 ; Benoit et al., 1996 ; Barriuso et al., 1998). La « reactividad química y/o

fisicoquímica » de las MOS está relacionada con su naturaleza y su estructura molecular. Esta depende particularmente de la accesibilidad de ciertos grupos funcionales reactivos quienes, en el suelo, son a menudo incluidos en la formacion de complejos organominerales, en el seno de los micro agregados (Barriuso et al., 1998). Las propiedades superficiales de las MOS, en particular su carácter iónico y su naturaleza hidrófoba o hidrófila, condicionan el tipo de energía de las interacciones que participan en la sorción de los contaminantes orgánicos (Senesi, 1992 ; Capriel et al., 1995). Las MOS pueden también actuar como « trampas estéricas » de los contaminantes retenidos en la microporosidad de los coloides orgánicos (Steinberg et al., 1987 ; Brusseau, 1991 ; Pignatello et Xing ; 1996 ; Nam et Alexander, 1998). Finalmente, los constituyentes formados o liberados en el curso de los procesos de humificación de las MOS podrán reaccionar químicamente con ciertos contaminantes orgánicos reactivos, por ejemplo los derivados anilinas o fenólicos (Bollag et al., 1992 ; Hatcher et al., 1993 ; Dec et Bollag, 1997).

Estos diferentes mecanismos pueden estar en juego, a veces simultáneamente, en función de las propiedades del pesticida y de las características de las materias orgánicas. La presencia de ciertos grupos funcionales determina la reactividad de las materias orgánicas, pero ésta depende igualmente de su estructura y de su acomodo molecular Stevenson, 1982 ; Senesi et Testini, 1982 ; Senesi, 1992 ; Piccolo et al., 1998). Las macromoléculas húmicas, en particular, poseen partes polares (grupos carboxílicos, fenólicos, aminas), y partes hidrófobas (cadenas alifáticas) que constituyen sitios potenciales para la sorción (Wershaw, 1986). Según el arreglo estructural y el ambiente fisicoquímico, estos sitios se orientan diferentemente en la superficie o en el interior de los policondensados húmicos (Senesi, 1992). En el caso de las MOS no húmicas, sus propiedades fisicoquímicas pueden tener una influencia importante en la retención de los pesticidas. Por ejemplo, los resultados de Dunigan et McInstosh (1971) muestran que los compuestos éter y alcohol extractables de las MOS (grasas, ceras y resinas) tienen una capacidad de sorción no despreciable para la atrazina. Stevenson (1972) sugiere que los compuestos polisacarídicos, proteicos, y húmicos tienen respectivamente una afinidad débil, intermedia y alta para la atrazina. Según el origen de las MOS, la presencia de ciertos compuestos contribuye a aumentar la retención (compuestos alifáticos asociados a las estructuras parietales de los micelios, ligninas y tejidos vegetales) mientras que otros originan lo contrario una disminución de la retención (por ejemplo taninos solubles de la madera) (Benoit et al., 1996 ; Barriuso et al., 1998). La degradación selectiva de ciertos constituyentes vegetales, en el curso de su

humificación, provoca el aumento de los contenidos de lignina y, por consecuencia, el de las capacidades de retención (Benoit, 1994 ; Benoit et al., 1996). Normalmente, la retención de los pesticidas aumenta con el grado de humificación de las MOS (Gaillardon et al., 1983 ; Chassin et Calvet, 1985 ; Paya-Perez et al., 1992). Sin embargo, las materias orgánicas asociadas a diferentes fracciones granulométricas se comportan diferentemente respecto de la retención de los contaminantes orgánicos (Barriuso et al., 1994 ; Beck y Jones, 1996). Trabajos existentes muestran que las materias orgánicas no humificadas, localizadas en las fracciones granulométricas de tamaño superior de 50 µm, pueden tener capacidades de retención más elevadas que las materias orgánicas humificadas contenidas en las fracciones finas. Esto ha sido observado para la atrazina, sobre fracciones granulométricas de suelo (Barriuso et al., 1994), para el desitilatrazina, la terbutilazina, el bifenox o el fluoroxipir, en las fracciones granulométricas de sedimento (Gao et al., 1998).

Para los diferentes contaminantes hidrófobos, se observa un desplazamiento entre las isotermas de sorción y de desorción que corresponden al fenómeno de histéresis (Barriuso et al., 1994 ; Mersie y Seybold, 1996 ; Celis et al., 1997 ; Huang et Weber, 1998 ; Mitra et al., 2003). Este fenómeno de histéresis traduce el carácter no reversible de la retención y puede ser el resultado de la formación de los enlaces químicos irreversibles o incorporación de los contaminantes orgánicos en las MOS, en las asociaciones organominerales o en la microporosidad del suelo (Carroll et al., 1994 ; Bhandari et al., 1996). La retención de un soluto orgánico por las materias orgánicas puede ser completamente reversible, parcialmente reversible o totalmente irreversible según la naturaleza de los fenómenos implicados en la retención y las interacciones implicadas (Stevenson, 1982 ; Senesi, 1992). El grado de reversibilidad o no reversibilidad de la sorción puede ser considerada como un indicador global del tipo de interacciones (Scheunert, 1992[b], Weber et al., 2001). Enlaces de débil energía de tipo Van der Waals son interacciones que intervienen para la mayor parte de los pesticidas ; este tipo de interacciones puede acompañarse de una reversibilidad total (Xing et al., 1994). Por lo contrario, la formación de enlaces covalentes y la incorporación de pesticidas en los compuestos húmicos resulta en una retención casí irreversible Bollag et al., 1992 ; Andreux et al., 1992 ; Hatcher et al., 1993). Sin embargo, el fenómeno de histéresis es parcialmente explicado. Este depende ciertamente de los mecanismos de sorción (Calvet, 1989) aunque puede ser la consecuencia de otros fenómenos como la captura en las estructuras tridimensionales, la difusión en la microporosidad (Scheunert, 1992[b]) o bien en la degradación (Koskinen y Cheng, 1982 ; Dao y Lavy, 1987).

Observamos que para la mayoría de los pesticidas una disminución de las cantidades desorbables con el tiempo. Esto es atribuido a la estabilización de los pesticidas y de sus productos de degradación que evolucionan hacia residuos de menos en menos disponibles : el punto culminante de esta evolución es la formación de residuos no extractables por solventes orgánicos Khan, 1982 ; Schiavon, 1988 ; Barriuso et al., 1998). El aumento de la retención de los contaminantes con el tiempo puede ser también una consecuencia de los fenómenos de difusión : los contaminantes que se han difundido en el interior de las estructuras micro-porosas no podrían volver a pasar a la solución o lo harían con cinéticas de desorción muy lentas. Para explicar el no-equilibrio y la no reversibilidad de los procesos de sorción, Pignatello y Xing (1996) han propuesto un esquema poniendo en juego en el seno de la materia orgánica dos regiones o dominios diferentes para su estructura microporosa (Figura 5.1). Las estructuras « glassy » corresponden a los dominios que tienen cavidades rígidas, mientras que las estructuras « rubbery » son zonas más deformables con cambios de conformación relacionados con el ambiente fisicoquímico.

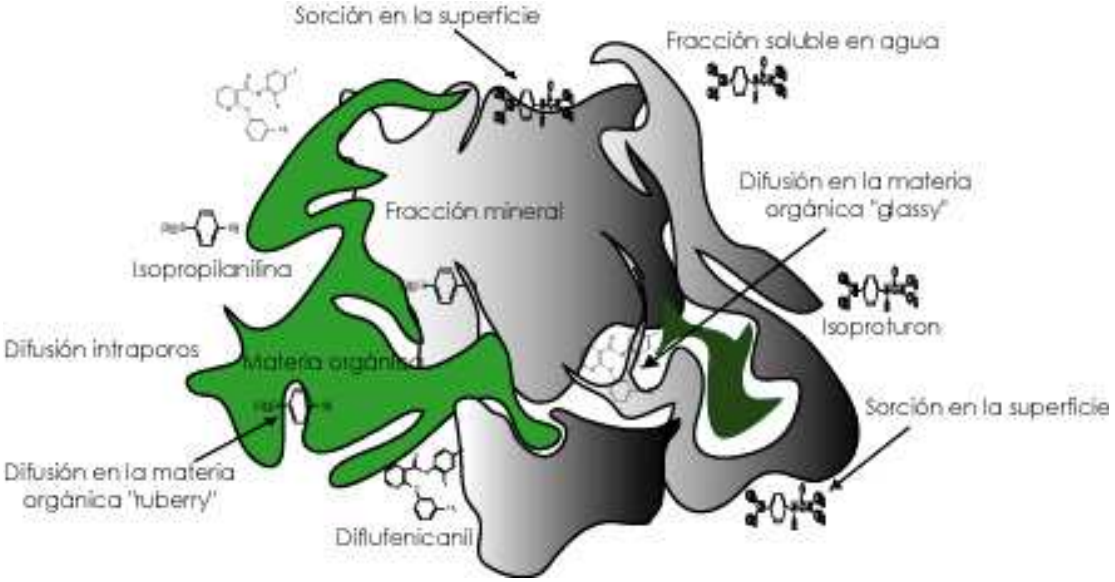


Figura 5.1 Mecanismos de sorción de contaminantes orgánicos en los suelos, de acuerdo con Pignatello et Xing, 1996. Los términos « rubery domain » y « glassy domain » hacen referencia a dos tipo de estructuras de las materias orgánicas

Parece que las Relaciones entre la naturaleza química de los constituyentes orgánicos del suelo, su capacidad de retención y el tipo de interacciones responsables constituyen una pregunta clave en la comprensión de los procesos de retención a corto y medio plazo. Las diferentes propiedades de las fracciones mostradas en el capítulo precedente reflejan las modificaciones del nivel orgánico del suelo de las tres ocupaciones : cultivo, hierba y bosque. Ellas

indican igualmente diferencias de composición, relacionados con su estado de evolución en las capas de hojas y los horizontes subyacentes.

El objetivo de este capítulo es caracterizar las propiedades de sorción y desorción de las diferentes fracciones granulométricas con las moléculas estudiadas : isoproturon, isopropilanilina y diflufenicanil. Así, estudiamos individualmente para cada fracción, las propiedades de sorción y de desorción de las tres moléculas.

Buscamos por una parte comprender como las diferentes propiedades fisicoquímicas de las fracciones relacionadas con el cambio de calidad de las MOS, modificando la retención de los pesticidas ; explicar las diferencias de comportamiento observadas entre las distintas ocupaciones del suelo, finalmente, saber si las diferencias observadas entre los horizontes superficiales y profundos, eran debidos simplemente a los diferentes contenidos orgánicos o a un cambio de la naturaleza de estas materias orgánicas.

Numerosos ejes fueron retenidos para interpretar los resultados de sorción y de desorción a partir de comparaciones entre :

- ✓ Fracciones del mismo tamaño provenientes de horizontes superficiales, bajo las tres ocupaciones de suelo consideradas.
- ✓ Fracciones aisladas de la misma ocupación de suelo, pero a diferentes profundidades : capas superficiales u horizontes con raíces conteniendo materias orgánicas más descompuestas.
- ✓ Fracciones aisladas de un mismo horizonte, diferente por su tamaño y por su grado de descomposición.

5.1 Material y métodos

5.1.1 Fracciones granulométricas de suelo

Todas las fracciones de suelo aisladas anteriormente fueron carácterizadas desde el punto de vista de sus propiedades de retención : las materias orgánicas particulares (MOP) > 2 mm de las capas superficiales, hierbas de la barrera de hierbas y hojas de la zona arbolada, las MOP> 200 µm y 200-50 µm, las fracciones minerales > 200 µm y 200-50 µm y las fracciones organominerales finas 50-2 µm y < 2 µm. Los horizontes de suelo concernidos son el horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo, los horizontes 0-2 y 2-13 cm de la barrera de hierbas y los horizontes 0-2 y 2-10 cm de la zona arbolada (Tabla 5.1).

5.1.2 Cinéticas de sorción

Soluciones de ^{14}C-isoproturon (0.2 mg l^{-1} A : 2405 Bq ml^{-1}), de ^{14}C-diflufénicanil (0.0301 mg ml^{-1} A : 47 Bq ml^{-1}) y de ^{14}C-isopropilanilina (0.5 mg l^{-1} A : 2556 Bq ml^{-1}) son preparas en $CaCl_2$ 10^{-2} M. 3 ml de las soluciones son agregadas a 1 g de las fracciones minerales > 50 µm y de las fracciones organominerales < 50 µm, colocadas en tubos de centrifugar de vidrio Corex de 25 ml cerrados con tapones con empaques de teflón. En el caso de las MOP > 50 µm, preparamos suspensiones en el mismo volumen, pero con 100 mg de fracción, a fin de trabajar con cantidades de carbono orgánico equivalentes a los presentes en las suspensiones de las fracciones organominerales< 50 µm. Esta elección tiene por consecuencia trabajar en condiciones de suspensión 10 veces más diluidas. Tres repeticiones de cada muestra son así preparadas. Después de una agitación a 20 °C durante 1, 3, 6, 24, 48 y 72 h, las suspensiones son centrifugadas a 2000 g durante 10 min (Centrifuga Sorvall RC-5B). La concentración en ^{14}C en los sobrenadantes es determinada mediante la medición de la radioactividad en alícuotas de 20 µl. Las cantidades adsorbidas en cada fracción (x/m, mg ^{14}C-molecula kg^{-1} fracción) son calculados por diferencia entre las concentraciones que quedan en solución (C_e) y las concentraciones iniciales (C_o), expresadas en mg l^{-1}.

Para el isoproturon y la isopropilanilina, realizamos cinéticas de sorción en todas las fracciones granulométricas del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas y 0-2 cm de la zona arbolada (Tabla 5.1). Para la diflufenicanil, hicimos cinéticas de sorción en todas las fracciones granulométricas del horizonte 2-10 cm de la

zona arbolada. Para el isoproturon y la diflufenicanil, se obtuvieron igualmente cinéticas para los residuos vegetales > 2 mm de las capas superficiales de la barrera de hierba y de la zona arbolada (Tabla 5.1).

5.1.3 Isotermas de sorción y evaluación de los coeficientes K_d

Soluciones de ^{14}C-isoproturon y de ^{14}C-isopropilanilina a diferentes concentraciones son preparadas en $CaCl_2$ 10^{-2} M. Las cuatro concentraciones utilizadas están comprendidas entre 0.20 et 2.20 mg l^{-1} para el isoproturon y entre 0.15 y 0.45 mg l^{-1} para la isoproppilanilina. La radioactividad de estas soluciones está comprendida entre 89 y 2397 Bq ml^{-1} para el isoproturon y entre 790 y 2488 Bq ml^{-1} para la isopropilanilina. Las isotermas de sorción fueron obtenidas para todas las MOP > 50 µm y organominerales< 50 µm del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas incluyendo para las materias orgánicas > 2 mm localizadas en la superficie.

Para los otros horizontes, la retención por las diferentes fracciones fue carácterizada por medición del coeficiente K_d a 24 horas. Las soluciones utilizadas tienen las carácteristicas siguientes: ^{14}C-isoproturon a 0.20 mg l^{-1} , ^{14}C-isopropilanilina a 0.45 mg l^{-1} , ^{14}C-diflufenicanil a 0.03 mg l^{-1}.

Según un protocolo idéntico al estudio cinético, tres repeticiones de cada fracción fueron preparadas. Después de una agitación 24 h a 23 ± 1°C y centrifugación, la concentración en ^{14}C en el sobrenadante es determinada por medida de la radioactividad, por conteo de centello en medio líquido en una alicuota de 0.5 ml. A partir del cálculo de las cantidades adsorbidas (x/m, mg ^{14}C-molecula kg^{-1} fracción) y de las medidas de las concentraciones en equilibrio (C_e), los coeficientes de partición entre la fase sólida y líquida K_d (l kg^{-1}) de una parte, y normalizada al contenido de carbono orgánico K_{oc} (l kg^{-1}) de otra parte, fueron determinados para las tres moléculas.

5.1.4 Isotermas de desorción

La desorción del isoproturon, de la diflufenicanil y de la ispropilanilina fueron estudiadas después de una etapa de sorción idéntica a la descrita aquí arriba. Las soluciones utilizadas son preparadas en $CaCl_2$ 10^{-2} M con las características siguientes: ^{14}C-isoproturon (0.2 mg l^{-1} A : 2397 Bq l^{-1}), ^{14}C-diflufenicanil (0.0301 mg

l^{-1} A : 54 Bq ml^{-1}) y ^{14}C-isopropilanilina (0.45 mg l^{-1} A : 2488 Bq ml^{-1}). Después de centrifugación, el sobrenadante es reemplazado por 3 ml $CaCl_2$ 10^{-2} M y las fracciones son metidas de nuevo en suspensión por agitación mecánica : vortex, después agitación por giramiento durante 24 h. Las suspensiones son centrifugadas a 2000 g durante 10 min y el sobrenadante es de nuevo reemplazado por un volumen equivalente de $CaCl_2$ 10^{-2} M. La radioactividad presente en el sobrenadante después de cada desorción, es determinada como se explicó previamente. En total cinco desorciones son efectuadas sucesivamente y a cada vez en tres repeticiones. La cantidad de molécula que permanece adsorbida es determinada en cada etapa como la diferencia entre la cantidad inicial adsorbida y la cantidad desorbida.

Para el isoproturon y la diflufenicanil, hicimos isotermas de desorción en todas las fracciones orgánicas > 50 µm y organominerales< 50 µm de los horizontes 0-30 cm de la parcela de cultivo, 0-2 y 2-13 cm de la barrera de hierbas y 0-2 y 2-10 cm de la zona arbolada. Para la isopropilanilina, hicimos isotermas de desorción en las fracciones del horizonte 0-30 cm de la parcela de cultivo y el horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas y de la zona arbolada (Tabla 5.1).

5.1.5 Métodos de análisis

La radioactividad de los sobrenadantes es dosificada por scintillation en medio líquido con ayuda de un contador de centello en medio líquido (Tri-carb 2100 TR. Packard Instrument). 0.5 ml de muestra líquida son mezclados a 4 ml de líquido centello (Packard Ultima Gold XR), después medidos durante 10 min. Los análisis fueron efectuados a cada vez, en tres repeticiones.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Cinéticas de sorción

Los resultados muestran una rápida sorción del isoproturon, de la diflufenicanil y de la isopropilanilina en todas las fracciones granulométricas, excepto para las fracciones minerales > 200 µm y 200-50 µm (Figura 5.2).

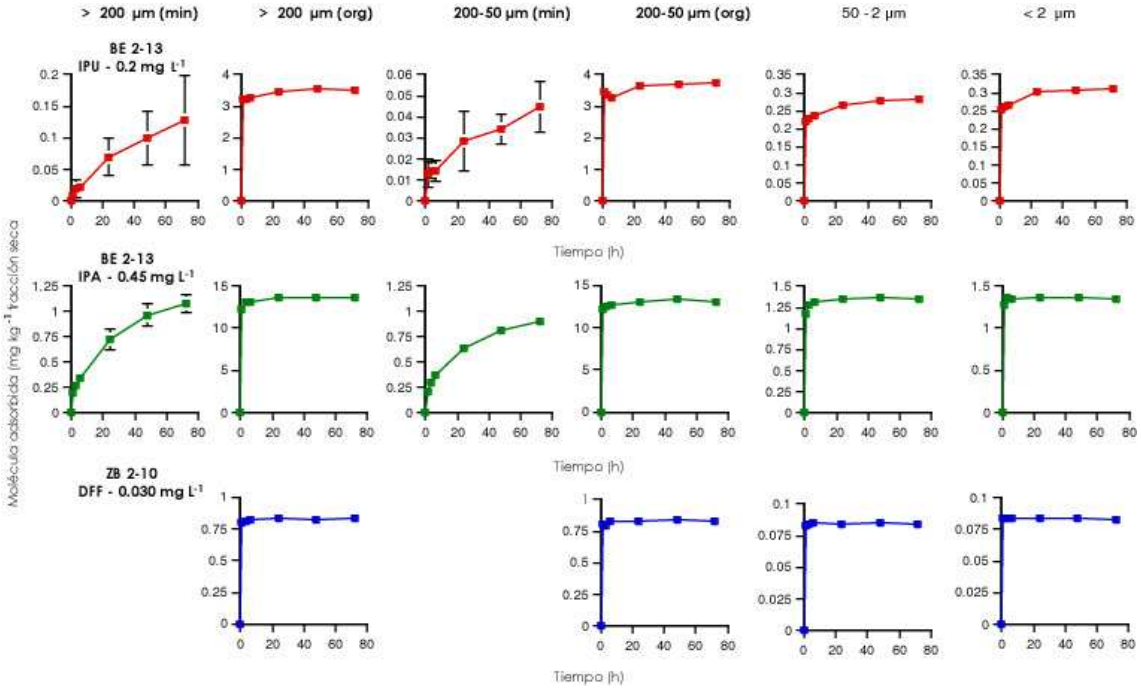


Figura 5.2 Cinéticas de sorción del isoproturon (IPU) y de la isopropilanilina (IPA) en las diferentes fracciones granulométricas del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierba (BE) y de la diflufenicanil (DFF) en el horizonte 2-10 cm de la zona arbolada.

El equilibrio es alcanzado a las 6 h para la diflufenicanil y la isopropilanilina y a 24 h para el isoproturon, según cinéticas comparables a las medidas en los horizontes de suelo (Capítulo 1). La sorción del isoproturon y de la isopropilanilina en las fracciones minerales > 200 µm y 200-50 µm es débil y mucho más lenta (Figura 5.2). Después de 72 h de contacto, el equilibrio no es alcanzado. Después de 48 h de agitación de las fracciones minerales > 200 µm, observaciones con la lupa binocular nos permiten constatar la ausencia de agregados en estas fracciones minerales gruesos así como una disminución del tamaño promedio de las arenas cercanas a 100 µm con el tiempo de agitación de las suspensiones. La ruptura de ciertas partículas minerales en el curso de la agitación contribuye probablemente a aumentar la superficie de contacto y de este hecho la retención en el curso de tiempo. Esta modificación del tamaño de

las partículas minerales podría estar relacionado con la naturaleza de esquistos de la roca madre en el sitio de La Jaillière (schistes Briovériens).

5.2.2 Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción del isoproturon y de la isopropilanilina son presentadas en la figura 5.3.

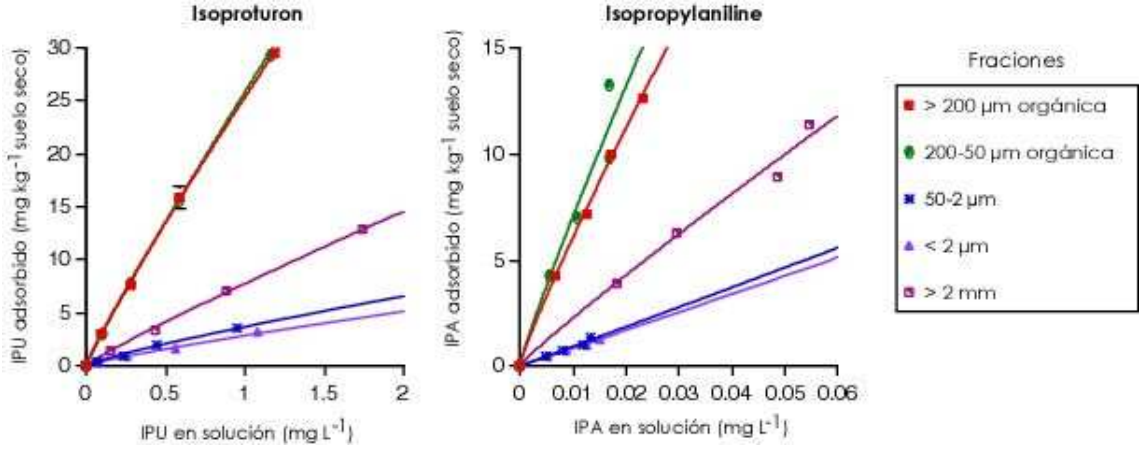


Figura 5.3 Isotermas de porción del isoproturon (IPU) y de la isoprilanilina (IPA) en las diferentes facciones orgánicas y organominerales del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas.

Las isotermas muestran capacidades de sorción decrecientes en el orden siguiente : 200-50 µm)$_{org}$ ≥ (> 200 µm)$_{org}$ > (2 mm) >> (50-2 µm) > (< 2 µm). Constatamos una diferencia importante entre la capacidad de sorción de las fracciones orgánicas > 50 µm y las fracciones organominerales< 50 µm. La sorción más elevada es medida en las fracciones orgánicas > 50 µm.

Las isotermas de sorción fueron comparadas para las diferentes fracciones granulométricas utilizando la ecuación de Freundlich ($x/m = K_f\ C_e^n$) donde K_f representa la cantidad adsorbida para una concentración en equilibrio y n refleja la intensidad de esta sorción (Calvet 1989). En todos los casos estudiados, el ajuste de las curvas experimentales por este formulismo dan valores de r^2 superiores a 0.99. Las isotermas de sorción de la isopropilanilana son normalmente de tipo C (n=1), según la clasificación de Giles et al., (1960), aunque las isotermas que corresponden a las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm presentan una naturaleza « L » (n < 1) con valores de n respectivamente iguales a 0.89 y 0.91. Isotermas lineales indican una partición constante entre la solución y la fase sólida ; esta forma de isotermas es

características de la sorción de las moléculas hidrófobas en materias orgánicas de suelos y sedimentos (Spurlock y Biggar, 1994 ; Iglesias-Jiménez et al., 1997).
Las isotermas de sorción del isoproturon son del tipo L (n < 1). Los valores de *n* están comprendidos entre 0.83 y 0.93 con un valor promedio de 0.89. Los valores de *n* son significativamente más elevados en las MOP (promedio 0.92 ± 0.01) que en las fracciones organominerales< 50 µm (promedio 0.84 ± 0.01). La forma L de las isotermas indica una disminución progresiva de la afinidad de los sitios de sorción disponibles cuando la concentración de isoproturon en solución aumenta. Esta no-linearidad de la retención es a menudo observada para las ureas substituidas (Spurlock y Biggar, 1994 ; Spurlock, 1995 ; Iglesias-Jiménez et al., 1997). Los diferentes autores evocan en este caso la existencia de interacciones específicas entre este tipo de pesticidas y ciertos constituyentes del suelo. Spurlock y Biggar (1994) sugieren que las interacciones específicas dominan a las débiles concentraciones mientras que la contribución relativa de las interacciones menos específicas – enlaces de hidrógeno y de tipo Van der Waals e interacciones hidrófobas se incrementan con la concentración de ureas sustituidas en la solución del suelo. Las ureas substituidas pueden en efecto, establecer enlaces relativamente específicos con las substancias húmicas, principalmente por transferencia de cargas entre los anillos aromáticos (grupos donadores de electrones) y estructuras tipo quinonico (aceptadores de electrones) presentes en los compuestos húmicos (Senesi, 1992 ; Senesi y Miano, 1995). Como Iglesias-Jimenez et al. (1997), nos señalan que el débil grado de corvatura de las isotermas observadas aquí para el isoproturon y la ispropilanilina (*n* cerca de 1) permite suponer la intervención mayoritaria de más interacciones no específicas (hidrófobas y Van der Waals) en la retención del isoproturon, al menos en concentraciones superiores a 0.1 mg l^{-1}. El carácter pseudo-lineal de las isotermas justificó nuestra elección de utilizar en primera aproximación un coeficiente de sorción K_d para cada pareja fracción- molécula.

5.2.3 Capacidades de retención K_d de las diferentes fracciones

Los valores del coeficiente de partición K_d de l'isoproturon, de la diflufenicanil y de la isopropilanilina son presentadas en la figura 5.4 y en los anexos 5.1 a 5.3.

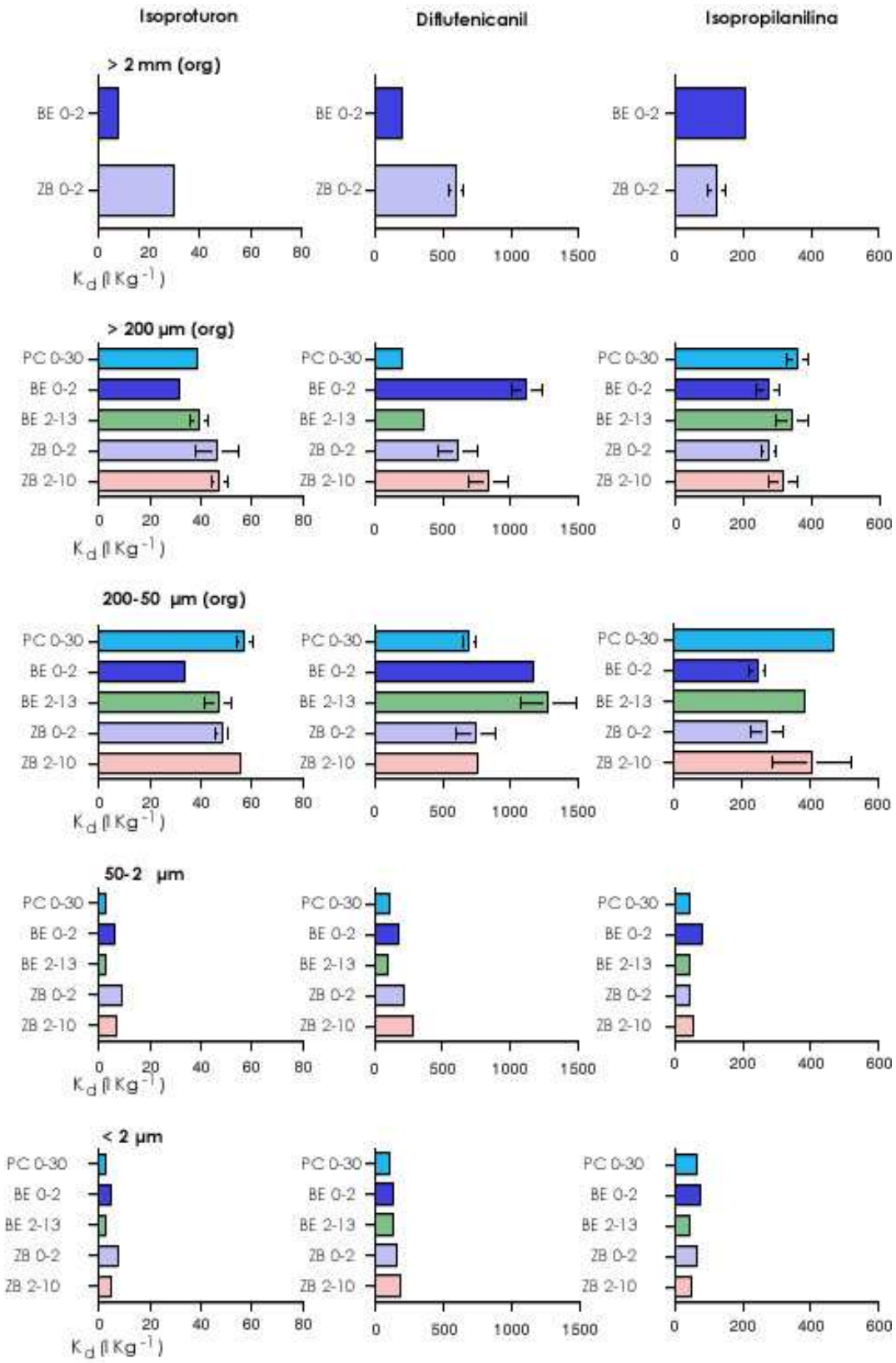


Figura 5.4 Comparación de las capacidades de retención (K_d) de las diferentes fracciones orgánicas y organominerales de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

Los resultados obtenidos muestran grandes variaciones de capacidad de retención entre las fracciones procedentes del mismo horizonte, en función de su tamaño y entre las fracciones de los horizontes cultivados, arbolados y con hierbas. Las fracciones orgánicas no humificadas > 2 mm, > 200 µm y 200-50 µm tienen capacidades de retención (K_d) de las moléculas muy netamente superiores a las de las fracciones organominerales< 50 µm (Figura 5.4). Esto es explicado por el contenido de carbono orgánico más grande de las fracciones gruesas MOP > 50 µm. Lo mismo que ocurre para los horizontes de los suelos (Capítulo 1), la diflufenicanil presenta aquí las capacidades de retención (K_d) más elevadas, seguida de la isopropilanilina y el isoproturon (Figura 5.4). Cualquiera que sea la molécula, los valores de K_d más elevados son siempre obtenidos en la misma clase de fracción : MOP 200-50 µm (Anexos 5.1 a 5.3).

5.2.4 Capacidades de retención K_{oc} de las diferentes fracciones

Los valores de K_{oc} fueron determinados para todas las fracciones (Figuras 5.5 y 5.9 y Anexos 5.1 a 5.3). Este parámetro es utilizado para mostrar el efecto de la naturaleza del carbono sobre la retención de los pesticidas en las diferentes fracciones. Recordemos que utilizamos para cada pareja fracción-molécula, cantidades de carbono orgánico situadas en los mismo árdenes de magnitud. Sin embargo, nos parece relativamente difícil comparar la reactividad de las fracciones puramente orgánicas (MOP) a las de las fracciones organominerales< 50 µm, donde la accesibilidad de los constituyentes orgánicos es probablemente menor en razón de las asociaciones con los constituyentes minerales (Chenu et al., 2000). A fin de no tomar en cuenta las diferencias de comportamiento relacionados con los constituyentes minerales, ausente en las MOP, y presente en proporción importante en las fracciones finas , elegimos comparar únicamente las fracciones que tienen contenidos aproximados de carbono orgánico. Las comparaciones de K_{oc} son entonces focalizadas en las MOP > 50 µm de una parte y en las fracciones organominerales< 50 µm de otra parte.

5.2.4.1 Capacidades de retención K_{oc} de las MOP > 50 µm

- **Influencia de la ocupación del suelo**

Para el isoproturon y la diflufenicanil, los valores de K_{oc} de las MOP > 2 mm son significativamente más elevados en la zona arbolada indicando una afinidad de sorción superior. El caso inverso es observado para la isopropilanilina que es retenida en cantidad más importante en los residuos de hierba (Figura 5.5).

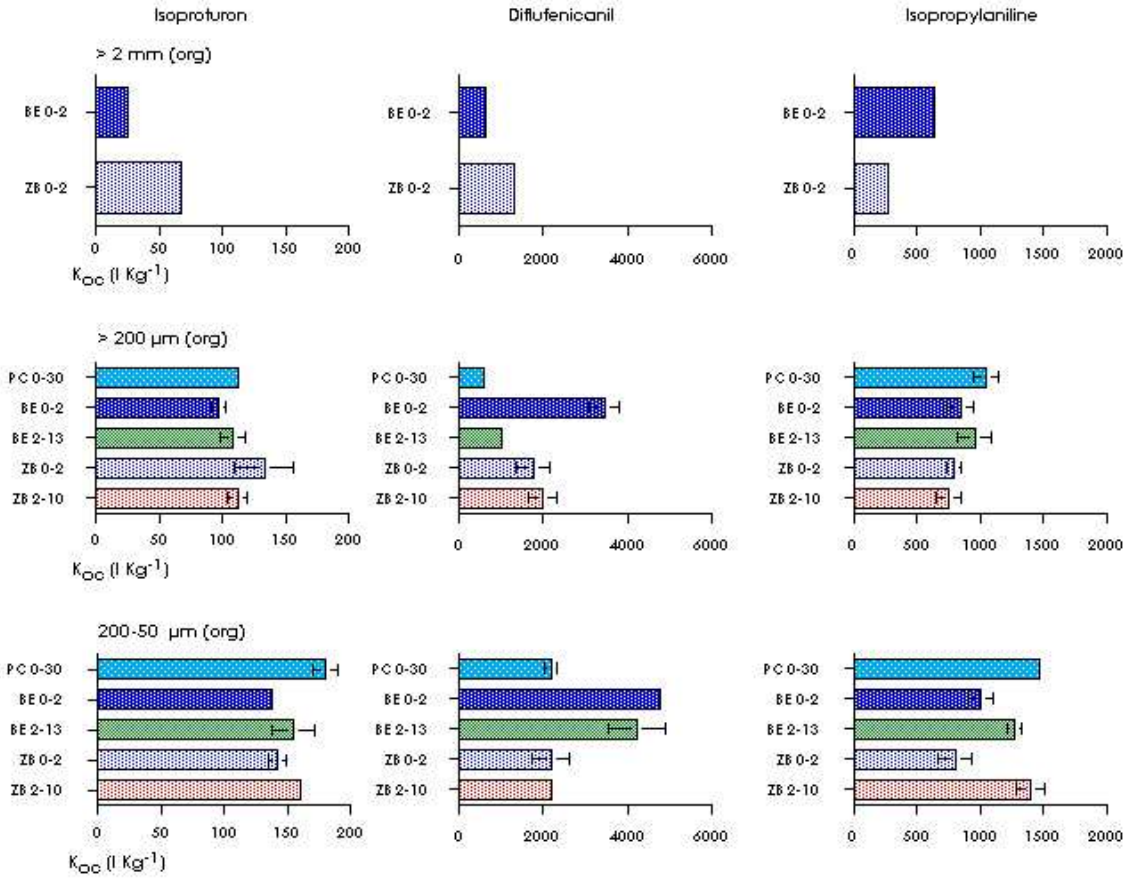


Figura 5.5 Comparación de las capacidades de retención(K_{oc}) de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

Para la diflufenicanil, las MOP > 200 µm de la barrera de hierbas tienen una capacidad de retención más que las MOP de la zona arbolada y el suelo de cultivo. Para la isopropilanilina y el isoproturon, los valores de K_{oc} de las MOP > 200 µm no difieren de manera significativa entre los diferentes suelos y horizontes (Figura 5.5).

Los valores de K_{oc} del isoproturon y de la isopropilanilina, para las MOP 200-50 µm del horizonte de trabajo 0-30 cm de la parcela de cultivo, son superiores a los de

la capa superficial de la barrera de hierbas (Figura 5.5). Para la diflufenicanil, observamos pocas diferencias entre el suelo de cultivo y el suelo arbolado, mientras que las MOP 200-50 µm presentes en el horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas tienen una capacidad significativamente más elevada.

Estos resultados sugieren que la naturaleza de las materias orgánicas intervienen directamente en las capacidades de retención de las tres moléculas. En el capítulo precedente, mostramos que las materias orgánicas particulares de los suelos arbolados poseían un carácter hidrofóbico más marcada que las de la barrera de hierba (Figura 4.3). Esta hidrofobicidad más grande de las MOP de la zona arbolada, corroborada por un carácter alifático más marcado observado por IR-TF y ^{13}C-RMN (Figuras 4.9 y 4.11) podría explicar las capacidades más fuertes de retención de las MOP de los suelos arbolados constatados para el isoproturon y para la diflufenicanil en las MOP > 2 mm.

- **Influencia de la profundidad**

Cuando comparamos las capacidades de retención de las MOP medidas a diferentes profundidades en una misma ocupación de suelo (bosque o hierba), constatamos para el isoproturon y la isopropilanilina, que los valores de K_{oc} de las fracciones orgánicas > 200 µm y 200-50 µm varían poco entre el horizonte 0-2 cm y el horizonte 2-10 cm. Para la diflufenicanil, observamos un comportamiento diferente para las MOP 200 µm de la barrera de hierbas, ya que el K_{oc} es superior en las capas superficiales 0-2 cm respecto al horizonte 2-13 cm (Figura 5.5).

- **Influencia del tamaño de la fracción**

Para las tres moléculas, constatamos que los valores de K_{oc} aumentan cuando el tamaño de las MOP disminuye (Figura 5.5). Esto puede estar relacionado con el cambio de composición observado cuando pasamos de las fracciones > 2 mm a las fracciones 200 µm y 200-50 µm. Sin embargo, este tipo de interpretación parece relativamente difícil en razón de las variaciones de superficie específica relacionado con el tamaño de las partículas. La superficie de intercambio de adsorción para las fracciones 200-50 µm es mucho más importante que el de las fracciones > 200 µm y > 2 mm. El simple aumento de superficie específica, cuando pasamos de las fracciones > 2 mm a las MOP 200-50 µm contribuyen entonces a aumentar significativamente las capacidades de sorción, mismo si la naturaleza de estas materias orgánicas eran rigurosamente idéntica.

La utilización de un parámetro K_d o K_{oc}, donde la retención es expresada respecto a la masa de sólido presente, reposa sobre la hipótesis de una partición

entre la fase sólida y líquida donde la superficie de intercambio interviene poco. Esta hipótesis puede ser justificada por la naturaleza del fenómeno de partición (caso de partición verdadera entre dos fases no miscibles), o por la débil variabilidad del parámetro de superficie de intercambio. Cuando el tamaño de las partículas está comprendido entre 2 mm y 2 µm, el parámetro superficie específica varía y difícilmente puede ser ignorado en la descripción de la retención aunque no sea un fenómeno de adsorción en el sentido estricto. Por esta razón, elegimos comprar la retención de los pesticidas en fracciones de tamaños diferentes en base a un coeficiente $K_{oc\ superficie}$ calculado a partir del K_{oc} :

$$K_{OC}[l/kg] = \frac{\text{Concentracion pesticida en la fraccion (mg/kg)}}{\text{Concentracion pesticida en solucion (mg/l)}} \times \frac{100}{\text{Contenido Carbono Organico Fraccion}}$$

$$K_{oc}\ \text{superficie}[l/m^2] = \frac{K_{OC}\ [l/Kg]}{\text{Area especifica}[m^2/kg]} \qquad (7)$$

En ausencia de medida, estimamos por cálculo la superficie específica de las tres clases de MOP. De acuerdo con las observaciones en el MEB, podemos asimilar en primera una aproximación las MOP a partículas cilíndricas en que el diámetro corresponde al tamaño del cernidor utilizado para separar las fracciones. Por ejemplo, las fracciones 200-50 µm son similares a cilindros de diámetro mínimo igual 50 µm. El área específica de las partículas es igual a :

$$\text{Area especifica}\ [m^2/g] = \frac{1}{\rho_{MOP}} \times \frac{\text{Superficie particula}}{\text{Volumen particula}}$$

sea para partículas cilíndricas de radio r y de longitud l :

$$\text{Area especifica}\ [m^2/g] = \frac{1}{\rho_{MOP}} \times \frac{2(r+l)}{r \times l} \qquad (8)$$

La segunda hipótesis atribuye una densidad uniforme, ρ_{MOP} a todas las MOP. De acuerdo con los datos encontrados en la literatura para las MOS : < 1.5 Mg m^{-3} (Blake et Hartge, 1986) o para biopolímeros como la celulosa (1 à 1.4 Mg m^{-3}, Handbook of Physo-Chemistry), elegimos una densidad de 1.5 Mg m^{-3}.

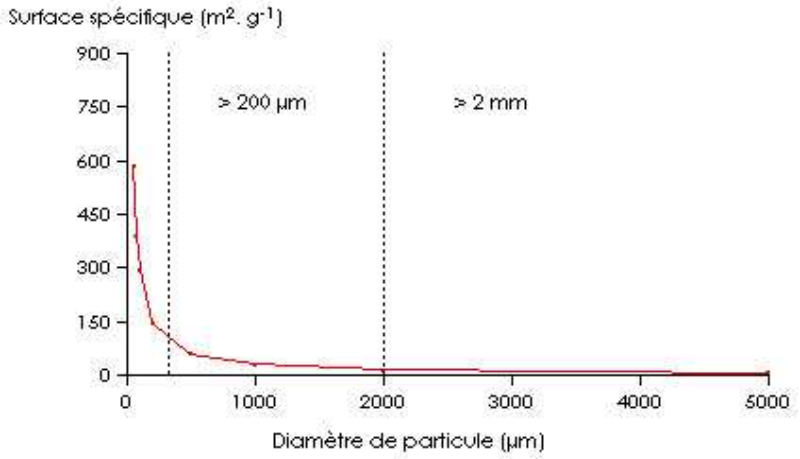


Figura 5.6 Superficie específica de las fracciones orgánicas particulares (MOP) > 50 µm.

La figura 5.6 presenta la relación entre el diámetro de las partículas y la superficie específica, en el caso particular donde la relación r/l de los cilindros sería constante e igual a 0.1

La tabla 5.1 da ejemplos de valores de superficie específica estimadas por este cálculo y permite dar órdenes de magnitud. Los valores de área específica de las MOS encontrados en la literatura oscilan según los métodos empleados entre 10 et 803 $m^2\ g^{-1}$ (Bower y Gschwend, 1952 ; Pennell y Rao, 1992).

Tabla 5.1 Valores de la superficie específica de las MOP estimadós de acuerdo con la ecuación 8 considerando un valor constante de densidad de partícula 1.5 mg m^{-3}.

MOP	**Diámetro de partícula** (µm)	**Superficie específica** (m^2/g)
	5000	6
> 2 mm	2000	15
	1000	29
	500	59
> 200 µm	200	147
	100	294
	75	392
200 – 50 µm	50	587

La comparación de los $K_{oc\ superficie}$ así evaluados nos permiten atribuir las diferentes cantidades retenidas a la naturaleza de las MOP sobrepasando el efecto de la superficie específica (Figure 5.7).

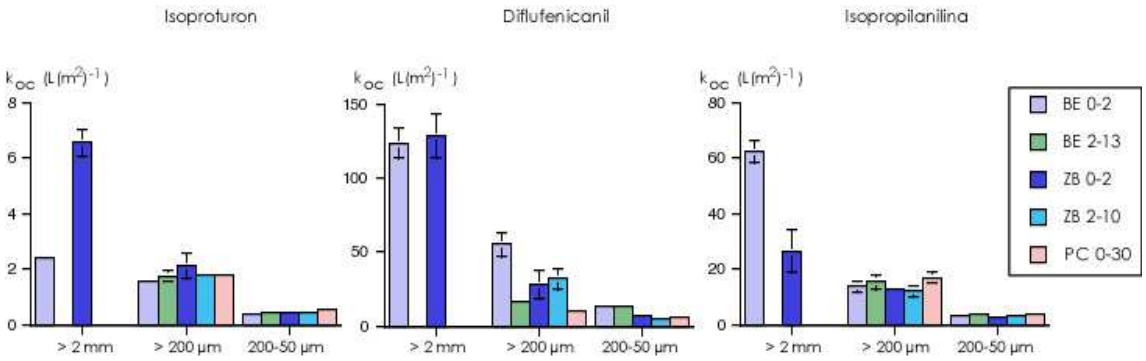


Figura 5.7 Comparación de las capacidades de retención coeficiente $K_{oc\ superficie}$ de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

Constatamos que estos coeficientes disminuyen con el tamaño de las MOP para las tres moléculas. Aún si el cálculo propuesto reposa sobre grandes aproximaciones sobre la forma y densidad de las MOP, la tendencia de la disminución de los $K_{oc\ superficie}$ con el tamaño de las MOP indica que la afinidad de los sitios de sorción presentes en la superficie de las MOP > 2 mm es intrínsecamente más elevada que la de los sitios presentes en las MOP 200-50 µm. Como ya lo mencionamos, las medidas de ángulo de contacto, directamente condicionadas por las propiedades de superficie, dan un valor promedio del carácter hidrófobo de las superficies de las diferentes MOP. Mostramos que el carácter hidrófobo estimado de acuerdo con los grados de humectabilidad decrece con el tamaño de las partículas orgánicas (Figura 4.6). El carácter hidrófobo de las MOP podría entonces en parte explicar las variaciones de los $K_{oc\ superficie}$ observados. En efecto, la figura 5.8 muestra una tendencia general de un aumento de los constatados. En efecto, la figura 5.8 muestra una tendencia general de los $K_{oc\ superficie}$ con el ángulo de contacto medido en la superficie de las MOP. El aumento de las capacidades de sorción con la disminución del tamaño de las MOP es causado por una superficie de intercambio muy superior para las partículas 200-50 µm respecto de las MOP más grandes, por consecuencia con un numero de sitios de sorción más importante, mientras que la afinidad de los sitios de sorción, relacionado con el carácter hidrófobo de la materia orgánica, es más elevado en las fracciones más gruesas. Esta interpretación de la relación entre la capacidad de sorción y el tamaño de las MOP se aplica a los tres órigines de los suelos : hierba, arbolado o cultivo y a las tres moléculas estudiadas.

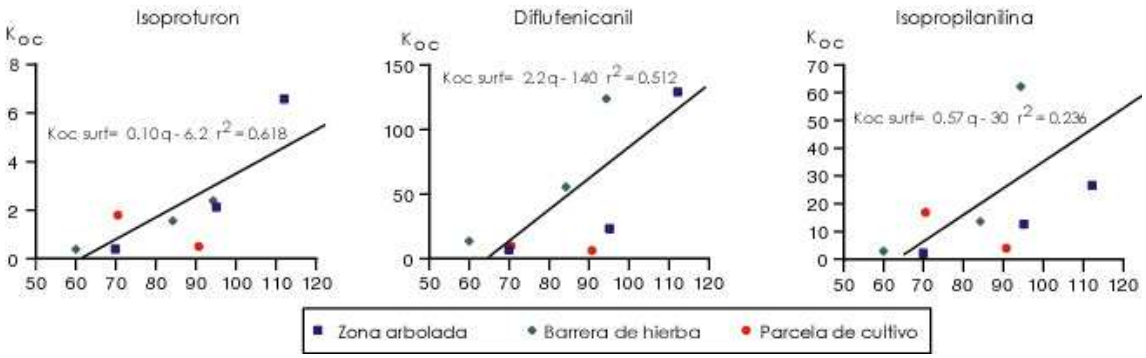


Figura 5.8 Relación entre los valores de $K_{oc\ superficie}$ del isoproturon, la diflufenicanil, y la isoproilaniina y los valores de ángulo de contacto de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo, la barrera de hierbas y la zona arbolada.

5.2.4.2 Capacidades de retención K_{oc} de las fracciones organominerales < 50 µm

- **Influencia de la ocupación del suelo**

Para las fracciones organominerales 50-2 µm, los K_{oc} de las tres moléculas difieren poco entre los diferentes orígenes de las fracciones, con la excepción de la isopropilanilina donde los K_{oc} son significativamente más débiles para más fracciones limosas de la zona arbolada (Figura 5.9).

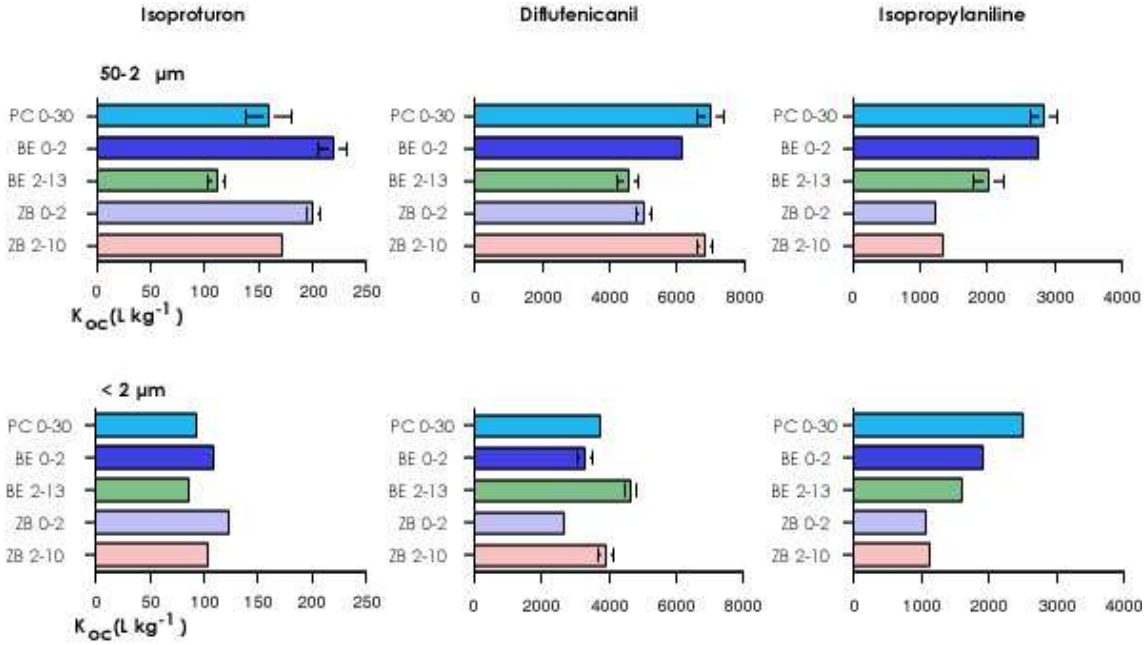


Figura 5.9 Comparación de las capacidades de retención (K_{oc}) de las fracciones organominerales< 50 µm de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB).

Esta observación es igualmente válida para la fracción arcillosa < 2 µm. Hay pocas diferencias entre los K_{oc} de las fracciones < 2 µm aisladas de los suelos de cultivo o de la barrera de hierba, en el caso de la diflufenicail y del isoproturon. Para estas dos moléculas, no aparece efecto de la naturaleza de las materias orgánicas presentes en las fracciones organominerales. La comparación de los K_d por el contrario, hace aparecer un efecto de los contenidos de carbono orgánico ya que las capacidades de sorción K_d son más elevadas en las fracciones de los suelos arbolados (ZB) (Figura 5.4).

- **Influencia de la profundidad**

En la barrera de hierbas, son observadas diferencias de K_{oc} entre la capa superior (0-2 cm) y el horizonte con raíces (2-13 cm) con una disminución de los K_{oc} de los limos y las arcillas, en el caso del isoproturon y la isopropilanilina. Una evolución idéntica es observada en el suelo arbolado en el caso del isoproturon, mientras que para las otras dos moléculas el K_{oc} de las fracciones organominerales aumenta cuando se pasa de la capa superficial al horizonte subyacentes. Estas evoluciones con la profundidad de muestreo sugiere una influencia de la naturaleza del carbono orgánico de las fracciones organominerales< 50 µm en la capacidad de retención de estos pesticidas (Figura 5.9).

- **Influencia del tamaño de las fracciones**

Para las tres moléculas, constatamos que los valores de K_{oc} de las fracciones organominerales disminuyan cuando se pasa de las fracciones 50-2 µm a las fracciones < 2 µm (Figura 5.9). Esta disminución de las capacidades de sorción con el tamaño de las partículas < 50 µm es contradictoria con el crecimiento de la superficie específica, esta hipótesis ha sido propuesta para tomar en cuenta la evolución de los K_{oc} con el tamaño de las MOP > 50 µm. A diferencia de las MOP, las fracciones < 50 µm no son partículas orgánicas, si no la mayor parte son asociaciones entre las partículas minerales y las materias orgánicas humificadas. Hacemos las hipótesis que numerosas superficies y sitios potenciales no son accesibles para la sorción. Como lo propusieron Barriuso et al. (1994), el incremento de las superficies específicas con la reducción del tamaño de las partículas podría al contrario llegar a implicar con más importancia en los compuestos húmificados en las interacciones con los minerales arcillosos y por lo tanto en una menor reactividad con los pesticidas. Las materias orgánicas presentes en las fracciones limosas serían más reactivas en relación con las tres moléculas.

En el caso del isoproturon, las capacidades de retención de las fracciones de los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y arbolados son siempre más elevadas que la de los suelos de cultivo. Un comportamiento diferente es observado para la diflufenicanil y la ispropilanilina, los valores de K_{oc} son más grandes para las fracciones organominerales de las parcela de cultivo. Esto podría estar asociado a las diferentes composiciónes de las materias orgánicas contenidas en las fracciones pero también a la naturaleza de las diferentes asociaciones organominerales.

5.2.5 Desorción a partir de las diferentes fracciones orgánicas y organominerales

Las figuras 5.10 y 5.1 representan las isotermas de desorción del isoproturon, de la diflufenicanil y de la ispropilanilina obtenidas respectivamente para las MOP > 50 µm y las fracciones organominerales< 50 µm. Su examen muestra grandes diferencias de comportamiento entre el isoproturon y la diflufenicanil, así que entre el isoproturon y el metabolito potencial, la ispropoilanilina. En acuerdo con lo que fue mostrado a nivel de los horizontes de suelo (Capítulo 2), la reversibilidad de la retención del isoproturon es mucho más elevada que el de la diflufenicanil y la isopropilanilina.

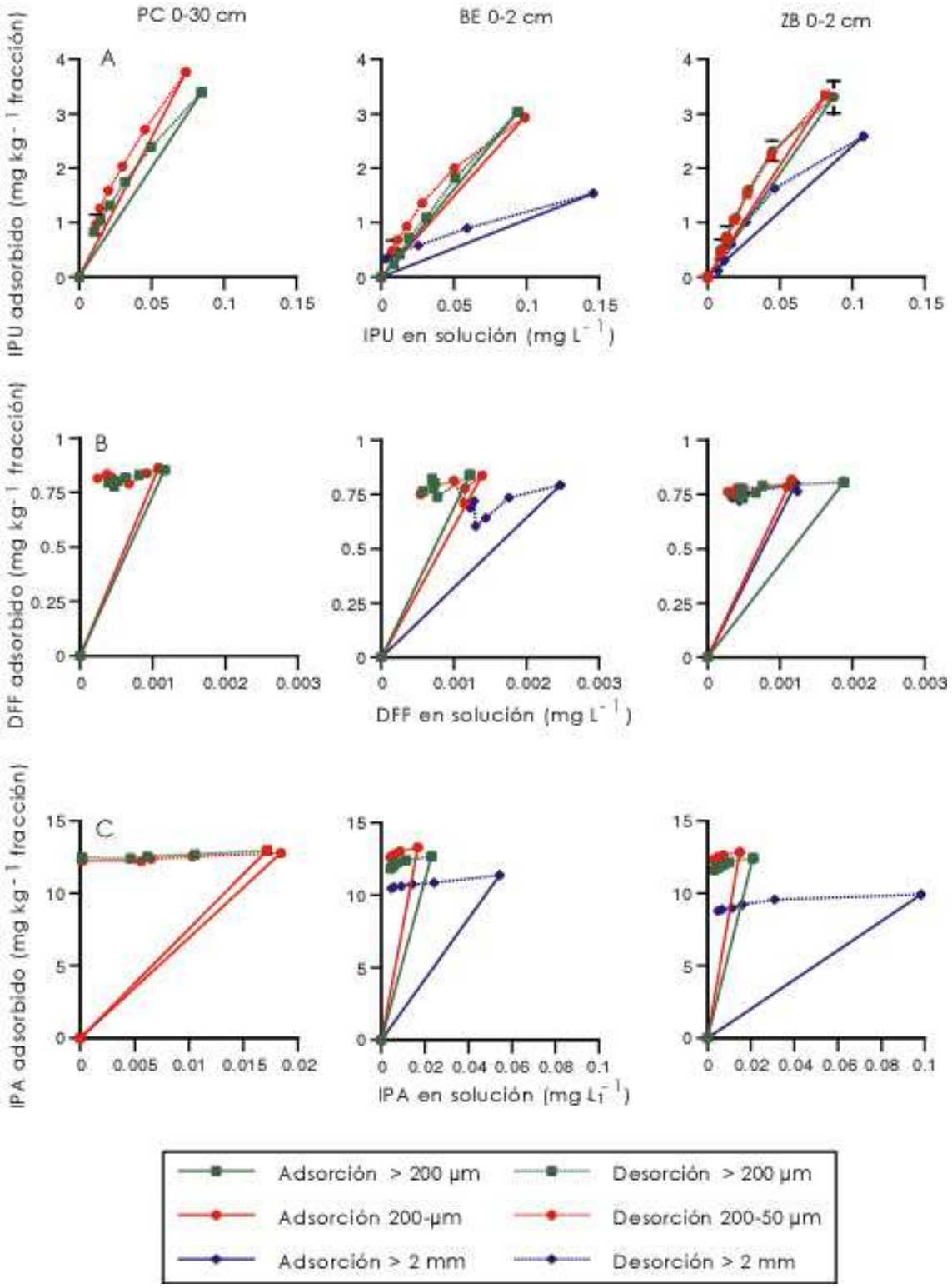


Figura 5.10 Isotermas de desorción de (A) del isoproturon (IPU), (B) diflufenicanil (DFF) et (C) isopropilanilina (IPA) obtenidas para las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

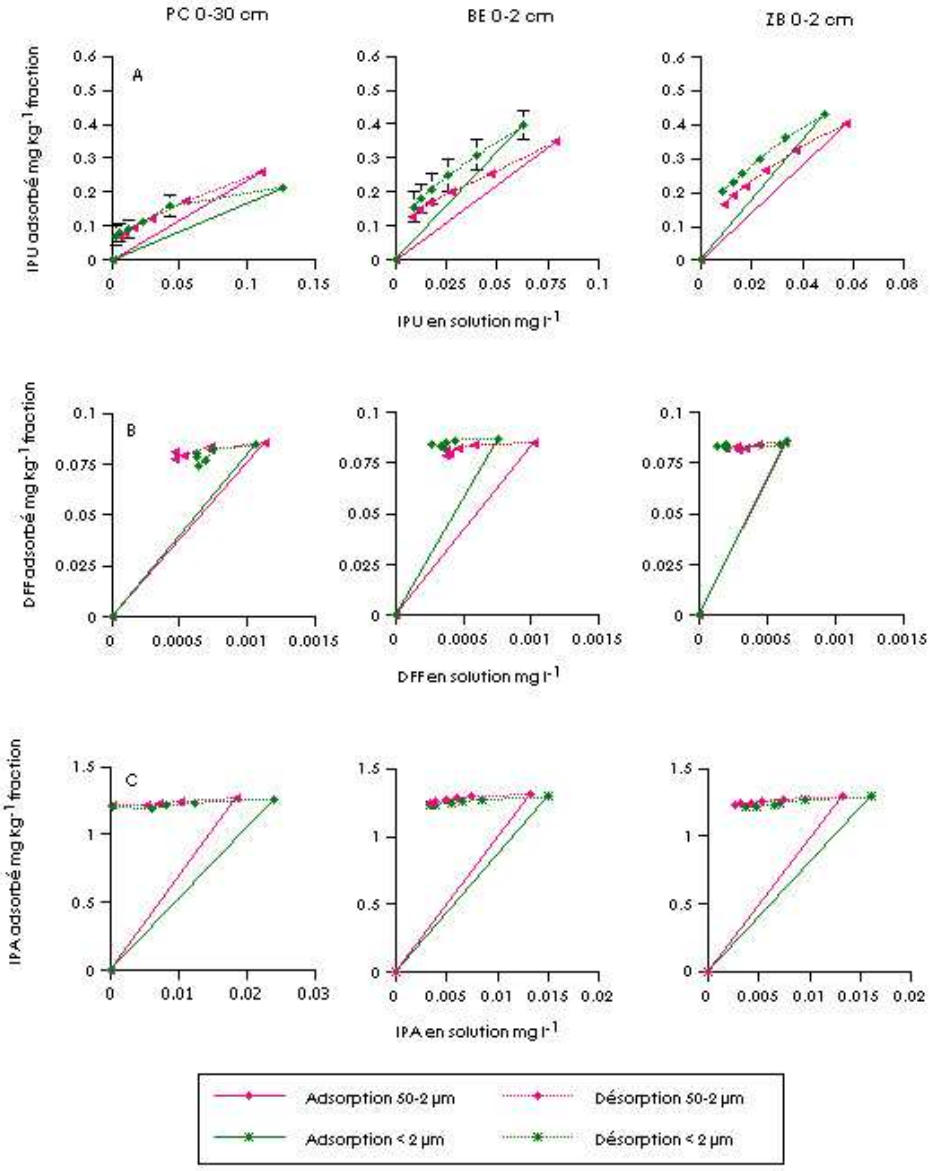


Figura 5.11 Isotermas de desorción de (A) l'isoproturon (IPU), (B) diflufenicanil (DFF) et (C) isopropilanilina (IPA) obtenidas para las MOP < 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB).

A fin de comparar las diferentes fracciones de suelo, expresamos la cantidad no desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de la cantidad inicialmente retenida (Figura 5.12). Para las MOP, 10 a 25 % del isoproturon retenido no vuelve a pasar en solución. A lo opuesto, la desorción de la isopropilanilina y de la diflufenicanil es muy débil ya que más de 80 % de moléculas permanecen adsorbidas después de cinco desorciones sucesivas (Figura 5.12). Este carácter irreversible muy marcado difiere poco según el origen de las MOP. Para el isoproturon por el contrario, constatamos una reversibilidad más grande de la retención de las MOP de los suelos arbolados (ZB 0-2 cm) en

comparación con las MOP de las barrera de hierba (BE 0-2) y sobre todo en comparación con el horizonte de trabajo (PC –30 cm).

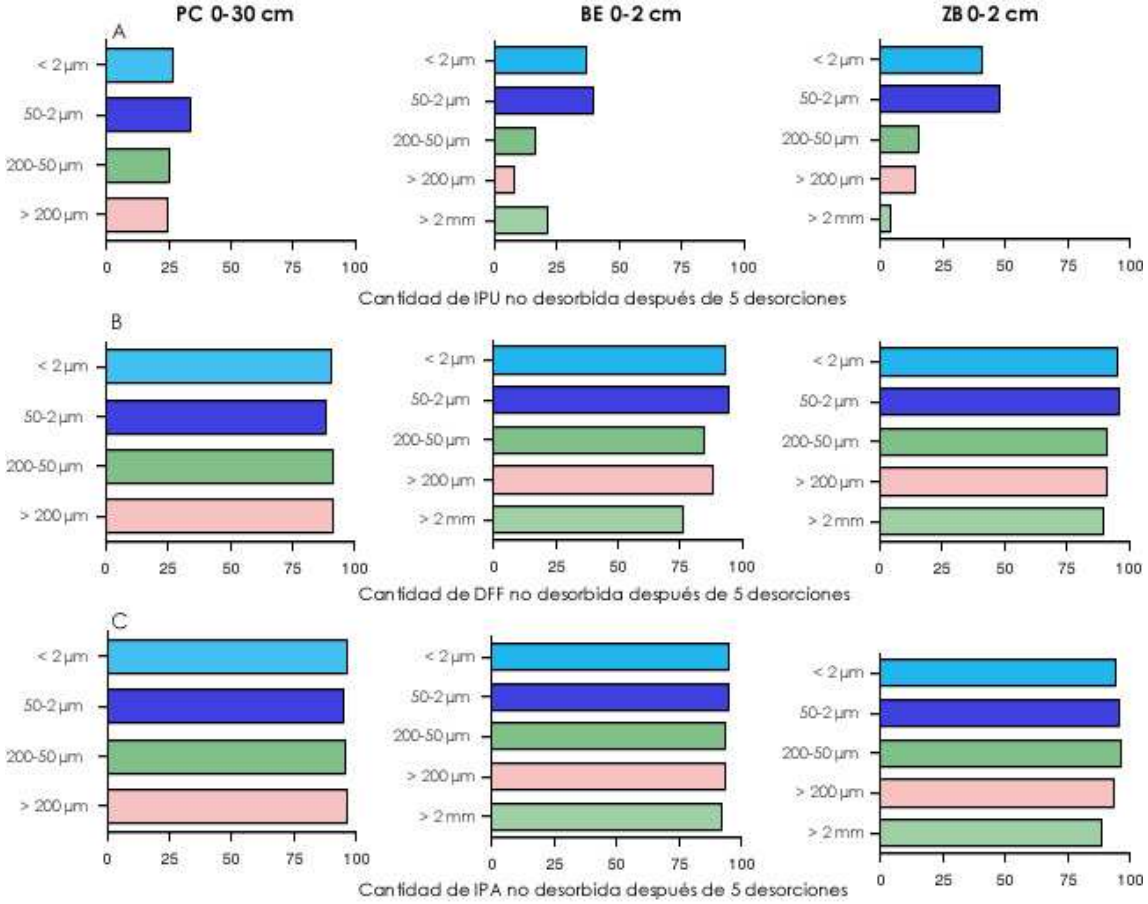


Figura 5.12 Cantidad no desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de la cantidad inicialmente retenida de isoproturon (A), de diflufenicanil (B) y de isopropilanilina (C) obtenidas para las MOP y las fracciones organominerales de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB)

Para las fracciones organominerales< 50 µm, la retención de la diflufenicanil y de la ispropilanilina es también irreversible (Figura 5.12). Para el isoproturon, la desorción es mucho más grande que para las otras dos moléculas. El origen de las fracciones organominerales influye en las cantidades de isoproturon no desorbable (Figura 5.12). A lo opuesto de lo que es observado para las MOP, en las fracciones de la zona arbolada, la desorción del isoproturon es menos importante que en las fracciones de la barrera de hierbas y de la parcela de cultivo.

Constatamos entonces un comportamiento diferente del isoproturon según el tamaño y el origen de las fracciones. Para las dos otras moléculas, la irreversabilidad de la retención es muy marcada, pero esta característica es

común en el conjunto de las MOP y de las fracciones organominerales. El carácter hidrófilo/hidrófobo de las moléculas es el origen de estas diferencias. En efecto Gao et al., (1998) observaron fenómenos de desorción lentos e incompletos para diferentes moléculas hidrófobas en los sedimentos. Muestran que el carácter irreversible de la retención aumenta con el grado de hidrofobicidad de las moléculas. Suponemos que este mecanismo es preponderante para la diflufenicanil y la isopropilanilina que son dos moléculas extremadamente hidrófobas.

Para la isopropilanilina, el carácter irreversible de la retención puede igualmente estar atribuida a interacciones mucho más específicas. En efecto, interacciones entre la anilina y grupos carboniloo y quinonas llegan a formar enlaces covalentes irreversibles (Scheunert y Mansour, 1992 ; Thorn et al., 1996, Weber et al., 2001). Estos grupos quinones son presentes en las materias orgánicas humificadas así como en los residuos vegetales que contienen polifenoles. Este tipo de mecanismo es entonces predecible para las MOP como para más fracciones organominerales.

Para el isoproturon, la capacidad de desorción, a partir de las MOP de los suelos arbolados es significativamente más elevada mientras que estas MOP tiene capacidades de retención superiores a las de las MOP de los suelos con hierbas y de cultivo. Cuando se observan las variaciones de carácter no desorbable para esta MOP de suelos arbolados, parece globalmente aumentar cuando se pasa de las MOP > 2 mm a las MOP 200-50 µm. Esta evolución es menos neta en los suelos de cultivo y en los suelos con hierbas.

Los diferentes niveles de desorción observados entre las MOP de diferentes orígenes no son correlacionados con la cantidad de carbono presente en las fracciones (Figura 5.13). Estas diferencias sugieren al contrario una influencia de las propiedades de las MOP aisladas de los suelos arbolados en comparación con las MOP de los suelos de la barrera de hierba y de parcela de cultivo. Si nos referimos al carácter más hidrófobo de las MOP de los suelos arbolados, parece que esta característica es favorable a la retención pero que ésta no frena la desorción del isoproturon. Esto sugiere por una parte que la accesibilidad del solvante hacia los sitios de sorción no está limitada por el carácter más o menos hidrófobo de las MOP y por otro lado, que las interacciones que intervienen son en la mayoría de débil energía. La primera hipótesis parece aceptable en un sistema experimental, como el que utilizamos : partículas elementales dispersas en suspensión acuosa. La segunda explicación está apoyada por la literatura

que concierne a los principales mecanismo de retención de las ureas substituidas : enlaces de hidrógeno y transferencia de carga (Senesi, 1992).

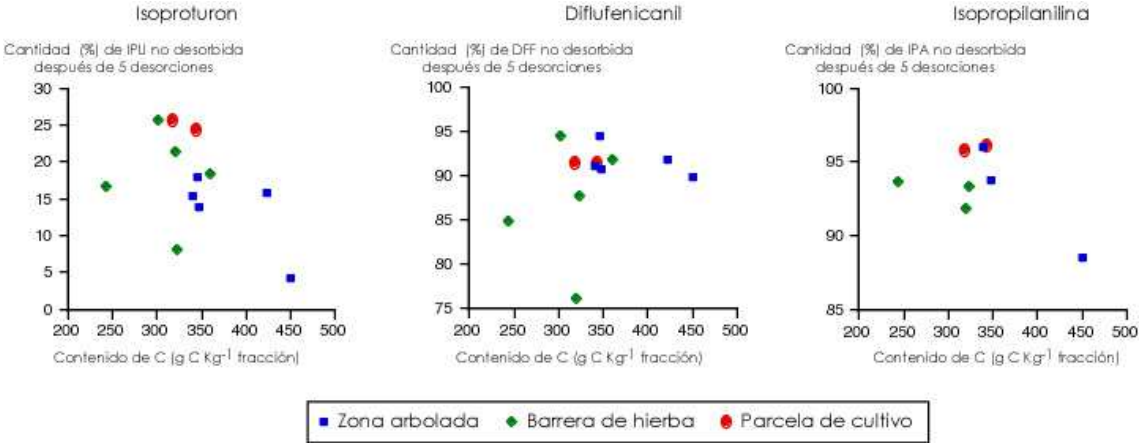


Figura 5.13 Relación entre la cantidad no desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de la cantidad inicialmente retenida de isoproturon, diflufenicanil e isopropilanilina y el contenido de carbono de las MOP de los suelos de cultivo, de la barrera de hierbas y de la zona arbolada.

Para las fracciones organominerales< 50 µm, el carácter irreversible parece por el contrario correlacionado con el contenido de materia orgánica de más fracciones. Las fracciones < 50 µm de los suelos arbolados contienen en efecto más carbono y retienen de manera más irreversible el isoproturon. Este resultado esta de acuerdo con el observado en los suelos no fraccionados (Capítulo 1) : la reversibilidad de la retención del isoproturon es más débil para los horizontes de la zona arbolada en comparación con los horizontes de cultivo y con hierbas. Mostramos anteriormente que las propiedades como la humectabilidad de las fracciones disminuye cuando el contenido de carbono de las fracciones arcillosas aumentaba. Contrario a las MOP, la mayoría de las materias orgánicas presentes en estas fracciones finas son adsorbidas en los minerales o físicamente atrapadas en las microestructuras arcillosas (Schnitzer, 1988 ; Robert et Chenu, 1992 ; Chenu et al., 2000). Nosotros pensamos que, incluyendo en medio disperso, la humectabilidad de estas partículas finas participa en la accesibilidad del agua hacia ciertos sitios de sorción de los constituyentes orgánicos o minerales. Este parámetro puede ser un elemento explicativo de la disminución de la desorción del isoproturon en las fracciones arcillosas ricas en carbono. Este fenómeno puede participar de la misma manera en el caso de los suelos no fraccionados (Capítulo 1).

5.2.6 Capacidades de retención, composición química y propiedades físicas de las MOP

Venimos de mostrar diferencias de comportamiento de sorción y de desorción del isoproturon y, en un grado menor, diflufenicanil y la ispropilanilina entre las MOP de diferentes orígenes (ocupación y profundidad del suelo) y entre las MOP de diferentes tamaños (> 2 mm, > 200 µm, 200-50 µm). Estas diferencias sugieren claramente una influencia de la naturaleza de estas MO,P, dado que el factor cantidad de carbono es muy poco variable entre las fracciones de la parcela de cultivo (318-343 g C Kg^{-1} fracción), de la barrera de hierbas (243-360 g C Kg^{-1} fracción) y de la zona arbolada (340-449 g C Kg^{-1} fracción) (Tabla 3.4). Mostramos una relación bastante general entre el carácter hidrófobo de las superficies de las MOP estimada para las medidas de ángulo de contacto y la sorción de las tres moléculas.

Sabemos que el carácter hidrófobo de las MOP está correlacionado con las propiedades estructurales, particularmente, a la presencia de grupos alifáticos y aromáticos. Nosotros buscamos, entre las características de composición de las MOP según los resultados de RMN-^{13}C y de IR-TF, elementos complementario de interpretación de las variaciones de capacidad de sorción. A la diferencia de las medidas de ángulo de contacto que integran las propiedades de humectabilidad de las superficies de las MOP, en el interior de una clase de tamaño, las informaciones estructurales obtenidas por RMN-^{13}C y IR-TF son globales ; ésta nos informa sobre la naturaleza de los grupos funcionales existentes, pero no permite precisar su distribución en la superficie de las MOP ni su accesibilidad para la sorción.

- **Aromaticidad de las MOP**

Sobre el conjunto de las relaciones, el K_{oc} del isoproturon aumenta con el grado de aromaticidad de las diferentes MOP (Figura 5.14). En el caso de la diflufenicanil, una correlación muy mala es observada y esta correlación está ausente para la isopropilanilina. El numero limitado de parejas (K_{oc} - MOP) nos incita a una cierta prudencia. Sin embargo, estos resultados pueden ser puestos en paralelo con los diferentes trabajos que muestran una relación entre la sorción de los contaminantes orgánicos hidrófobos y el carácter aromático de las materias orgánicas (Garbarini y Lion, 1986 ; Zhou et al., 1995 ; Chen et al., 1996 ; Luthy et al., 1997 ; Ding et al., 2002). Trabajos concernientes al naftaleno

(Xing, 1997), el carbaril y la fosalana (Ahmad et al., 2001), el 1-naftol (Chen et al., 1996 ; Salloum et al., 2001[a] ; 2001[b]), el benceno, el tetracloroetileno, el 1,2-diclorobenceno, el 1,4,dicloribenceno y el fenantreno (Abelmann et al., 2003), el metolacloro (Ding et al., 2002) han propuesto recientemente correlaciones entre el C aromático caracterizado por RNM del ^{13}C en estado sólido y el coeficiente K_{oc} de estas diferentes substancias.

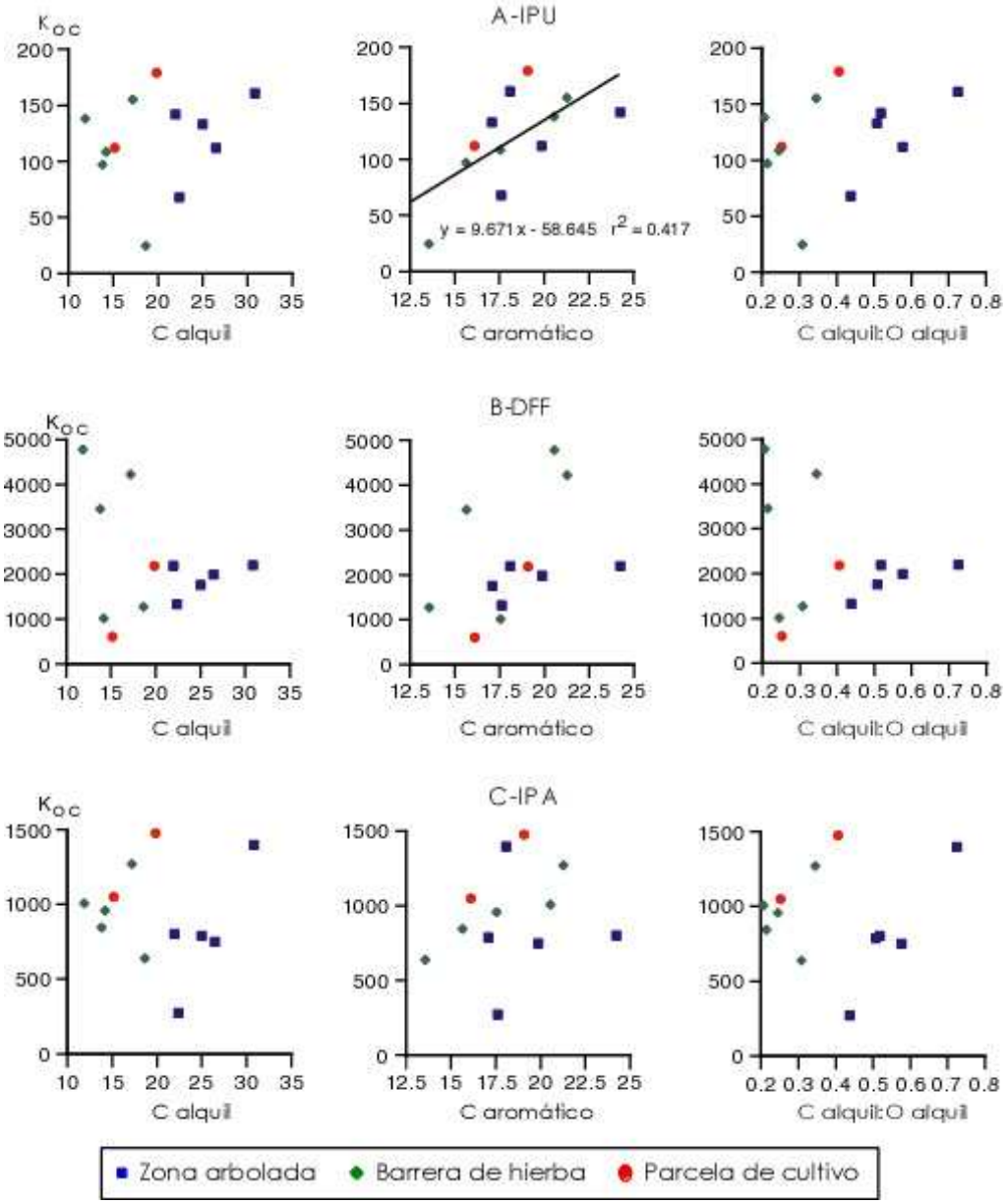


Figura 5.14 Relación entre el coeficiente de sorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) y la isopropilanilina (C) y los diferentes tipos de carbono de las MOP de la parcela de cultivo, la barrera de hierbas y la zona arbolada.

A menudo basado en correlaciones lineales simples, estos trabajos sugieren que el valor de K_{oc} aumenta con el grado de aromaticidad de las materias

orgánicas. La mayor parte de estos trabajos conciernen suelos enteros o fracciones húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas)

Salloum et al., (2001[a] ; 2001[b]) no encuentran relaciones entre la aromaticidad y el K_{oc} del 1-naftol medidos en siete suelos, mientras que observan una relación positiva para los K_{oc} medidos en los ácidos húmicos provenientes de los mismos suelos. En un conjunto importante de suelos (27), Ahmad et al. (2001) demuestran una correlación positiva muy significativa entre el K_{oc} de dos pesticida, fosalano et carbaryl y el % de C aromático determinado por RMN-^{13}C CP/MAS después de un trataimiento con HF de los suelos. Estos autores deducen que la aromaticidad de las materias orgánicas es una característica clave de los fenómenos de sorción de los pesticidas no iónicos.

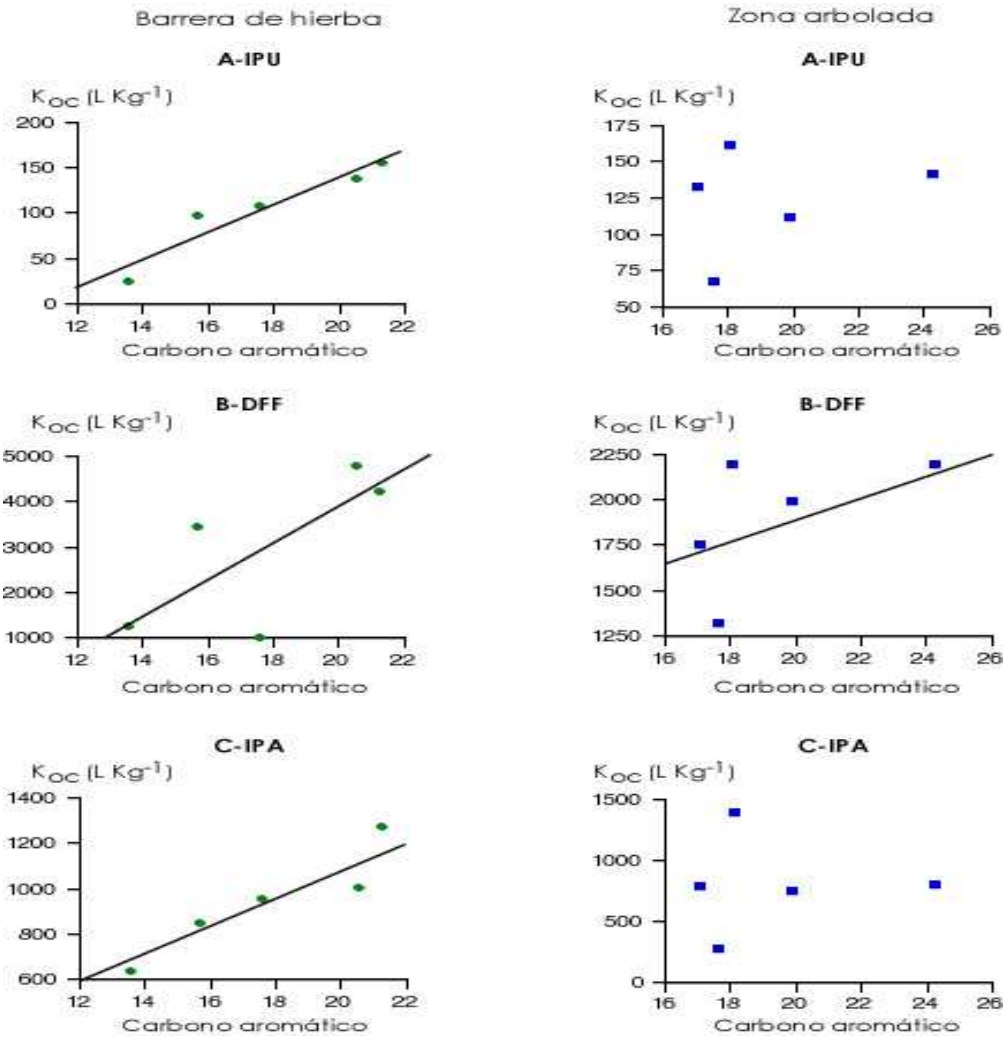


Figura 5.15 Relación entre el coeficiente de sorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) e isopropilanilina (C) y el carbono aromático de las MOP de la barrera de hierbas y la zona arbolada.

El examen detallado de la figura 5.14 muestra en realidad diferencias entre las MOP de la barrera de hierbas y las de la zona arbolada. En efecto, constatamos una mejor correlación entre el K_{oc} del isoproturon y el carbono aromático de las MOP de la barrera de hierbas (Figura 5.15). mientras que no existe Relación de las MOP de la zona arbolada.

De la misma manera, el K_{oc} de la isopropilanilina parece más fuertemente correlacionado con el C aromático de las MOP de la barrera de hierbas mientras que no lo es para las MOP de la zona arbolada. En el suelo de bosque, solo la sorción de la diflufenicanil parece ligeramente correlacionado con el C aromático de las MOP (Tabla 5.2).

Tablea 5.2 Coeficiente de regresión (r^2) entre el K_{oc} del isoproturon, diflufenicanil y la isopropilanilina y el grado de aromaticidad de las MOP de la barrera de hierbas y la zona arbolada.

Tipo de carbón	**Barrera de hierbas**			**Zona arbolada**		
	IPU	**DFF**	**IPA**	**IPU**	**DFF**	**IPA**
C Aromático	**0.902**	**0.512**	**0.875**	0.074	**0.328**	0.002

Nosotros proponemos explicar la Relación entre la sorción del isoproturon y el grado de aromaticidad de las MOP por intervención de mecanismos de transferencia de cargas. Este mecanismo favorece la existencia de electrones deslocalizados a nivel de los anillos aromáticos (Senesi , 1992). Existe probablemente, pero de manera menos preponderante, para la isopropilanilina como para la diflufenicanil, en razón de la existencia de otros mecanismos potenciales como interacciones hidrófobas. Para la isopropilanilina, interacciones específicas de tipo adición nucléophile entre la amina y funciones quinonas o carbonilo presentes (Thorn et al., 1996) son también posibles. Por esta razón, la Relación entre los K_{oc} de la diflufenicanil y la isopropilanilina y el grado de aromaticidad de las MOP sería mucho menos evidente.

- **Alifaticidad de las MOP**

De acuerdo con la figura 5.14, constatamos que los valores de K_{oc} del isoproturon, la diflufenicanil, y la isopropilanilina no están correlacionados de manera significativa con el C alifático estimado por RMN-^{13}C, si consideramos el conjunto de MOP. Por el contrario, para las MOP de la barrera de hierbas, encontramos una correlación débil para el isoproturon y la diflufenicanil con una disminución del K_{oc} cuando el carácter alifático de las MOP aumenta. Para los suelos arbolados, la Relación parece inversa. Así, a pesar de débiles coeficientes

de regresión el K_{oc} de las tres moléculas parece aumentar con el grado de alifaticidad (Figura 5.16). En 27 suelos, Ahmad et al., (2001)pudieron demostrar que los K_{oc} del carbarilo y de la fosalano disminuyen cuando el carácter alifático de las materias orgánicas aumentaba. De acuerdo con estos autores, ciertos dominios hidrófobos de la materia orgánica son sitios preferentes para la sorción de esta moléculas no iónicas y esta hidrofobicidad es causada a la vez por el C aromático y el C alifático. Ellos muestran por otro lado que en ciertos suelos, el carácter alifático muy marcado de la materia orgánica y la presencia de los materiales como ceras puede ser un factor que aumente la retención.

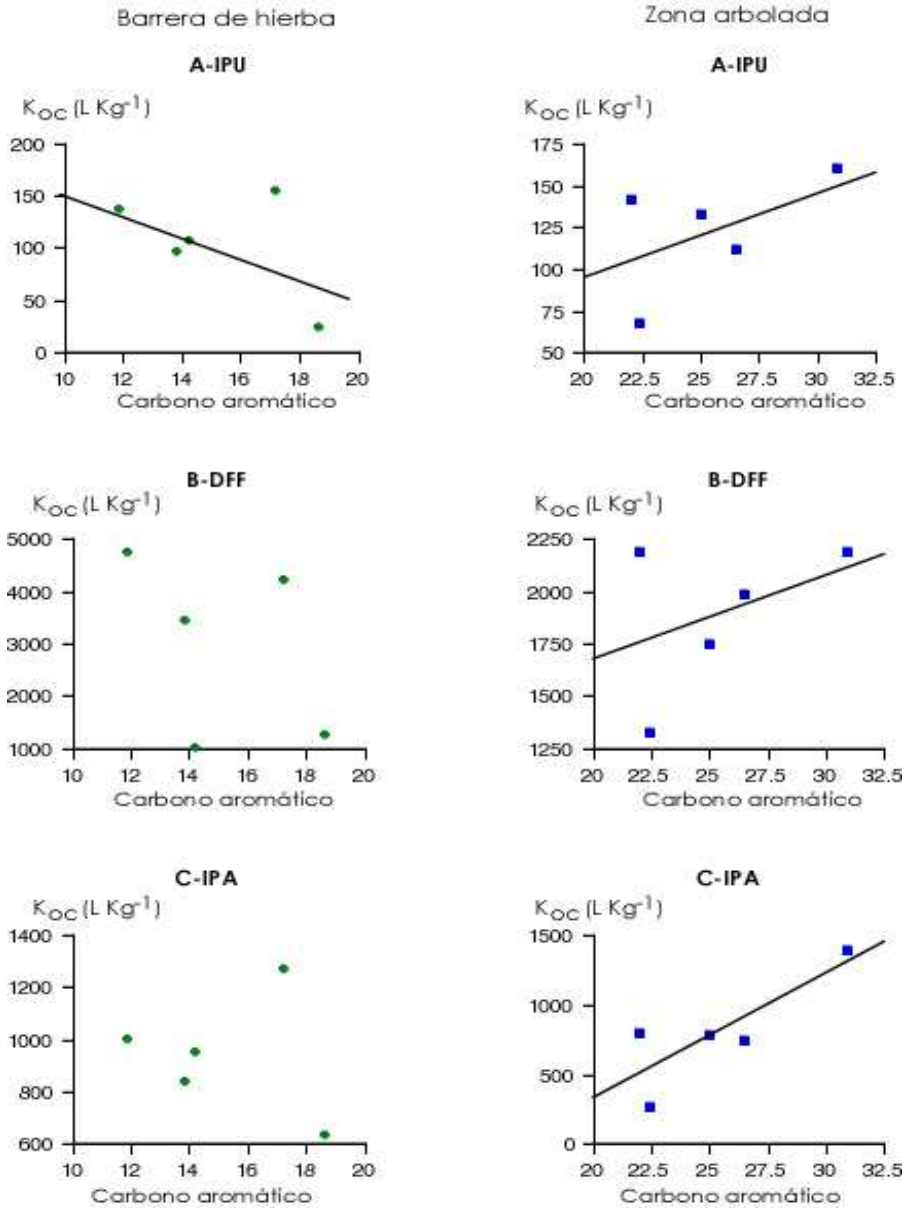


Figura 5.16 Relación entre el coeficiente desorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) y isopropilanilina (C) y del carbono alifático de las MOP de la barrera de hierba y la zona arbolada.

- **Hidrofobicidad de las MOP**

Estimando la polaridad por dos métodos de cálculo diferentes, uno basado en el carácter aromático de las MOS, el otro de acuerdo con el K_{ow} y el K_{oc} del xileno Xing et al., (1992), Xing (1997) muestra que la sorción del naftaleno es negativamente correlacionado con la polaridad de la materia orgánica. El carácter polar o no polar de la materia orgánica está directamente implicada en su carácter hidrófobo. Confirmando los resultados de diferentes autores (Capriel et al., 1990), nosotros mostramos en el capítulo 4, que el carácter hidrófobo de las MOP estimado por medida de ángulo de contacto estaba ampliamente correlacionado con las proporciones de C alifático evaluados por RMN-^{13}C y IR-TF. Igualmente, nosotros mostramos una Relación entre la sorción de las tres moléculas y la medida de ángulo de contacto (Figura 5.8). Sin embargo, no existe Relación aparente entre el C alifático estimado por RMN-^{13}C y los K_{oc} ya sea que son expresados por masa de MOP (Figura 5.14) o normalizados en Relación con la superficie específica de las MOP. Esta ausencia de adecuación puede tener varias explicaciones. Como lo hemos ya mencionado, las informaciones estructurales de tipo RMN-^{13}C o IR-TF no conciernen las superficies y los sitios de sorción accesibles mientras que las medidas de ángulo de contacto son medidas microscópicas, que integran las propiedades de hidrofobicidad de las superficies de las MOP. Estas no informan necesariamente sobre la composición o las propiedades de los dominios internos de las partículas.

Ahora bien la sorción a corto plazo de moléculas no iónicas es principalmente un fenómeno de superficie dirigido por interacciones hidrófobas (Murphy y Zacchara, 1995 ; Salloum et al., 2001[a]) más que una partición de fase verdadera tal como lo propone Chiou, 1989. La ausencia de correlación fuerte, observada entre la composición global y la sorción puede entonces estar relacionado con la no consideración de información sobre las superficies o sitios accesibles de las MOP. Ha sido mostrado que las propiedades de conformación física de las macromoléculas húmicas, relacionados con el pH y a la fuerza iónica (Piccolo et al., 1998) y su orientación debido a las interacciones con los constituyentes minerales (Murphy et al., 1992) influyen en la accesibilidad de ciertos dominios hidrófobos o hidrofilicos y por lo tanto su reactividad en la sorción de moléculas orgánicas ionizadas. De la misma manera, nosotros suponemos que la distribución espacial de las funciones aromáticas y alifáticas en las estructuras de las MOP estudiadas tiene una incidencia sobre la accesibilidad de dominios mas o menos hidrófobos y así como sobre las capacidades de sorción

determinadas. Finalmente, las medidas de ángulo de contacto como las informaciones RMN-^{13}C y IR-TF son efectuadas en las fracciones secas mientras que las mediciones de sorción son efectuadas en suspensiones acuosas sobre sólidos hidratados. Esta diferencia puede conllevar modificaciones en la distribución de los dominios hidrófilos o hidrófobos y su accesibilidad en los procesos de sorción.

5.2.7 Participación de las diferentes fracciones en la retención

Acabamos de mostrar que la naturaleza de las materias orgánicas, así como la accesibilidad de los diferentes dominios que pueden interactuar con los pesticidas, son dos factores claves de la sorción por las MOP. Estos factores son también validos para las fracciones organominerales, limos y arcillas provenientes de las tres ocupaciones de suelo. Disponemos de poca información sobre la naturaleza de estas fracciones. A fin de relacionar el comportamiento observado en las fracciones individuales y las capacidades de sorción observadas en las muestras de suelo (Capítulo 1), reconstituimos por cálculo el $K_{OC\ sol}$ en el suelo no fraccionado a partir de los K_{OC} obtenidos en cada fracción utilizando la ecuación siguiente :

$$K_{OC}\,\text{sol [l/Kg]} = f_{MOP\ >\ 200\ \mu m} \times K_{OC\ MOP\ >\ 200\,\mu m} + ff_{Min\ >\ 200\,\mu m} \times K_{OC\ Min\ >\ 200\ \mu m} + f_{MOP\ 200\ -\ 50\mu m} \times K_{OC\ MOP\ 200\ -\ 50\,\mu m} + f_{Min\ 200\ -\ 50\,\mu m} \times K_{OC\ Min\ 200\ -\ 50\mu m} + f_{<\ 50\,\mu m} \times K_{OC\ <\ 50\mu m} + f_{<\ 2\mu m} \times K_{OC\ <\ 2\,\mu m}$$

Con $K_{OC\ fracción}$ el K_{OC} de cada fracción y $f_{fracción}$, la proporción de carbono orgánico contenido en cada fracción. Las fracciones MOP > 2 mm de las capas superficiales son excluidas de este cálculo ya que los suelos fueron cernidos a 2mm. Aproximaciones análogas fueron reportadas en la literatura para la atrazina y fracciones granulométricas de suelo (Barriuso et al., 1994) y para el naftol en las fracciones húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y humina ; Salloum et al., 2001).

Estos K_{OC} calculados son comparados a los K_{OC} medidos en los horizontes enteros no fraccionados (Figura 5.17)

Consideramos la comparación posible en razón de los valores de concentración inicial idénticas, en los dos tipos de experimentaciones lo que permite las medidas de K_{OC} en los suelos como en las fracciones. Notamos sin embargo que

este cálculo permanece aproximativo debido al hecho de las diferencias en la dilución de las suspenciones : Relación sólido/líquido en suspensión ½ para los suelos enteros y 1/3 para las fracciones excepto las MOP (1/30).

Los resultados muestran diferencias importantes entre los K_{oc} calculados y los K_{oc} medidos, en particular para los suelos con hierbas y arbolados. Para la diflufenicanil y la isopropilanilina, el cálculo sobrestima netamente las capacidades de sorción de los horizontes BE 0-2 cm, ZB 0-2 cm y ZB 2-10 cm. Para el isoproturon, la medida del K_{oc} en el suelo total es al contrario superior al calculado a partir de los K_{oc} de las fracciones para los horizontes Be 2-13 cm y los de la zona arbolada.

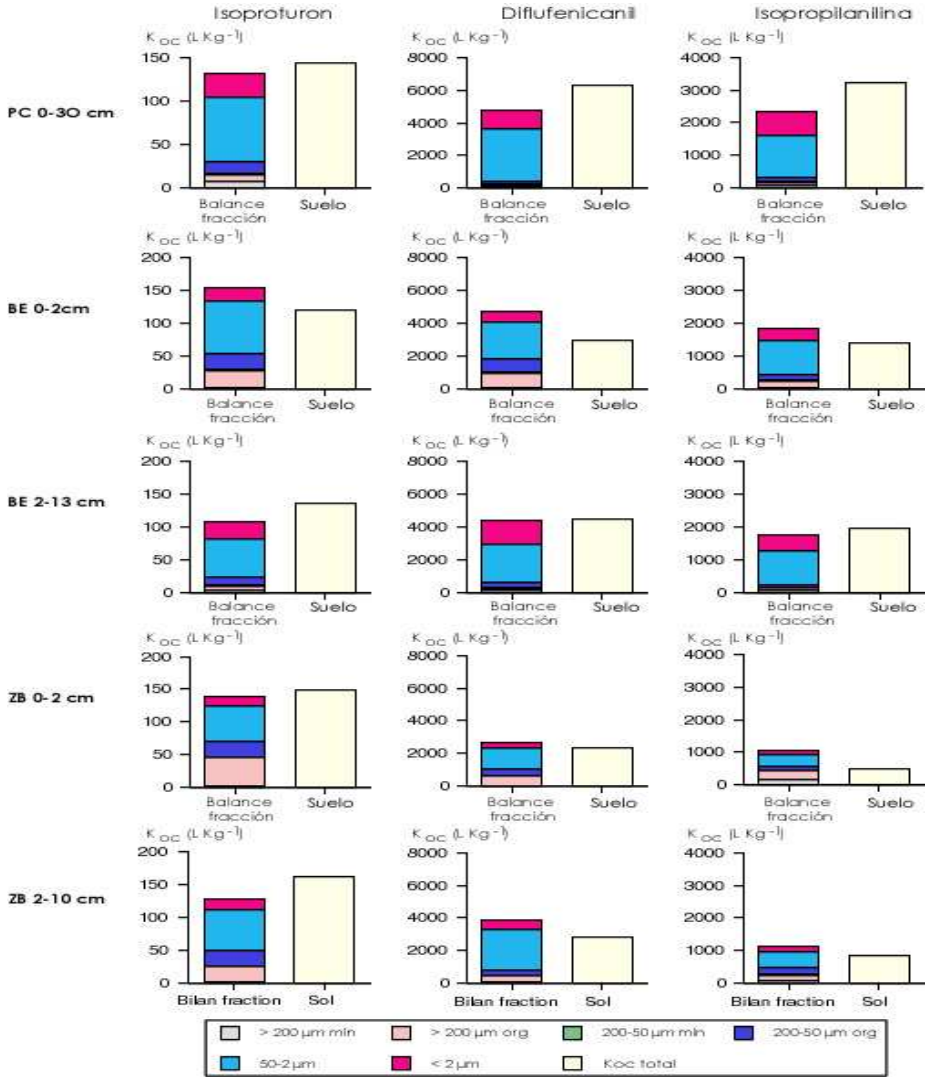


Figura 5.17. Participación de las diferentes fracciones en la retención. Comparación de la sume del coeficiente K_{oc} del isoproturon, la diflufenicanil y la ispropilanilina de las diferentes fracciones vs los K_{oc} del suelo no fraccionado.

El caso de la medidas de sorción en las fracciones aislada corresponde claramente a una situación donde los sitios de sorción tienen una accesibilidad máxima en Relación con pesticida inicialmente en solución. En las suspensiones de suelo, al contrario, podemos suponer que una parte de los agregados < 2 mm permanece mal disperso lo que tiende a limitar el numero de sitios accesibles para la sorción de las diferentes moléculas. En efecto, sabemos que numerosas superficies o sitios potenciales desorción se encuentran físicamente atrapados en el interior de estos agregados estables (Nam y Alexander, 1998). Este fenómeno puede ser acentuado en los horizontes más orgánicos, es decir los horizontes de superficie de los suelos arbolados y con hierba, dónde la estabilidad estructural se supone que es la más fuerte (Chenu et al., 2000).

Relacionado con estos dos niveles de dispersión diferentes entre las fracciones aisladas y el suelo no fraccionado, dos hipótesis pueden explicar las diferencias observadas entre una parte, el isoproturon, y de otro lado la diflufenicanil y la ispropilanila. Para las moléculas más hidrófobas y más retenidas por la diferentes partículas suelo (partículas elementales correspondientes a las fracciones o agregados no dispersos en las suspensiones del suelo), la difusión hacia los sitios de sorción es sin duda limitado. Esta hipótesis es justificada por las cinéticas de sorción muy rápidas, determinadas para la diflufenicanil y la isopropilanilina. En los suelos que contienen un gran numero de sitios potenciales, pero poco accesibles en razón de la estabilidad más grande de los agregados : en los suelos arbolados y con hierba, la menor accesibilidad de los sitios de sorción se transforma en un factor que limita de manera importante. Para el isoproturon, una molécula muy soluble y menos adsorbable, las cinéticas de sorción más lentas determinadas en lo suelos sugiere un control más importante de la retención por la difusión. La difusión hacia el interior de los agregados de suelo que quedan parcialmente dispersos pueden provocar un crecimiento de la retención por captura en la microporosidad de estos agregados (Pignatello et Xing, 1996 ; Semple et al., 2003). Estos fenómenos de difusión y de captura explicarían la superioridad del K_{oc} del isoproturon medido en Relación con el K_{oc} calculado, sobretodo en el caso de los suelos con fuerte estabilidad estructural. Barriuso et al. (1994) constataron en un suelo de cultivo una buena adecuación entre las cantidades de atrazina adsorbidas en el suelo total y las re- calculadas a partir de las cantidades retenidas por las fracciones granulométricas sacadas del mismo suelo. Ellos explican este resultado por la accesibilidad de la mayoría de los sitios de sorción, permitido por una buena dispersión de los agregados en las suspensiones de suelo total. Por el contrario, Salloum et al. (2001[a]) muestran que la capacidad de sorción del naftol determinada a partir de los K_{oc} medidos

en las fracciones húmicas aisladas es muy superior al determinado en el suelo total o no fraccionado.

Las informaciones sobre la composición de las materias orgánicas tal como son obtenidas por RMN-^{13}C y IR-TF no son suficientes para explicar el comportamiento de sorción de las fracciones. La accesibilidad de los sitios reactivos es un dato fundamental que depende de la morfología de las MOP o de la estructura y de la conformación de las macromoléculas húmicas, como de sus asociaciones más o menos fuertes con los constituyentes minerales.

5.3. Conclusiones

El objetivo de este capítulo era describir la sorción y la desorción del isoproturon, de la diflufenicanil y de la ispropilanilina en las diferentes fracciones orgánicas, minerales y organominerales que aislamos y caracterizamos.

Los resultados muestran que la diflufenicanil y la isoproilanilina son más fuertemente retenidos que el isoproturon en todas las fracciones de los suelos de cultivo, con hierbas y arbolados. Entre estos tres compuestos, encontramos una clasificación de las capacidades de sorción y de desorción similares a los observados en los suelos totales. Los resultados relativos a la isopropilanilina confirman que la formación potencial de este metabolito del isoproturon origina un cambio muy importante de comportamiento. Esto puede explicar la formación de residuos no extractables.

Los valores de K_d de las tres moléculas son netamente más elevadas en las MOP 50 µm que en las fracciones organominerales< 50 µm. Esta diferencia en la capacidad de sorción de las fracciones, es explicada por el contenido de carbono orgánico más importante de las MOP. Para las tres moléculas, los valores de K_d más elevados son determinados en las fracciones orgánicas 200-50 µm.

Uno de nuestros objetivos era comprender como las diferentes propiedades fisicoquímicas de las fracciones relacionados con las materias orgánicas modifican la retención de los pesticidas. También, comparamos las capacidades de sorción (K_{oc}) de una parte, de las fracciones netamente orgánicas, MOP > 50 µm, y por otro lado, de las fracciones organominerales< 50 µm. No queríamos tomar en cuenta diferencias de comportamiento relacionado con los constituyentes minerales, ausentes en las fracciones gruesas, y presentes en proporción importante en las fracciones organominerales.

Para las MOP > 50 µm, las capacidades son reguladas principalmente por sus diferentes naturalezas así como por su superficie específica. El aumento de las capacidades de sorción con la disminución del tamaño de las MOP es causado por una superficie de intercambio muy superior para las partículas 200-50 µm respecto de las MOP más gruesas y por lo tanto por un número más importante de sitios. Concerniente al efecto de la naturaleza de las MOP, la aromaticidad de las materias orgánicas y su carácter hidrófobo son los dos principales indicadores de las capacidades de sorción de las MOP que mostramos. La

consideración de las superficies específicas de las diferentes fracciones permitió demostrar una relación entre K_{OC} y el valor del ángulo de contacto, sugiriendo que la afinidad de los sitios de sorción de las diferentes MOP está relacionado con su hidrofobicidad : esta es más elevada en las fracciones más gruesas, próximas de las residuos vegetales como las MOP > 2 mm procedentes de los suelos arbolados. Las relación es buscada entre la capacidad de sorción de las MOP y su composición, obtenidas por RMN-^{13}C y las medidas de humectabiliad de las superficies por ángulo de contacto muestran una complementariedad interesante aún si ellas no permitieron explicar el conjunto de variabilidad de la retención. Aparece particularmente que la geometría de las MOP, las superficies realmente implicadas en la sorción y la accesibilidad de los sitios potenciales de sorción son elementos importantes. Estos parámetros tienen un papel tanto para las moléculas muy hidrófobas como la diflufenicanil y la isopopropilanilina como para moléculas más hidrófilas como el isoproturon, pero de acuerdo con mecanismos diferentes.

Para las fracciones organominerales< 50 µm, mostramos una influencia menos neta del tipo de ocupación en las capacidades de sorción. La ausencia de datos sobre la composición orgánica de esta fracciones no permitió demostrar relaciones entre la naturaleza de las materias orgánicas presentes en estas fracciones finas y sus capacidades de sorción. Las diferencias de K_{OC} observadas entre más fracciones sugieren sin embargo que la naturaleza del carbono presente es la causa de las diferencias observadas. Lo mismo, el carácter hidrófobo de las asociaciones organominerales puede explicar las diferencias de desorción del isoproturon a partir de las fracciones finas de las tres ocupaciones de suelo. Podemos suponer que la sorción de las tres moléculas es el resultado de una reactividad específica asociada a las materias orgánicas contenidas en las fracciones limosas respecto de las fracciones arcillosas. Esta reactividad es, como para las MOP, el resultado de las propiedades intrínsecas de las superficies y de los diferentes sitios de sorción y de su accesibilidad. La accesibilidad esta relacionada con la conformación de las materias orgánicas, con su orientación hacia dominios internos o externos de las partículas, y de su implicación en las interacciones con las superficies minerales. Esta importancia de la accesibilidad de los sitios aparece a través de la Relación contradictoria que mostramos entre el tamaño de las partículas organominerales, su superficie específica y el K_{OC} o aún por los diferentes grados de reversibilidad de la retención del isoproturon.

El papel de la accesibilidad real de los sitios de sorción es reafirmado cuando se compara el comportamiento de las tres moléculas en las fracciones aisladas y el suelo total o sin fraccionar. A este nivel, la accesibilidad es controlada por la localización de las materias orgánicas y por lo tanto, directamente dependiente de la organización y de la estructura del suelo. Esta influencia de la estructura parece particularmente evidente para los horizontes de superficie de la barrera de hierbas y del suelo arbolado. En este capítulo, mostramos diferencias significativas de comportamiento entre el isoproturon y los dos otros compuestos. Estas son explicadas no solamente por los mecanismos de sorción diferente, si no además por la intervención de procesos de difusión.

Conclusiones generales y perspectivas

Conclusiones generales y perspectivas

- **Objetivos y desarrollo del trabajo**

El objetivo de nuestro trabajo es caracterizar la sorción en el curso del tiempo, de dos herbicidas el isoproturon y la diflufenicanil y de un metabolito del isoproturon, la isopropilanilina, en un suelo con tres ocupaciones distintas: un dispositivo con hierbas, un dispositivo arbolado y un suelo de cultivo utilizado como referencia. Nuestra hipótesis subraya el papel directo de la materia orgánica del suelo relacionada con el desarrollo de la cubierta vegetal de hierbas y de la capa superior de hojas, en la retención y la disponibilidad de los herbicidas. En comparación con los conocimientos ya adquiridos sobre las bandas de hierbas, la originalidad de nuestro trabajo es considerar la retención y la disponibilidad de los herbicidas en un suelo arbolado y en un suelo de cultivo que presentan características minerales y de texturas muy próximas a las del suelo con hierbas, con materias orgánicas que diferencian en su cantidad calidad. Nos fijamos tres objetivos:

1. La evaluación de la retención a corto plazo: caracterización de los fenómenos de sorción y de desorción de los herbicidas en los tres tipos de perfiles.
2. El estudio de la evolución de la retención a medio plazo: caracterización de la degradación y de la estabilización del isoproturon en los tres tipos de perfiles.
3. La evaluación del papel de la naturaleza de las materias orgánicas presentes en las tres ocupaciones de suelo en la retención de los herbicidas.

- **Retención a corto plazo**

Un potencial de retención importante fue observado en los horizontes de los suelos con hierbas y arbolados en comparación con los suelos de cultivo (Capitulo 1). Este potencial de retención es particularmente importante en los

horizontes superficiales y decrece con la profundidad. Este fenómeno de retención depende sin embargo de las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas. Así, la diflufenicanil y la isopropilanilina son más fuertemente retenidos que el isoproturon en los tres tipos de perfil.

Desde el punto de vista de la disponibilidad de los herbicidas, los resultados de desorción muestran que la diflufenicanil y la isopropilanilina son difícilmente desorbables en los tres tipos de ocupación de suelo, cualquiera que sea el horizonte implicado. El comportamiento del isoproturon es diferente. En efecto, el isoproturon retenido por los horizontes más allá de 30 cm es más disponible y por lo tanto, más móvil en comparación con el isoproturon retenido por los horizontes superficiales. Las diferencias de comportamiento en la capacidad de retención y desorción entre los horizontes de superficie y los horizontes subyacentes son explicados por el incremento del contenido de la materia orgánica de los horizontes superficiales de los dispositivos de hierba y arbolados. Diferencias significativas de los coeficientes K_{OC} entre los horizontes superficiales de los suelos de cultivo, de pradera y arbolados, sugieren igualmente que la naturaleza de las materias orgánicas es la causa de las diferencias observadas.

- **Retención a medio plazo**

A fin de estudiar la evolución de la retención a medio plazo, caracterizamos la degradación y la estabilización del isoproturon en los tres tipos de ocupación de suelo (Capitulo 2). El aporte de materias orgánicas después de la implantación de un dispositivo con hierbas o arbolados, estimula la actividad microbiana y aumenta la capacidad de mineralización y de degradación del suelo de manera significativa particularmente en los primeros centímetros del suelo. Así, la mineralización y la aparición de metabolitos, testigos de la degradación del isoproturon, son particularmente importantes en los horizontes superficiales de los suelos con hierbas y arbolados. Este potencial de mineralización y degradación disminuye con la profundidad del suelo de la misma manera que decrece la mineralización del carbono orgánico total. El seguimiento de la evolución temporal de la disponibilidad de los residuos del isoproturon, nos mostró que la formación de residuos no extractables era particularmente importante en los horizontes donde la degradación es la más importante. Como consecuencia de los acoplamientos entre la degradación y la estabilización del isoproturon del isoproturon, la disponibilidad de los residuos del isoproturon disminuye rápidamente en los horizontes orgánicos de la banda de hierba y los suelos

arbolados mientras que permanece más importante más allá de los 30 cm de profundidad.

El origen de la relación entre la degradación y la formación de residuos no extractables del isoproturon puede ser la aparición de metabolitos para los cuales no solamente la retención es mucho más intensa, sino también más irreversible. Esta hipótesis es confirmada por los resultados obtenidos con la isopropilanilina (Capitulo 1). En este sentido, formulamos la hipótesis que la disipación del isoproturon en los suelos de los dispositivos con hierbas y arbolados es regulada principalmente por la participación de uno de sus metabolitos, la isopropilanilina, en fenómenos de retención irreversible, aunque no hayamos podido mostrar su presencia en los extractos en las experiencias de desorción.

Las diferencias observadas entre las tres ocupaciones de suelo de una parte, y entre los horizontes superficiales y los horizontes más profundos de otra parte, muestran que las velocidades de transformación y estabilización dependen fuertemente de los procesos microbianos. La intensidad de estos procesos es regulada por la presencia de materias orgánicas, en tanto que substrato carbonado que soporta la actividad microbiana. Nuestros resultados muestran que la cantidad y la naturaleza del carbono disponible para la biomasa microbiana controlan la intensidad de los procesos de degradación del isoproturon y por este medio, la evolución de su disponibilidad en el curso del tiempo.

Así, estos dos primeros capítulos muestran que la cantidad así como la naturaleza y el grado de evolución de las materias orgánicas tienen una influencia en la retención y la disponibilidad, tanto como en su evolución temporal. La figura C1 representa el papel de las materias orgánicas y los diferentes niveles de regulación mostrados en los procesos de retención a corto y medio plazo. A fin de progresar en la comprensión de los mecanismos responsables del aumento de la retención irreversible de pesticidas en los suelos de los dispositivos con hierbas y arbolados, nos interesamos en la retención y la desorción de los herbicidas en las materias orgánicas de las tres diferentes ocupaciones de suelo.

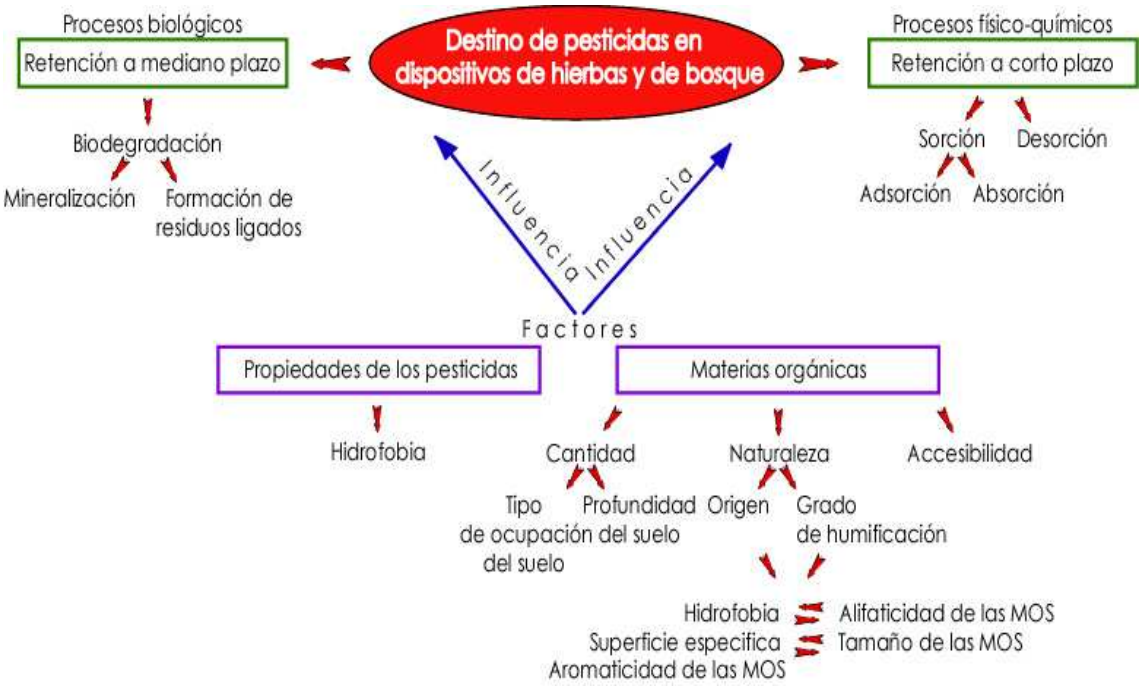


Figura C1 Papel de las materias orgánicas y los diferentes niveles de regulación mostrados en los procesos de retención a corto y medio plazo

- **Papel de las materias orgánicas en la retención**

Privilegiamos en un primer tiempo la adaptación de un protocolo de fraccionamiento que permite la obtención de constituyentes primarios, particulares minerales y orgánicos, sin provocar modificaciones físicas de las diferentes fracciones recuperadas. Este protocolo nos permitió después separar las diferentes materias orgánicas contenidas en los diferentes horizontes de los suelos de cultivo, de pradera y arbolados (Capitulo 3). La fuerte presencia de MOP es una característica principal de los horizontes 0-2 cm de los suelos con hierbas y arbolados. La abundancia de las MOP y su gran grado de accesibilidad en las capas superficiales de hojas tiene consecuencias importantes para la función ambiental de la retención de los herbicidas presentes en las escorrentías por los dispositivos con hierbas y arbolados. Por esta razón, focalizamos una gran parte de nuestro trabajo en estas fracciones orgánicas > 50 µm.

Mostramos que las MOP de los suelos arbolados son más hidrófobos que las de los suelos con hierbas. Este carácter más hidrófobo de las MOS de los suelos arbolados se explica por una presencia más importante de carbono alifático y aromático en comparación con las de los suelos con hierbas. Para los tres tipos de ocupación de suelo, el carácter alifático y aromático de las MOP tiende a

aumentar con el grado de descomposición de las materias orgánicas. Las MOP más alifáticas y las más hidrófobas contenidas en las fracciones orgánicas 200-50 µm son las más descompuestas. Cambios de naturaleza de estas materias orgánicas, en función de la estratificación de los suelos con hierbas y arbolados estudiados confirman una gran evolución de estas materias orgánicas localizadas en profundidad, particularmente a través de los valores de la relación alquil C/O alquil más importante (Capitulo 4).

El estudio de las propiedades de retención de las diferentes materias orgánicas muestra que las MOP tienen capacidades de retención particularmente elevadas con las tres moléculas estudiadas. Nuestro enfoque basado en la comparación entre las características de sorción (Cinéticas, K_{oc}) y de desorción (Q no desorbida) y las propiedades de las fracciones demuestran que la aromaticidad de las materias orgánicas y su carácter hidrófobo son los dos principales parámetros que regula las capacidades de sorción de los pesticidas estudiados (Capitulo 5). La superficie específica de las MOP es otro factor mostrado. El aumento de la capacidad de sorción con la disminución del tamaño de las MOP es causado por una superficie de intercambio muy superior para las partículas 200-50 µm en comparación con las MOP más gruesas y por lo tanto con un número más importante de sitios. Considerando únicamente las superficies externas de las MOP, una estimación de las superficies específicas nos permitió demostrar una relación entre el K_{oc} y el valor de ángulo de contacto, sugiriendo que la afinidad de los sitios de desorción de las diferentes MOP está relacionada con su hidrofobicidad: Esta es más elevada en las fracciones más gruesas, próximas de los residuos vegetales como las MOP > 2 mm de los suelos arbolados. Este carácter hidrófobo está relacionado a la naturaleza más alifática y aromáticas de las MOP de los suelos arbolados. El carácter alifático sin embargo correlacionado con los valores de ángulo de contacto aparece menos neto relacionado a la capacidad de sorción.

Nuestro enfoque encontró ciertos límites. Primero, las informaciones obtenidas por RMN-^{13}C y IR-TF de una parte, y por medida de ángulo de contacto por otra, tienen significados diferentes respecto de los procesos estudiados. El RMN-^{13}C en estado sólido y la espectroscopía IR-TF proporcionan una composición global en términos de funcionalidades de carbono, sin ninguna distinción en la geometría de su distribución entre las superficies externas, los dominios internos más o menos accesibles a los procesos de sorción. Las menciones de ángulo de contacto son medidas microscópicas que integran el conjunto de las superficies externas de las partículas, accesibles en el contacto con las moléculas de agua.

Además, los mecanismos de sorción estudiados son múltiples y hacen intervenir simultáneamente diferentes interacciones a la escala molecular. Estas se pueden llevar a cabo en la superficie de las partículas, pero también en los dominios internos, más o menos accesibles a las diferentes moléculas. Cuando los fenómenos de difusión o captura, en el interior de los vacíos en las estructuras tridimensionales de las MOP, como las macromoléculas húmicas son los causantes, es difícil evaluar la superficie específica de las MOP tomando en cuenta las superficies internas, ya que las MOP de cada clase forman un conjunto de partículas heterogéneas (Forma, estructura y composición). Los métodos que nosotros empleamos no permiten explicar más finamente el conjunto de los procesos implicados en la retención y particularmente el papel esencial de la accesibilidad de los sitios reaccionales, en relación con la distribución especial de las funciones aromáticas y alifáticas hidrófobas de las MOP. Nuestros resultados muestran que el acceso a los sitios potenciales es probablemente diferente para las moléculas muy hidrófobas (Diflufenicanil, isopropilanilina) y las moléculas más hidrofílicas como el isoproturon.

Para las fracciones organominerales < 50 µm**,** las diferencias de las capacidades de sorción mostradas señalan una influencia menos neta del tipo de ocupación del suelo. Si nos referimos al origen de los tres suelos estudiados, al único sitio y al tipo de suelo, esto nos recuerda que la componente mineral es muy poco variable. Esto implica que las diferencias observada entre las propiedades de las diferentes fracciones organominerales son debidas a la naturaleza de las asociaciones entre los compuestos orgánicos y la fase mineral y/o a la naturaleza misma de los compuestos orgánicos. Las diferencias de K_{OC} observadas entre las fracciones sugieren que la naturaleza del carbono presente es una causa de las diferencias observadas. Para verificar esta hipótesis, debemos obtener información sobre la composición orgánica de estas fracciones. Nuestros resultados indican igualmente que el carácter hidrófobo de las asociaciones organominerales es causante de las diferencias de desorción del isoproturon a partir de las fracciones finas de los tres tipos de ocupación de suelo. Estos muestran igualmente que la reactividad de las materias orgánicas contenidas en las fracciones limosas es superior al de las fracciones arcillosas. De manera sin duda más marcada que para las MOP, la reactividad de las materias orgánicas presentes en las fracciones < 50 µm es el resultado de las propiedades intrínsecas de los sitios de sorción y de su accesibilidad relacionada con su conformación, su orientación hacia los dominios internos o externas a las partículas, y de su participación en las interacciones con las superficies minerales. Los resultados muestran la relación contradictoria de entre el tamaño

de las partículas organominerales, su superficie específica y el K_{OC} o aún los diferentes grados de reversibilidad de la retención del isoproturon según el origen de las fracciones, confirman el papel esencial de la accesibilidad de los sitios reactivos de las materias orgánicas.

- **Perspectivas**

La ausencia de datos sobre las características fisicoquímicas de las materias orgánicas humificadas contenidas en las fracciones organominerales < 50 µm, no permitió demostrar claramente la influencia de la naturaleza de estas materias orgánicas en la sorción de los pesticidas. Estas fracciones contienen mayormente constituyentes minerales a menudo íntimamente asociados a los compuestos orgánicos que pueden reaccionar con los herbicidas de una manera no despreciable. Por este hecho será interesante en un futuro, utilizar técnicas de tratamiento con ácido fluorhídrico con el objeto de eliminar la parte mineral de estas fracciones y de diferenciar bien las materias orgánicas presentes. Esto permitirá evaluar si los cambios de naturaleza de las materias orgánicas relacionados con la ocupación de suelo conciernen igualmente el comportamiento de las materias más humificadas y si estos cambios pueden explicar los cambios de comportamiento de los pesticidas como lo observamos en las MOP.

Nosotros estudiamos la sorción de los herbicidas en los suelos utilizando sistemas experimentales en medio disperso (« bathc ») que permiten un contacto máximo entre la solución y el suelo. Este tipo de experimentación nos permitió obtener informaciones sobre el comportamiento de la sorción de los herbicidas y de explicarla por las características fisicoquímicas de los suelos: contenido y naturaleza de las materias orgánicas en particular. Para la caracterización de la sorción de las fracciones, la dispersión de las partículas elementales nos permitió mostrar que las capacidades de sorción de las diferentes fracciones granulométricas están reguladas por su composición química, por las propiedades de superficie como por su humectabilidad. Sin embargo, la superficie específica de las partículas tiene un papel determinante. En los medios no dispersados, el papel de estos tres factores de regulación es probablemente diferente. En los suelos que tienen distintos, donde la estructura de los horizontes superficiales está fuertemente influenciada por los aportes de las capas superficiales de hojas, por la presencia permanente de raíces y por la actividad de la macro fauna, la accesibilidad de los sitios potenciales de sorción es una variable determinante en los fenómenos de retención de los pesticidas.

La problemática de la evaluación cuantitativa de los fenómenos de retención y de degradación de los pesticidas transportados por la escorrentía deberá abordar estos aspectos relativos a la accesibilidad de los sitios de retención y de degradación en relación directa con la localización de los procesos de transporte. En efecto, en estos sistemas, las vías de circulación de las soluciones cargadas de pesticidas solubles, en la superficie de los suelos amortiguadores o a través de estos suelos en la infiltración, tienen un papel determinante en la distribución inicial de los pesticidas. Esta no es uniforme. Las modalidades de transporte del agua controlan la localización de los procesos de retención y de liberación. Estos controlan también las cinéticas de sorción y las cantidades realmente retenidas en la superficie o en el suelo. Una de las preguntas hechas, en el momento actual en la utilización de estos dispositivos, es la existencia de flujos verticales rápidos que pueden llevar los pesticidas a nivel de los horizontes más profundos, sin un contacto suficiente con el suelo de los horizontes superficiales, quienes para los suelos con hierbas como para los arbolados son las zonas más propicias para la retención y la degradación. En este tema, nos parece indispensable considerar experimentaciones en condiciones más próximas a la realidad, es decir, tomando en cuenta directamente la estructura del suelo.

Otra pista de reflexión concierne los efectos de localización inicial de los productos y su devenir posterior, en particular su degradación y su estabilización en forma de residuos no extractables. Nuestros resultados del isoproturon sugieren para estos tipos de procesos que la formación de los residuos no extractables implica a los microorganismos. Estos pueden intervenir directamente por medio de fenómenos de incorporación en la biomasa microbiana o indirectamente vía biotransformaciones asociadas y la aparición de metabolitos retenidos de manera irreversible. Si la formación de residuos no extractables implica microorganismos o biotransformaciones asociadas, será importante verificar (i) si existe co-localización de estos residuos y de micrositios de actividad microbiana y (ii) si esta co-localización es favorecida por la presencia de materias orgánicas, en particular materias orgánicas poco descompuestas, quienes son los soportes de las actividades microbianas, pero también de los sitios privilegiados para la retención de los pesticidas. De nuevo, esas preguntas nos llevan a considerar el papel esencial de la estructura del suelo en la dinámica y el acoplamiento de los procesos de degradación y estabilización.

Es así como dos ejes nos parecen prioritarios en las perspectivas de este trabajo:

- ✓ **Seguimiento de la disipación de pesticidas en columnas de suelo con estructura conservada**: Experimentaciones realizadas en columnas de suelo no perturbado permitirán estudiar conjuntamente la retención de pesticidas y su transferencia vertical. Estos sistemas experimentales permitirán tomar en cuenta el efecto de la estructura de los diferentes horizontes en los fenómenos estudiados y en particular en los aspectos cinéticos. Los riesgos de infiltración y de pérdida de productos hacia los horizontes profundos así como ser estimada evaluando el potencial de retención y de degradación de los horizontes superficiales en condiciones de suelo no perturbado.

- ✓ **Localización de los residuos de pesticidas en relación con la estructura y la localización de las materias orgánicas**: Dispositivos experimentales permitirán variar la distribución inicial de ^{14}C pesticidas en pequeñas columnas de suelo no perturbado. En función de las diferentes localizaciones iniciales en la estructura del suelo, se tratará de estudiar la distribución espacial de los residuos de pesticidas, su degradación y su estabilización. Una metodología basada en la utilización de dispositivos experimentales concebidos para seguir el transporte de pesticidas en condiciones de succión podría servir para hacer variar la distribución espacial de la radioactividad y su localización relativa, respecto a dos parámetros: la porosidad funcional y la presencia de materias orgánicas. De manera similar a la caracterización de las actividades específicas de degradación a estas escalas espaciales (Vieublé et al., 2003), podremos finalmente caracterizar la estabilización de los residuos de pesticida en relación con la heterogeneidad de la distribución de materias orgánicas. Estas materias orgánicas podrían tener el papel de sitios de sorción y de soporte de actividad de biodegradación microbiana.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

A

Abelmann K., Kleineidam S., Knicker H., Grathwohl P., Kögel-Knabner I., (2003) - ^{13}C NMR spectroscopy as a tool for the characterization of anthropogenic soils and of their impact on sorption of organic polluants. *Geoph. Res. Abs.*, **5**, 02472.

ACTA, (1996) - Index phytosanitaire, trente-deuxième édition. Association de Coordination Technique Agricole. Paris, France. 575 p.

AFNOR., (1999) - Qualité des sols. Volume 2 : Analyse granulométrique par sédimentation. Méthode de la pipette. Norme expérimentale (X 31-107 Juillet1983). 57-71 p.

Ahmad R., Kookana R. S., Alston A. M., Skjemstad J. O., (2001) - The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relation with carbon chemestry as determined by 13C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 878-884.

Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P., (1985) – Humic Substances in Soil, Sediments, and Water. John Wiley, New York.

Amelung W., Flach K. W., Zech W., (1999)[a] - Neutral and acidic in particle-size fractions as influenced by climate. *Soil Sci. Am. J.,* **63,** 865-873**.**

Amelung W., Flach K. W., Zech W., (1999)[b] - Lignin in particle-size fractions of native grassland soils as influenced by climate. *Soil Sci. Am. J.,* **63,** 1222-1228**.**

Anderson D. W., Saggar S., Bettany J. R., Stewart J. W. B., (1981) – Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter : I. Nature and distribution of carbon, nitrogen and sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **45**, 767-772.

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

Anderson B. S., Hunt J. W., Phillips B. M., Nicely P. A., de Vlaming V., Connor V., Richerd N., Theerdema R. S., (2003) - Integrated assessment of the impacts of agricultural drainwater in the Salinas River (California, USA). *Environ. Polut.*, **124**, 523-532.

Andreux F., Bruckert S., Correa A., Souchier B., (1980) - Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols : origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. *C. R., Acad. Sci., Paris*., Série D, **291**, 381-384.

Andreux F., Schiavon M., Bertin G., Portal, J.M., Barriuso E., (1991) - The usefulness of humus fractionation methods in studies about the behavior of pollutants in soils, *Toxicol. Environ. Chem*., **31/32**, 29-38.

Andreux F., Portal J.M., Schiavon M., Bertin G., (1992) - The Binding of Atrazine and Its Dealkylated Derivatives to Humic-Like Polymers Derived from Catechol. *Sci. Total Environ*., **118**, 207-217.

Arienzo M., Crisanto T., Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin M. J. (1994) – Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (^{14}C)-diazinon. *J. Agric. Food Chem*., **42**, 1803-1808.

Arora K., Baker J. L., Mickelson S. K., Tierney D. P., (1993) – Evaluating herbicide removal by buffer strips under natural rainfall. *Presentation at the 1993 International Winter Meeting American Society of Agricultural Engineers (ASAE), paper N° 93-2593, 17 p.*

Asare D. K., Sitze D. O., Monger C. H., Sammis T. W., (2000) - Impact of irrigation scheduling practices on pesticide leaching at regional level. *Agric. Water Manag*., **43**, 311-325.

Augris N., Balesdent J., Mariotti A., Derenne S., Largeau C., (1998) – Structure and origin of insoluble and non-hydrolyzable, aliphatic organic matter in a forest soil. *Org. Geochem*., **28**, 119-124.

B

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

Bachmann J., Ellies A., Hartge K. H., (2000)[b] – Development and application of a new sessible drop contact angle method to assess soil water repellency. *J. Hydrol.*, **231/232**, 66-75.

Bachmann J., Horton R., Van der ploeg R. R., (2001) – Isothermal and nonisothermal evaporation from four sandy soils of different water repellency *Soil Sci. Am. J.,* **65**, 1599-1607.

Bachmann J., Horton R., Grant S. A., Van der ploeg R. R., (2002) – Temperature dependence of water retention curves for wettable and water-repellent soils. *Soil Sci. Am. J.,* **66**, 144-52.

Bailey G. W., et Swank R. R., (1983) - Modeling agricultural nonpoint source pollution : A research perspective. In Schaller, F. W., Bailey G. W. (eds), *Agricultural Management and Water Quality,* State Univ. Press, Ames, Iowa, p. 27-47.

Baker J. L., Mickelson S. K., Hatfield J. L., Fawcett R. S., Hoffman D. W., Franti T. G., Peter C. J., Tierney D. P., (1995) - Reducing herbicide runoff: role of best management practices. *British Crop Prot. Conf. - Weeds* - BCPC Publications, Farnham, 479-487.

Balabane M., et Balesdent J., (1995) - Medium-term transformations of organic N in a cultivated soil. *Eur. J. Soil Sci.,* **46**, 497-505.

Baldock J. A., Oades J. M., Vassallo A. M, Wilson M. A., (1990) – Solid sate CP/MAS ^{13}C NMR analysis of particle size and density fractions of a soil incubated with uniformly labeled ^{13}C-glucose. *Aust. J. Soil Res.,* **28**, 193-212.

Baldock J. A., Oades J. M., Waters A. G., Peng X., Vassallo A. M, Wilson M. A., (1992) – Aspects of the chemical structure of soil organic material as revealed by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. *Biogeochemestry*, **16**, 1-42.

Baldock J. A., et Preston C. M., (1995) – Chemestry of carbon decomposition processes in forest as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. In: McFee W. W., Kelly J. M., (Eds.) Carbon Forms and Functions in Forests Soils. SSSA, Madison, WI. 89-118 p.

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

Balesdent J., Pétraud J-P., Feller C., (1991) - Effets des sultrasons sur la distribution granulométrique des matières organiques des sols. *Sci. du Sol*, **29**, 95-106.

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

Baoshan X., (1997) - The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*. **35**, 633-642.

Barra R., Cisternas M., Urrutia R., Pozo K., Pacheco P., Parra O., Focardi S., (2001) - First report on chlorinated pesticide deposition in a sediment core from a small lake in central Chile. *Chemosphere*, **45**, 749-757.

Barrett G., Slaymaker O., (1989) – Identification, characterisation and hydrological implications of water repellency in mountain soils. Southern British Columbia. *Catena*, **16**, 477-489.

Barriuso E., (1985) - Caractérisation des fractions organo-minérales et des constituants humiques d'un sol de pelouse subalpine. Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I.

Barriuso E., Andreux F., Schiavon M., Portal J. M., (1991)[a] - Intérêts et limitations des méthodes de séparation des micropolluants organiques des sols. *Sci. du Sol*, **29** (**4**), 301-320.

Barriuso E., Schiavon M., Andreux F., Portal J. M., (1991)[b] - Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere,* **22** (**12**), 1131-1140.

Barriuso E., Koskinen W., Sorenson B., (1992) - Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. Sci. Total Environ., **123:124**, 333-344.

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

Barriuso E., et Houot S., (1996) - Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem*., **28**, 1341-1348.

Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G., (1996) – Les pesticides et les polluants organiques des sols : Transformation et dissipation. *Etude et Gestion des Sols,* **3**,**4,** 279-296.

Barriuso E., et Koskinen W. C., (1996) - Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Sci. Am. J*., **60**, 150-157.

Barriuso, E., Houot S., Serra-Wittling, C., (1997) - Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Sci*., **49**, 65-75.

Barriuso E., Benoit P., Houot S., Charnay M. P., Matière organique des sols et micropolluants organiques (1998) - La matière organique dans les milieux naturels. *Actes des neuvièmes journées du Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences et techniques de l'environnement*. Université Paris Val de Marne - Ecole National des Ponts et Chaussées -ENGREF. Mai 14-15, Paris.

Barton II, F. E., Himmelsbach D. S., Duckworth J. H., Smith M. J., (1992) – Two-dimensional vibration spectroscopy : correlation of mid- and near-infrared regions. *App. Spectroscopy*, **46**, 420-429.

Baoshan X., (1997) - The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*. **35**, 633-642.

Beck A. J., Lam V., Henderson D. E., Beven K. J., Harris G. L., Howse K. R., Johnston A. E., Jones K. C., (1995) - Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core. *J. Contam. Hydrol.* ***19****, 237-260*.

Beck A. J., et Jones K. C., (1996) – The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soils. *Chemosphere,* **32**, 2345-2358.

Bending G. D., Shaw E., Walker A., (2001) – Spatial heterogeneity in the metabolism and dynamics of isoproturon degrading microbial communities in soil. *Biol., Fertil., Soils,* **33**, 484-489.

Benoit P., (1994) - Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse de Doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Benoit P, Barriuso E., Houot S., Calvet R., (1996) - Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Eur. J. Soil Sci*., **47**, 567-578.

Benoit P., Réal B., Barriuso E., (1998) - Efficacité des dispositifs enherbés et rôles des matières organiques dans la rétention et la dégradation des. ANNP-Dix-Septième Conférence du Columa. *Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes*. Dijon, France.

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

Benoit P., Barriuso E., Vidon Ph., et Réal B., (2000) - Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie* ***20****, 297-307*.

Benoit P., Souiller C., Madrigal I., Pot V., Réal B., Coquet Y., Margoum C., Laillet B., Dutertre A., Gril J. J., Barriuso E., (2003) – Fonctions environnementales des dispositifs enherbés en vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine agricole : cas des pesticides. *Étude et Gestion des Sols*, **10**, **4**, 215-228.

Bertin G., (1989) – L'immobilisation de l'atrazine par la matière organique des sols. Une approche modélisée en conditions naturelles et au laboratoire. Thèse de Doctorat de l'I. N. P. L. de Nancy, France.

Besnard E., Chenu C., Balesdent J., Puget P., Arrouays D., (1996) – Fate of particle organic matter in soil aggregates during cultivation. *Eur. J. Soil Sci.,* **47**, 495-503.

Beuselinck L., Govers G., Poesen J., Degraer G., Froyen L., (1998) - Grain-size analysis by laser diffractometry : comparison with the sieve-pipette method. *Catena*, **32**, 193-208.

Beyer, L., Cordsen, E., Blume, H.P., Schleuss, U., Vogt, B., Wu, Q., (1996) - Soil organic matter composition in urbic anthrosols in the city of Kiel, NW-Germany, as revealed by wet chemistry and CPMAS C-13-NMR spectroscopy of whole soil samples. *Soil Techn*., **9**, 121-132

Bhandari A., Novak J. T., Berry D. F., (1996) – Binding of 4-monochlorophenol to soil. *Environ Sci. Technol*., **30**, 2305-2311.

Billaut C., (1989) - Le rôle Epurateur du Sol. Vol. 2. AFEE. Paris, France. 146 p.

Bishop J. D., Knezovich J. P., Harrison L. F., (1990) – Behavior of phenol and aniline on selected sorbents and energy-related solid wastes. *Water, Air and Soil Pollution*, **49,** 93-106.

Bollag J., Blattmann P., Laanio T., (1978) - Adsorption and transformation of four substituted anilines. *Soil. Am. Soc. Chem.* ***78****, 1426-1302*.

Bollag J. M., Myers C. J. M., Minard R. D., (1992) – Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Sci. Total Environ*., **123/124**, 205-217.

Bournet G., Blanplain O., Kung F., (2002) Les pesticides dans les eaux en France - Actions preventives - Bilan. Document de l'Office International de l'Eau. 16 p.

Boyd, S. A.; Mikesell, M. D., Lee, J. F., (1989) - 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.

Bower C. A., et Gschwend F. B., (1952) – Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. *Soil Sci. Soc.Am. Proc.,* **16**, 342-345.

Brock J. H., et De Bano L. F., (1990)- Wettability of an Arizona Chapparal soil influenced by prescribed burning. USDA Forest Service, General Technical Report RM-191. 206-209 p.

Bruckert S., et Kilbertus G., (1980) - Fractionnement et analyse des complexes organo-mineraux de sols bruns et de chernozems. *Plant and Soil,* **57**, 271-295.

Bruckert S., (1994) - Analyse des complexes organo-minéraux des sols. En : Duchaufour D. et Souchier B., *Pédologie, 2 : Constituants et Propriétés du Sol*. Masson. Paris.

Brusseau M. L., (1991) – Nonequilibrium sorption of organic chemicals : elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.,* **25**, 134-142.

Burgos W. D., Pisutpaisal N., Tuntoolavest M., Chorover J., Unz R. F., (2000) – Biodegradation of 1-naphthol in the presence of humic acid. *Environ. Engng. Sci*., **17**, 343-351.

Buurman P., Pape Th., Muggler C. C., (1997)[a] - Laser grain-size determination in soil genetic studies : 1. Practical problems. *Soil Sci*., **162**, 211-218.

Buurman P., Boer K., Pape Th., (1997)[b] - Laser diffraction grain-size characteristics of Andisols in perhumid Costa Rica : the aggregate size of allophane. *Geoderma*, **78**, 71-91.

C

Calderbank A., (1989) - The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. Rev. *Environ. Contam. Toxico*., **108**, 71-103.

Calvet R., Tercé M., Arvieu J-C., (1980) - Mise au point bibliographique. Adsroption des pesticides par les sols et leurs constituants II. - Les facteurs de l'adsorption. *Ann. Agron.,* **31**; 125-162.

Calvet R., (1981) – Adsorption-desorption phenomena. In : *Interactions between herbicides and soil.* Edited by R. J., Hance, London : Acadelic Press, p 1-29.

Calvet R., (1988) - Evaluation des coefficients d'adsorption et prédiction de la mobilité des pesticides dans les sols. In : Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil. Jamet P. Ed., INRA, Paris. 119-126.

Calvet R., (1989) – Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspec.,* **38**, 145-177.

Cambardella C. A., Elliot E. T., (1993) – Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. *Geoderma*, **56**, 449-457.

Cameron K., Madramootoo Ch., Crolla A., Kinsley Ch., (2003) - Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. *Water Res.,* **37**, 2803-2812.

Campbell, A. T., Nicholls P. H., Bromilow R. H., (1991) - Factors influencing rates of degradation of an arylamide in subsoils. In : " Pesticides in Soils and Water : Current Perspectives ". Ed. A. Walker. *BCPC Monograph,* **47,** 155-62.

Capel P. D., et Larson S. J., (2001) – Effect of scale on the behaviour of atrazine in surface waters. *Environ. Sci. Technol*., **35**, 648-654.

Capriel P., Beck T., Borchert H., Härter P., (1990) – Relationships between soil aliphatic fraction extracted with supercritical hexane, soil microbial biomass, and soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **54**, 415-420.

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

Capriel P., (1997) – Hydrophobicity of the organic matter in arable soils: influence of management. *Eur. J. Soil Sci.,* **48**, 457-462.

Carabias M., Rodriguez G., Herrero H., Sanchez S. R., Prado F., (2002) - Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography Evaluation of pollution due to herbicides in surface and ground waters. *J. Chromatogr*., **A**, **950**, 157-166.

Carabias M., Rodriguez G., Fernandez L., Calvo S., Sanchez S. R., (2003) - Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca (Spain). *Water Res*., **37**, 928-938.

Carluer N., (1998) - Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufénicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph-Fourier Grenoble.

Caroll K. M., Harkness M. R., Bracco A. A., Balcarcel R. R., (1994) – Application of a permeant/polymer fiffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyl from Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol*., **28,** 253-258.

Carrillo M. L. K., Letey J., Yates S. R., (1999) – Measurement of initial soil – water contact angle of water repellent soils. *Soil Sci. Soc. Am.,* **63,** 433-436.

Catroux G., et Schnitzer, M., (1987) – Chemical, spectroscopic, and biological characteristics of organic matter in particle size fractions separated from an Aquoll. *Soil Sci. Am. J.,* **51**, 1200-1207.

Celi L., Schnitzer M., Nègre M., (1997) – Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-sate carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. *Soil Sci.*, **162**, 1189-197.

Celis R., Cornejo J., Hermosin M. C., Koskinen W. C., (1997) – Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 436-443.

Chappell A., (1998) - Dispersing sandy soil for the measurement of particle size distributions using optical laser diffraction. *Catena*, **31**, 271-281.

Chassin P., (1979) – Détermination de l'angle de contact acides humiques-solutions aqueuses de diols. Conséquences sur l'importance relative des mécanismes de destruction des agrégats. *Ann. Agron.,* **6**, 481-491.

Chassin P. et Calvet R., (1985) - 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*, volume 31 des Colloques de l'INRA, p. 125-133.

Chefetz B., Tarchitzky J., Deshmukh A. P., Hatcher P. G., Chen Y., (2002) – Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Sci. Am. J.,* **66**, 129-141.

Chen J., Gu B., LeBoeuf E. J., Pan H., Dai S., (2002) – Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, **48**, 59-68.

Chen J.-S., et Chiu C.-Y., (2003) – Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ^{13}C NMR. *Geoderma,* **Sous presse**

Chen Z., et Pawluk S., (1995) – Structural variations of humic acids in two sola of Alberta Mollisols. *Geoderma*, **65**, 173-193.

Chen Z., Xing B., McGill W. B., Dudas M. J., (1996) - α-Naphthol sorption as regulated by structure and composition of orgnaic substances in soils and sediments. *Can. J. Soil Sci*., **76**, 513-522.

Chenu C., Le Bissonnais Y., Arrouays D., (2000) - Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **64**, 1479-1486.

Cheshire M. V., Dumat C., Fraser A. R., Hillier S., Staunton S., (2000) – The interaction between soil organic matter and soil clay minerals by selective removal and controlled addition of organic matter. *Eur. J. Soil Sci.,* **51**, 497-509.

Chevreuil M., Carru A-M., Chesterikoff A., Böet Ph., Tales E., Allardi J., (1995) – Contamination of fish from different areas of the river Seine (France) by organic (PCB and pesticides) and metallic (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) micropolluants. *The Sci. Total Environ*., **162**, 31-42.

Chin Y. P., Aiken G., O'Loughlin E., (1994) – Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.,* **28**, 1853-1864.

Chin Y. P., Traina S. J., Swank C. R., Backhus D., (1998) – Abundance and properties of dissolved orgnanic-matter in pore waters of a fresh-water wetland. *Limnol. Oceanogr*., **43**, 1287-1301.

Chiou C. T., Peter L., Freed V., (1979) - A physical concept for soil-water equilibria of non ionic organic compounds. *Science*, **206**, 831-832.

Chiou C. T., (1989) - Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. *In* Sawhney, B. L. et Brown K., *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Wisconsin USA SSSA Special. Publication N° 22.

Chiou C. T., et Kille D. E., (1994) - Effects of polar and non polar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1139-1144.

Chorover J. A., Burgos W. D., Hatcher P. G., (1999) – Quinoline sorption on kaolinite-humic acid complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 850.

Christensen B. T., et Sorensen L. H., (1985) – The distribution of native and labelled carbon between soil particle size fractions isolated from long-term incubation experiments. *J. Soil Sci.*, **36**, 000-000.

Christensen B. T., (1992) – Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil Sci.,* **20**, 1-90.

Christensen B. T., (2001) – Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *Eur. J. Soil Sci., **52**, 345-353.*

Clausen L., et Fabricius I., (2001) – Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. *J. Environ. Qual.,* **30**, 858-869.

Cole J. T., Baird J. H., Basta N. T., Huhnke R. L., Storm D. E., Johnson G. V., Payton M. E., Smolen M. D., Marin D. L., Cole J. C., (1997) – Influence of buffers on pesticide and nutrient runoff from Bermuda grass turf. *J. Environ. Qual.*, **26**, 1589-1598.

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

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

Cooper J. R., Gilliam J. W., Daniels R. B., Robarge W. P., (1987) - Riparian areas as filters for agricultural sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 416-420.

Coquet Y., et Barriuso E., (2002) – Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of small agricultural catchment. *Agronomie,* **22**, 389-398.

CORPEN. (1997) - Produits phytosanitaires et dispositifs enherbés. État des connaissances et propositions de mise en ouvre. *CORPEN-Groupe* " dispositifs enherbés ". France. 7, 9 p.

Coste C. M., (1990) - Quelques aspects quantitatifs et qualitatifs de la pollution des sols agricoles et des aquifères par les produits *phytosanitaires Comunication AFES : Pollution des sols par les molécules organiques xénobiotiques*, Paris, France, 22 mai 1990.

Cox L., Walker A., Welch S. J., (1996) - Evidence for accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticides Sci*., **48**, 253-260.

Cox L., Koskinen W. C., Yen P. Y., (1998) – Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Sci., Soc., Am.,* **62**, 342-347.

Cox L., et Walker A., (1999) – Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soil. *Chemosphere,* **12**, 2707-2718.

Cramp M., Giemour J., Hatton L., Hewett, R., Nolan C., Parnell E., (1987) - Design and synthesis of N-(2,4-difluorophenyl)-2- (3-trifuoromethylphenoxy)-3-pyridinecarboxamide) (diflufenican), a novel pre- and early post-emergence herbicide for use in winter cereals. *Pestic. Sci. **18**, 15-28*.

D

Dao T. H., et Lavy T. L., (1987) – A kinetic study of adsorption and degradtion of aniline benzoic acid, phenol, and diuron in soil suspensions. *Soil Sci.,* **143**, 66-72.

Dao T. H., (1991) – Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. *J. Environ. Qual*., **20**, 203-208.

Davenport J. R., Thomas R. L., (1998) - Carbon partitioning and rhizodeposition in corn and bromegrass. *Can. J. Soil Sci*., **68**, 693-701.

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

DeBano L. F., (2000)[b] – The role of fire soil heating on water repellency in wildland environments : a review. *J. Hydrol.*, **231/232**, 195-206.

Dec J., Shuttleworth K. L., Bollag J. M., (1990) - Microbial release of 2,4-dichlophenol bound to humic acid or incorporated during humification. *J. Environ. Quality,* **19**, 546-551.

Dec J. et Bollag J. M., (1997) – Determination of covalent and non covalent binding interactions between xenobiotic chemical and soil. *Soil Sci*., **162**, 858-874.

Dec J., Haider K., Benesi A., Rangaswamy V., Schäffer A., Plücken U., Bollag J.M., (1997) - Analysis of soil-bound residues of the ^{13}C-labeled fungicide cyprodinil by NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1128-1135.

De Jonge L. W., Jacobsen O. H., Moldrup P., (1999) – Soil water repellency : Effects of water contenent, temperature, and particle size. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **63**, 437-442.

Dekker L. W., et Ritsema C. J., (2000) – Wetting patterns and moisture variability in water repellent dutch soils and critical soil water content in a dune sand. *J. Hydrol.*, **231/232**, 148-164.

Dekker L. W., Doerr S. H., Oostindie K., Ziogas A. K., Ritsema C. J., (2001) – Water repellency and critical soil water content in a dune sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **65**, 1667-1674.

Demon M., (1994) – Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. Thèse de Doctorat de l'I. N. P. L. de Nancy, France.

Desjardins T. F., Andreux F., Volkoff B., Cerri C. C., (1994) – Organic carbon and ^{13}C contents in soils and soil size-fractions, and their changes due to deforestation and pasture installation in eastern Amazon. *Geoderma*, **61**, 103-118.

Detoc S., (2001) – Contamination des eaux par les pesticides : bilan national des données 1998-1999. *Ingénieries,* - E A T, n° spécial Phytosanitaires : transferts, diagnostic et solutions correctives, 15-21 p.

Dillaha T.A., Sherrard J.H., Lee D., Shanholtz V.O., Mostaghimi S., Magette W.L., (1986) - Use of vegetative filter strips to minimize sediment and phosphorus losses. Virginia Polytechnic Institute and State University*, Virginia Water Resources Research Center Bull.*, 67 p.

Ding G., Novak J. M., Amarasiriwaderna D., Hunt P. G. Xing B., (2002) – Soil organic matter characteristics as affected by tillage management. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **66**, 421-429.

Doerr S. H., Shakesby R. A., Walsh R. P.D., (1996) – Soil hydrophobicity variations with depth and particle size fraction in burned and unburned *Eucalyptus globulus* and *Pinus pinaster* forest terrain in the Agueda Basin, Portugal. *Catena,* **27**, 25-47.

Doerr S. H., Shakesby R. A., Walsh R. P.D., (2000) – Soil watter repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth Sci.,* **51**, 33-65.

Doong R-A., Sun Y-C., Liao P-L., Peng Ch-K., Wu S-Ch., (2002) - Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan. *Chemosphere*, **48**, 237-246.

Duchaufour Ph., (1987) - Manual de edafologia. Deuxième édition en espagnol. *Masson*. Paris, France.

Dunigan E. O., et McInstosh T. H., (1971) – Atrazine-soil organic matter interactions. *Weed Sci*., **19**, 279-282.

Duvoux B., (1990) - Protection rapprochée des cours d'eau contre les effets de l'érosion des terres agricoles. , *Rapport d'étude*. Groupement d'Antony Division Qualité des Eaux. Cemagref Publications, 86 p.

Dzikiewicz M., (2000) – Activities in nonpoint pollution control in rural areas of Poland. *Ecol. Enginnering*., **14**, 429-434.

E

Edward D. R., Daniel T. C., Murdoch J. F., Moore Jr., P. A., (1996) - Quality of runoff from four Northwest Arkansas pasture fields treated with organic and inorganic fertilizer. *Trans.,* **39(5)**, 1689-1696.

Ellies A., et Hartge K. H., (1994) – Change of wetting properties of soils due to different crops and varying time. Z. Kulturtech. *Land-entwicklung*, **35**, 358-364.

Elliott E. T., (1986) – Aggregate structurale and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 627-633.

Elliott E. T., et Cambardella C. A., (1991) – Physical separation of soil organic matter. *Agric. Ecosyst. Env.*, **34**, 407-419.

Emerson W. W., et Bond R. D., (1963) – The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle. *Aust. J. Soil Res.,* **1**, 9-16.

Entry J. A., Mattson K. G., Emmigham W. H., (1993) - Influence of nitrogen on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acidmineralization in grassland soils. *Biol. Fertil. Soil*, **16**, 179-182.

Entry J., et Emmigham W., (1996) - Influence of vegetation on microbial degradation of atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in riparian soils. *Can. J. Soil Sci*., **76**, 101-106.

Entry J. A., Sojka R. E., Watwood M., Ross C., (2002) – Polycrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. *Environ. Pollut*., **120**, 191-200.

EPA, (2000) - Water Quality Conditions in the United States: A profile from the 200 National Water Quality Inventory. EPA-841-R-02-001. US Environmental

Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. Site électronique : http:///www.epa.gov/305b

EPA, (2002) - Natural Management Measures for the Control of Nonpoint Pollution from agriculture. Final draft technical guidance. US Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. Site électronique : http://www.epa.gov/owow/nps/agmm/index.html

EU-European Commission (1999) - Agriculture, environement, rural developement facts and figures, a challenge for agriculture. Luxembourg : Office for official publication of the european communities.

EU, (2003) – Sales of pesticides 1990-1998 – Herbicides. *Basse de données Eurostat*. European Commission. Site électronique : http://europe.eu.int/comm/eurostat/

F

Fawcett R. S., (1994) – The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water. *J. Soil Water Conserv*., **49**, 126-135.

Feller C., Burtin G., Gérard B., Balesdent J., (1991) - Utilisation des résines sodiques et des ultrasons dans le fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. Intérêt et limites. *Science du Sol,* **29**, 77-93.

Feller C., et Beare M. H., (1997) - Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. *Geoderma*, **79**, 69-116.

Finizio A., et Villa S., (2002) - Environmental risk assessment for pesticides A tool for decision making. *Environ. Imp. Assess. Rev*., **22**, 235-248.

Fournier J. C., Soulas G., Catroux G., (1975) – Dégradation microbienne de l'isoproturon dans des modèles de laboratoire. *Chemosphere*, **4**, 207-214.

Franco C. M. M., Tate M. E., Oades J. M., (1995) – Studies on non-wetting sands. I. The role of intrinsic particulate organic matter in the development of water reppency on non-wetting sands. *Aust. J. Soil Res.*, **33**, 253-263.

Franco C. M. M., Clarke P. J., Tate M. E., Oades J. M., (2000) – Hydrophobic properties and chemical characterization of natural water repellent materials in Australian sands. *J. Hydrol.*, **231/232**, 47-58.

G

Gaillardon P., Gaudry J.-C., Calvet R., (1983) – Effet des matières organiques ajoutées au sol sur la adsorption des herbicides. Influence de la composition des matières organiques. *Weed Res*., **23**, 333-338.

Gaillardon P., et Sabar M., (1994) - Changes in the concentration of isoproturon ant its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures. *Weed Research*, **34**, 243-251.

Gaillardon P., (1997) – Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil. *Pestic. Sci.,* **51**, 185-193.

Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., Kettrup A., (1998) – Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany). I: Equilibrium asseements, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, **32**, 1662-1672.

Garbarini D. R., et Lion L. W., (1986) – Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1263-1269.

Gardener D. S., et Branham B. E., (2001) - Effect of turfgrass cover and irrigation on soil mobility and dissipation of mefenoxam and propiconazole. *J. Environ. Qual.,* **30**, 1612-1618.

Garmouma M., Teil M. J., Blanchard M., Chevreuil M., (1998) – Spatial and temporal variations of herbicides (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France). *The Science Tot. Environ.,* **224**, 93-107.

Gauthier T. D., Seltz W. R., Grant C. L., (1987) – Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{OC} values. *Environ. Sci. Technol.*, **21** (**3**), 243-248.

Genrich D. A., et Bremmer J. M., (1974) – Isolation of soil particle-size fractions. *Soil. Sci. Amer. Proc.*, **38**, 222-225.

Gevao B., Semple K. T., Jones K. C., (2000) - Bound pesticide residues in soil: review. *Environ. Pollut.,* **108**, 3-14.

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

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

Giovannini G. S. L., et Cervelli S., (1983) – Water repellent substances and aggregate stability in hydrophobic soils. *Soil Sci.*, **135**, 110-113.

Gjessing E. T., Alberts J. J., Bruchet A., Egeberg P. K., Lydersen E., Mcgown L. B., Mobed J. J., Münster U., Pempkowiak J., Perdue M., Ratnawerra H., Rybacki D.,

Takacs M., Abbt-Braun G., (1998) Multi-method characterization of natural organic matter isolated from water: characterization of reverse osmosis-isolates from water of two semi-identical dystrophic lakes basins in Norway. *Wat. Res.,* **32**, 3108-3124.

Golchin A., Baldock J. A., Clarke P., Higashi T., Oades J. M. (1997) – The effects of vegetation and burning on the chemical composition of SOM of a volcanic ash soil as show by ^{13}C NMR spectroscopy. II. Density fractions. *Geoderma*, **76**, 175-192.

Golfinopoulos S. K., Nikolaou A. D., Kostopoulou M. N., Xilourgidis N. K., Vagi M. C., Lekkas D. T., (2003) - Organochlorine pesticide in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere,* **50**, 507-516.

Gouy V., et Gril J. J., (2003) - Diagnostic de la pollution diffuse par les produits phytosanitaires et solutions correctives. *Communication - Groupe Français des Pesticides (GFP) : Transfert des produits phytosanitaires, diagnostic de pollution et solutions correctives*. Lyon, France 15-17 mai 2001. Cemagref Editions, BP22 - 92162 Antony Cedex, France.

Gouy V., Masse J., Real B., Dubernet J.-F.Gril J. J., (2000) - Transfert des produits phytosanitaires : expérimentations en milieu naturel. *Hydrogéologie*, **1**, 57-65.

Grathwohl P., (1990) – Influence of organic matter from soils and sediments from varioous origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{OC} correlations. *Environ. Sci. Technol*., **24**, 1687-1693.

Gregorich E. G., Kachanoski R. G., Voroney E. P., (1988) - Ultrasonic dispersion of aggregates : distribution of organic matter in size fractions. *Can. J. Soil Sci.,* **68**, 395-403.

Gressel N., Inbar Y., Singer A., Chen Y., (1995) - Chemical and spectroscopic properties of leaf litter and decomposed organic matter in the Carmel range, Israel. *Soil Biol. Biochem*., **27**, 23-31.

Grover R., (1975) – Adsoption and desorption of urea herbicides on soils. *Can. J. Soil Sci.,* **55**, 127-135.

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

Guggenberger G. et Zech W., (1999) – Soil organic matter composition under primary forest, pasture, and secondary forest succession, region Huetar Norte, Costa Rica., *Forest Ecol. Manag.,* **124**, 93-104.

H

Hallet P. D., Baumgartl T., Young I. M., (2001) – Subcritical water repellency of aggregates from a range of soil management practices. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **65**, 184-190.

Hamaker, J. W. and Thompson, J. M., (1972) - Organic Chemicals in the Soil Environment. Vol. 1. C.A.J. Goring and J.W. Hamaker (ed). Marcel Dekker, NY. 49-143 p.

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

Hasset J. J., Banwart W. L., Griffin R. A., (1983) - Correlation of compound properties with sorption characterisics 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. 161-178 p.

Hatcher P. G., Schnitzer M., Dennis L. W., Maciel G. E., (1981) – Aromaticity of humic substances in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **45**, 1089-1094.

Hatcher P. G., Bortiatynsku J. M., Minard R. D., Dec J., Bollag J. M., (1993) – Use of high-resolution ^{13}C NMR to examine the enzymatic covalent binding of ^{13}C-labeled 2.4-dichlorophenol to humic substances. *Environ. Sci. Technol*., **29,** 537-545.

Haynes C., et Kirkwood R., (1992) - 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. **35**, 161-165*.

Helfand G. E., (1995) - Alternative pollution standards for regulating non-point source pollution. *J. Environ. Manag*., **45**, 231-241.

Hooda P. S., Edwards A. C., Anderson H. A., Miller A., (2000) - A review of water quality concerns in livestock farming areas. *The Sci. Total Environ*., **250**, 143-167.

Horne D. J., et McInstosh J. C., (2000) – Hydrophobic compounds in sands in New Zealand - extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *J. Hydrology*, **231-232**, 35-46.

Horts G. L., Shea P. J., Christians N., Miller D. R., Stuefer-Powell C., Starrett S. K., (1996) – Pesticide dissipation under golf course fairway conditions. *Crop. Sci.,* **36**, 362-370.

Houot, S., Barriuso, E., Bergheaud, V., (1998) - Modifications to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. *Soil Biol. Biochem*., **30**, 2147-2157.

Howe W. A., Leach D., Long J. L. A., Cranwell P., Smith C., Bharwajl L., Meharg A., Ryland G., Wright J., (1997) – Micro-organic compounds in the Humber rivers. *The Science Tot. Environ.,* **194, 195**, 357-371.

Hsu T-S., et Bartha R., (1974) - Interaction of the pesticide-derived chloroaniline residues with soil organic matter. *Soil Sci*., **116**, 444-452.

Huang Y., Stankiewicz B. A., Eglinton G., Snape C. E., Evans B., Latter P. M., Ineson P., (1998) – Monitoring biomacromolecular degradation of *Calluna vulgaris* in a 23 year field experiment using ^{13}C-NMR and pyrolysis-GC/MS. *Soil Biol. Biochem*., **30**, 1517-1528.

Huang W., et Weber W. Jr., (1998) – A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and chemical characteristics of organic domains. *J. Contam. Hydrol*., 32, 3549-3555.

Hurto K. A., et Turgeon A. J., (1979) - Influence of thatch on preemergence herbicide activity in Kentucky bluegrass (Poa pratensis) turf. *Weed Sci*., **27**, 141-146

I

Iglesias-Jiménez E., Poveda E., Sanchez-Martin J., Sanchez-Camazano M., (1997) – Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide sorption by the soil. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.,* **33**, 117-124.

Imeson A. C., Verstraten J. M., Van Mulligen E. J., Sevink J., (1992) – The effects of fire and water repellency on infiltration and runoff under Mediterranean type forest. *Catena*, **19**, 345-361.

Inbar Y., Chen Y., Hadar Y., (1989) – Solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1695-1701.

IFEN - Institut Français de l'Environnement (2002) - Chiffres - clés 2002. Site électronique : http://www.ifen.fr/

J

Janczuk B., Hajnos M., Bialopiotrowicz T. Kliszcz A., Bilinski B., (1990) – Hydrophobization of the soil by dodecylammonium hydrochloride and changes of the components of its surface free energy. *Soil Sci*., **150**, 753-762.

Jaramillo D. F., Dekker L. W., Ritsema C. J., Hendrickx J. M. H., (2000) – Ocurrence of soil water repellency in arid and humid climates. *J. Hydrol.*, **231/232**, 105-111.

Jastrow, J. D., (1996) - Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biol. Biochem*., **28**, 665-676.

Jocteur Monrozier L., Ladd J. N., Fitzpatrick R. W., Foster R. C., Raupach M., (1991) – Components and microbials biomass content of size fractions in soils of contrasting aggregation. *Geoderma*, **49**, 37-62.

Johnson A. C., Hughes C. D., Williams R. J., Chilton P. J., (1998) – Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifers. *J. Cont. Hydrol.,* **30**, 281-297.

Johnson A. C., White C., Bhardwaj C. L., (2000) – Potential for isoproturon, atrazine, and mecoprop to be degraded within a chalk aquifer system. *J. Cont. Hydrol.,* **44,** 1-18.

Jolivet C., Arrouays, D., Lévèque J., Andreux F., Chenu C., (2003) – Organic carbon dynamics in soil particle-size separates of sandy Spodosols when forest is cleared for maize crooping. *Eur. J. Soil Sci.*, **54**, 257-268.

Jouany C. et Chassin P., (1987) – Wetting properties of Fe and Ca humates. *Sci. Tot. Environ*., **62**, 267-270.

Jouany C. C., Chenu C., Chassin P., (1992) - Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angle de contact ; revue bibliographique. *Science du sol,* **30**, 33-47.

K

Kettler T. A., Doran J. W., Gilbert T. L., (2001) - Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **65**, 849-852.

Khan S. U., (1980) - Determining the role of humic substances in the fate of pesticides in the environment. *J. Environ. Sci. Health*, **15**, 1071-1090.

Khan S. U., (1982) - Bound pesticide residus in soil and plants. *Residues Rev*., **84**, 1-25.

King P. M., (1981) – Comparison of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. *Aust. J. Soil Res..,* **193**, 275-285.

Klaine S. J., Hinman M. L., Winkelmann D. A., Martin J. R., Sauser K. R., Moore L. W., (1988) - Characterization of a agricultural nonpoint pollution : nutrient loss and erosion in a West Tennessee watershed. *Environ. Tox. Chem*., **7**, 601-607.

Knight H., et Kirkwood R., (1991) - Cuticular penetration of foliar-applied Diflufenican in Galium aparine L. *Pestic. Sci.,* **33**, 305-317.

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

Kögel-Knabner I., Ziegler F., (1993) – Carbon distribution in different compartments of forest soils. *Geoderma,* **56**, 515-525.

Kögel-Knabner I., (1997) – ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma*, **80**, 243-270.

Kolpin D. W., Barbash J. E., Gilliom R. J., (1998) - Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.,* **32**, 558-566.

Kookana R. S., Aylmore L. A. G., Gerritse R. G., (1992) – Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Sci.,* **154**, 214-225.

Koskinen W. C., et Cheng H. H., (1982) – Elimination of aeorobic degradation during characterization of pesticide adsorption-desorption in soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 256-259.

Koskinen W. C. et Harpers S. S., (1990) - The retention process : Mechanisms. In : *Pesticides in the Soil Environment : Processes, Impact and Modeling*; Edited by H. H. Cheng, Madisol : Soil Science Society of America Book Series. 52-73 p.

Kristensen G. B., Sorensen S. R., Aamand J., (2001) – Mineralisation pd 2,4-D, mecoprop, isoproturon and terbutylazine in a chalk aquifer. *Pest. Manag. Sci.,* **57**, 531-536.

Krosshavn M., Southon T. E., Steinnes E., (1992) – The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical composition, determined by solid-state ^{13}C NMR. *J. Soil Sci*., **43**, 485-493.

Kubiak R., Ellssel H., Lambert M., Eichhorn K. W., (1995) – Degradation of isoproturon in soil in relation to changes of microbial biomass and activity in small-scale laboratory and outdoors studies. *Int. J. Anal. Chem.,* **59**, 123-132.

Kulikova N. A., et Perminova I. V., (2002) - Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol*., **36**, 3720-3724.

Kulshrestha, G. et Mukerjee, S. K. (1986) - The photochemical decomposition of the herbicide isoproturon. *Pesti. Sci.*, **17**, 489-494.

Kumar Y., Ghosh D., Agnihotri A. K. (1987) - Adsorption of isoproturon on homoionic clays. *J. Indian Soc., Soil* Sci., **35**, 394-399.

L

Ladd, J. N., Foster R. C., Skjemstad J. O., (1993) - Soil structure : carbon and nitrogen metabolism. *Geoderma*, **56**, 401-434.

Laird, D. A., Yen P. Y., Koskinen W. C., Steinheimer T. R., Dowdy, R. H., (1994) - Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.,* **28**, 1054-1061.

Larguier M., et Michon P., (1994) - Un aperçu sur l'évolution des produits phytosanitaires. BTI. 17-19 : 12-21.

Laroche A. M., et Gallichand J., (1995) – Analysis of pesticides residues in surface and groundwater of a small watershed. *Trans. ASAE*, **38** (**6**), 1731-1736.

Larsen L., Sorensen S. R., Aamand J., (2000) - Mecoprop, isoproturon, and atrazine in and above a sandy aquifer: vertical distribution of mineralisation potential. *Environ. Sci. Technol.,* **34**, 2426-2430.

Lecomte V., (1999) - Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts.

Lehr S., Scheunert I., Besse F., (1996)[a] - Mineralization of free and cell-wall-bound isoproturon in soil in relation to soil microbial parameters. *Soil Biol. Biochem*., **28**, 1-8.

Lehr S., Glassgen W.E., Sandermann H. Jr., Beese F., Scheunert I., (1996)[b] - Metabolism of isoproturon in soils originating from different agricultural management systems and in cultures of isolated bacteria, Intern. *J. Environ. Anal. Chem*., **65**, 231-243.

Letey J., (1969) – Measurement of contact angle, water drop penetration time, and critical surface tension. In: Debano, L. F., Letey J. (Eds), Water repellent soils. Proceedings of the Symposium on Water Repellent Soils, University of California Riverside, CA, 43-47 p.

Leonard, R. A., (1990) - Movement of pesticides into surface waters. In Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Cheng, H. H., (Ed.). Madison, WI: SSSA. 303-349 p.

Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F., Leblond C., da Silva M., Behar F., Derenne S., Largeau C., Wehrung P., Albrecht P., (1998) – A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence. *Org. Geochem.,* **28**, 411-415.

Lickfeldt D. W., et Branham B. E., (1995) – Sorption of nonionic organic compounds by Kentucky bluegrass leaves and thatch. *J. Environ. Qual.*, **24**, 980-985.

Lim T. T., Edwards D. R., Workman S. R., Larson B. T., Dunn L., (1998) - Vegetated filter strip removal of cattle manure constituents in runoff. *Trans. of ASAE,* **41**, 1375-1381.

Lin C. Y., Chou W. C., Lin W. T., (2002) - Modeling the width and placement of riparian vegetated buffer strips: a case study on the Chi-Jia-Wang Stream, Taiwan. *J. Environ. Manag.*, **66**, 269-280.

Loiseau L., Barriuso E., Zegouagh Y., Largeau C., Mariotti A., (2000). Release of the atrazine non-extractables (bound) residues of two soils using degradatives techniques. *Agronomie*, **20**, 513-524.

Loiseau L., (2001) – Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes impliqués, caractérisation et bio-disponibilités des résidus liés (ou non-extractibles) de l'atrazine. Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6, France.

Loizeau, J. L., Arbouille D., Santiago S., Vernet J. P., (1994) - Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyzer for use with sediments. *Sedimentology*, **41**, 353-361.

Lopez-Flores R., Quintana X. D., Salvado V., Hidalgo M., Sala L. Moreno-Amich R., (2003) – Comparison of nutrient and contaminant fluxes in two areas with different hydrological regimes (Emporda Wetlands NE Spain). *Water Res.*, **37**, 3034-3046.

Louchart X., Voltz M., Andrieux P., Moussa R., (1998) - Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *J. Env. Qual.*, **30**, 982-991.

Louchart X., (1999) - Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole - Etude expérimentale et élements de modélisation. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier.

Louchart X., Voltz M., Andrieux V., Moussa R., (2001) - Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *J. Environ. Qual.,* **30**, 982-991.

Lowrance R., Vellidis G., Hubbard R. K., (1995) - Denitrification in a restorated riparian forest wetland. *J. Environ. Qual.,* **24**, 808-815.

Lowrance R., Vellidis G., Wauchope R. D., Gay P., Bosch D. D., (1997) - Herbicide transport in a managed riparian forest buffer system. *Trans. ASAE,* **40**, 1047-1057.

Lundbergh I., Kreuger., Jonhson A., (1994) - Pesticides in surface waters. A review of pesticide residues in surface waters Northern Europe and problems related to pesticide contamination. Council of Europe Report.

Luthy R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J., Westall, J. C., (1997) -

Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3341-3347.

Lynch J. M., Whipps J. M., (1990) - Substrate flow in the rhizosphere. *Plant Soil*, **129**, 1-10.

M

MacGhie D. A., et Posner A. M., (1980) – Water repellence of a heavy textured western Australian surface soil. *Aust. J. Soil Res.,* **18**, 309-323.

MacGhie D. A., et Posner A. M., (1981) – The effect of plant top material on the water repellence of fired sands and water repellent soils. *Aust. J. Agric. Res.,* **32**, 600-620.

Madrigal I., (1999) - Mécanismes de stockage et d'épuration des pesticides par différentes zones tampons : caractérisation de la rétention et dégradation. DEA Science et technique du déchet. INSA-Lyon.

Madrigal I., Benoit P., Barriuso E., Réal B., Dutertre A., Moquet M., (2001) - Potentialités de stockage et d'épuration des pesticides par des dispositifs enherbés et boisés : cas de de l'isoproturon. *Communication - Groupe Français des Pesticides (GFP) : Produits phytosanitaires - Analyse, résidus, métabolites, écoxitologie, modes d'action, transfert…* Reims, France 29-31 mai 2000. Presses Universitaires de Reims. ISBN 2-904835-79-2.

Madsen L., Lindhardt B., Rosenberg, P., Clausen L., Fabricius I., (2000) – Pesticides sorption by low organic sediments : a screening for seven herbicides. *J. Environ. Qual.,* **29**, 1488-1500.

Magette W. L., Brinsfield R. B., Palmer R. E., Wood J. D., (1989) - Nutrient and sediment removal by vegetated filter strips. *Trans. ASAE*, **32**, 663-667.

Magid J., Gorissen A., Giller KE, (1996) - In search of the elusive "active" fraction of soil organic matter : three size-density fractionation for in situ measurements of rape straw decomposition - an alternative to the litterbag approach?. *Soil Biol. Biochem.,* **29**, 1125-1133.

Mann C. K., (1985) – A regional comparison of carbon in cultivated and uncultivated Alfisols and Mollisols in the central United States. *Geoderma*, **36**, 241-253.

Mansour, M., Schramm, K. W., Kettrup, A. (1999) - Determination of transformation products of agrochemicals in water and soil. *Human and Environmental Exposure to Xenobiotics. 395-403*.

Martinez-Inigo M. J., et Almendros G., (1992) – Pesticide sorption on soil treated with evergreen oak biomass et different humification stages. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.,* **23**, 1717-1729.

Ma'shum M., Tate M. E., Jones G. P., Oades J. M., (1988) – Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soil. *J. Soil Sci.,* **39**, 99-110.

Mathers N. J., Xu Z., Blumfield T. J. Berners-Price S. J., Saffigna P. G., (2003) – Composition and quality of harvest residues and soil organic matter under windrow residue management in young hoop pine plantations as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *For. Ecol. Manage*., **175**, 467-488.

Mathieu C., et Pieltain F., (1998) – Analyse physique des sols. *Lavoisier.* Paris, France.

McKissock I., Walker E. L., Gilkes R. J. Carter D. J., (2000) – The influence of clay type on reduction of water repellency by applied clays: a review of some West Australian work. *J. Hydrol.*, **231/232**, 323-332.

Mendez A., Dikkaha T. A., Mostaghimi S., (1999) - Sediment and nitrogen transport in grass filter strips. *J. Ame. Water Res. Asso.,* **35**, 867-875.

Mendham D. S., Mathers N. J., O'Connell A. M., Grove T. S., Saffigna P. G., (2002) – Impact of land-use on soil organic matter quality in south-western Australia-characterization with ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.,* **34**, 1669-1673.

Merckx R., Den Hartog, Van Veen J., (1985) - Turnover of root-derived material and related biomass formation in soils of different texture. *Soil Biol. Biochem*., **17**, 565-569.

Mersie W., et Seybold C. A (1996) – Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine on levy wttland soil. *J. Agric. Food Chem*., **44**, 1925-1929.

Mersie W., Seybold C. A., Mc Namee C., Huang, J., (1999)[a] - Effectiveness of switch grass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *J. Env. Qual*., **28,** 816-821.

Mersie W., Seybold C. A., Tsegaye T. (1999)[b] - Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (Panicum virgatum) roots. *Eur. J. Soil Sci*., **50**, 343-349.

Mersie W., Seybold C. A., McNamme C., Lawson M. A., (2003) - Abating endosulfan from runoff using vegetative filter strips : the importance of plan species and flow rate. *Agric. Ecosys. Environ.,* **2054**, 1-9.

Mickelson S. K., et Baker J. L., (1993) - Buffer strips for controlling herbicide runoff losses. Presentation at the 1993 International Summer Meeting A.S.A.E. – Canadian Society of Agricultural Engineers (CSAE), paper n° 93-2084, 18 p.

Mingelgrin U., et Gerstl Z., (1983) - Reevaluation of partitionong as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual*., **12**, 1-9.

Mitra S., Bhowmik P. C., Xing B., (2003) – Effect of soil physical and chemical properties on the sorption-desorption hysteresis of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole. *Weed Biol. Manag*., **3,** 128-136.

Misra A. K., Baker J. L., Mickelson S. K., (1994) - Effectiveness of vegetative buffer strips in reducing herbicide transport with surface runoff under simulated rainfall. Presentation at the 1994 International Summer Meeting A.S.A.E., paper n° 92-2146, 21 pp.

Moreale A., et Van Bladel R., (1976) – Influence of soil properties on adsorption of pesticide-derived aniline and p-chloroaniline. *J. Soil Sci.,* **27**, 48-57.

Moreale A., Gallez A., Van Bladel R., (1977) - Influence de la matière organique et la teneur en eau du sol sur les phénomènes de sorption de l'aniline. *Weed Research*, **17**, 349-356.

Moreale A., et Van Bladel R., (1979) – Soil interactions of herbicide-derived aniline residues : a thermodynamic aproach. *Soil Sci.,* **127**, 1-8.

Moreby S. J., Aebischer N. J., Southway S. E., Sotherton N. W., (1994) - A comparaison of the flora and arthropod fauna of organically and conventionally grown winter wheat in southern England. *Ann. Appl. Biol*., **125**, 13-27.

Mudd P. J., Hance R. J., Wright S. J. L., (1983) - The persistence and metabolism of isoproturon in soil, *Weed Res*., **23**, 239-246.

Murphy E. M., Zachara, J. M., Smith, S. C., Phillips, J. L., (1992) - The Sorption of Humic Acids to Mineral Surfaces and Their Role in Contaminant Binding. *Sci. Total Environ*., **118**, 413-423.

Murphy E. M., et Zachara, J. M., (1995) - The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, **67**, 103-124.

N

Nam K. et Alexander M., (1998) – Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability : Test with models solids. *Environ. Sci. Technol*., **32,** 71-74.

Nelson P. N., Baldock J. A., Clarke P., Oades J. M., Churchman G. J., (1999) – Dispersed clay and organic matter in soil, their nature and associations. *Aust. J. Soil Res*., **37**, 289-315.

Neumann M., Schulz R., Schäfer, Müller W., Mannheller W., Liess M., (2002) – The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Res.,* **36**, 835-842.

Nicholls P. H., Evans A. A., Bromilow R. H., Howse K. R., Harris G. L., Rose S. C., Pepper P. J., Mason D. S., (1993) - Persistence and leaching of isoproturon and mecoporop in the Brimstone farm plots. Brighton Crop Protection Conf. - Weeds, Brighton, England 22-25 Nov. 1993. BCPC Publ. Farnham.

Nemeth-Konda L., Füleky G., Morovjan Gy., Cookan P., (2002) – Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere,* **48**, 542-552.

Nkedi-Kizza P., Rao P. S. C., Johnson J. W., (1983) - Adsorption of diuron and 2,4,5-T on soil particle-size separates. in soil their nature and associations. *J. Environ. Qual.,* **12**, 195-197.

O

Oades J. M., Vassallo A. M., Waters A. G., Wilson M. A., (1987) – Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a red-brown earth by solid-state ^{13}Cc NMR. *Aust. J. Soil Res.,* **25**, 71-82.

Oades J. M., et Waters A., (1991) – Aggregate hierarchy in soils. *Aust. J. Soil Res*., **29**, 815-28.

Oades, J.M. (1993) - The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma*. **56**, 377-400.

Oliveira R. S., Koskinen W. C., Ferreira F. A., (2001) – Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research,* **41**, 97-110.

Ongley E. D., (1996) - Control of water pollution from agriculture. FAO-Irrigation and drainage paper 55. Rome, italy.

Oros D. R., Jarman W. M., Lowe T., David N., Lowe S., Davis J. A., (2003) – Surveillance for previously unmonitored organic contaminants in the San Francisco Estuary. *Marine Poll. Bull.,* **Sous presse**.

P

Pantani O. L., Dousset S., Schiavon, M., Fusi, P., (1997) - Adsorption of isoproturon on homoionic clays. *Chemosphere*, **35**, 2619-2626.

Parsons J. E., Daniels R. B., Gilliam J. W., Dillaha T.A., (1991) - The effect of vegetation filter strips on sediment and nutriment removal from agricultural runoff. *Proc. Environ. Sound Agric. Conf.*, 324-332.

Patty L, Real B. et Masson E., (1995)[a] - Limitation du transfert de l'atrazine et du lindane par ruissellement. Efficacité des. ANNP-Seizieme Conférence du Columa-Journes Internationales sur la lutte contre les Mauvais Herbes Reims. 6-8, Déc. 1995.

Patty L., Gril J. J., Réal B., Guyot C., (1995)[b] - Grassed buffer strips to reduce herbicide concentration in runoff. Preliminary study in Western France. *Symp. University of Warwick, Coventry, BCPC Monograph. 62*: Pesticide movement to water, 397-406.

Patty L., Réal B., Gril J., (1997) - The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pestic. Sci. **49**, 243-251.*

Patty L., (1997) - Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph-Fourier Grenoble.

Paya-Péréz A. B., et Pelusio F., (1992) - Sorption of 3,4,5-trichloroaniline in a soil profile. *The Sci. of the Total Environ.*, **123/124**, 519-529.

Pedersen H. J., Kusdsk P., Helweg A., (1995) - Adsorption and ED_{50} values of five soil-applied herbicides. *Pestic. Sci.*, **44**, 131-136.

Pennell K. D., et Rao P. S. C., (1992) – Comment on « The surface area of soil organic matter ». *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 402-404.

Perrin-Ganier C., Schiavon M., (1995) - Dégradation de l'isoproturon et disponibilité de ses résidus dans le sol. *Weed Research*, **35**, 257-263.

Perrin-Ganier C., Schiavon F., Morel J.-L., Schiavon M., (2001) – Effect of sludge-amendment of nutrient addition on the biodegradation of the herbicide isoproturon in soil. *Chemosphere,* **44**, 887-892.

Piccolo A., Conte, P., Scheunert, I., Paci, M., (1998) - Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *J. Environ. Qual*., **27**, 1324-1333.

Piccolo A., et Mbagwu J. S. C., (1999) - Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability. *Soil. Sci. Soc. Am. J*., **59**, 1587-1594.

Pieuchot M., Perrin-Ganier C., Portal J.-M., Schiavon M., (1996) – Study on the mineralisation and degradation of isoproturon in three soils. *Chemosphere*, **33**, 467-478.

Pignatello J., et Xing B., (1996) – Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.,* **30**, 1-11.

Preston C. M., Shipitalo S.-E., Dudley R. L., Fyfe C. A., Mathur S. P., Levesque M., (1987) – Comparison of ^{13}C CPMAS NMR and chemical techniques for measuring the degree of decomposition in virgin and cultivated peat profiles. *Can. J. Soil Sci*., **67**, 187-198.

Preston C. M., Newman R. H., Rother P., (1994) - Using ^{13}C CPMAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil. *Soil Sci*., **157**, 26-35.

Preston C. M., (1996) - Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci*., **161**, 144-166.

Preston C. M., Trofymow J. A., Niu J., Fyfe C. A., (1998) – CPMAS ^{13}C NMR spectroscopy and chemical analysis of coarse woody debris in coastal forests of Vancouver Island. *For. Ecol. Manage*., **111**, 51-68.

Providenti M. A., Lee H., Trevors J. T., (1993) - Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. *J. Industrial Microbiol.,* **12**, 379-395.

Puget P., Chenu C., Balesdent J., (1995) – Total ad young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. *Eur. J. Soil Sci*., **46**, 449-459.

Q

Quideau S. A., Anderson M. A., Graham R. C., Chadwick O. A., Trumbore S. E., (2000) – Soil Organic matter processes: characterization by ^{13}C NMR and ^{14}C measurements. *For. Ecol. Manage*., **138**, 19-27.

R

Rae J. E., Parker A., Peters A. J., (1998) - Pesticide sorption onto aquifer sediments. J. *Geochem. Exploration*, **64**, 263-276.

Réal B., Patty L., Masson E., (1997) - Bandes enherbées : Un frein au ruissellement des produits phytosanitaires. *Perspectives Agricoles*, **221**, 40-43.

Réal B., (1998) – Etude de l'efficacité des dispositifs enherbés. ITCF-Agence de l'EAU. Campagnes 1993-94, 1994-95, 1995-96. Septembre 1998.

Remde A. et Traunspurger W., (1994) - A method to assess the toxicity of pollutants on anaerobic microbial degradation activity in sediments. *Environ. Toxicol. Water Quality*, **9**, 293-298.

Remme L., (1992) – Incidence des episodes pluvieux sur la qualité des ressources et l'alimentation en eau. *Water Supply*., **10**, 187-196.

Ritsema C. J., Dekker L. W., Heijs A. W. J., (1997) – Three-dimensional fingered flow patterns in a water repellent sandy field soil. *Soil Sci*., **162**, 79-90.

Roberts M., et Chenu C., (1992) - Interactions between microorganisms and soil minerals. *In* Stotzky et Bollag J. M., (ed.) *Soil biochemistry*. Marcel Dekker, New York. 307-404.

Rodionov A., Amelung W., Urusevskaja I., Zech W., (2000) - Carbon and nitrogen in the enriched labile fraction along climosequence of zonal steppe soil in Russia. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **64**, 1467-1473.

Roscoe R., Buurman P., Velthorst E., J., (2000) - Disruption of soil aggregates by varied amounts of ultrasonic energy in fractionation of organic matter of a clay Latosol : carbon, nitrogen and $\delta^{13}C$ distribution in particle-size fractions. *Eur. J. Soil Sci*., **51**, 445-454.

Rouchard J., Gustin F., Van Himme M., Bulcke R., Beniot F., Maddens K., (1991) - Metabolisme of the herbicide diflufenican in the soil of field wheat crops. Bandes enherbées. Un frein au ruissellement des produits phytosanitaires. *J. Agric. Food Chem.***39***, 968-976*.

Rouchard J., Neus O., Bulcke R., Cools K., Eelen H., Dekkers T., (2000) – Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.,* **30**, 60-65.

Rouxhet P. G., Robin P., Nicaise G., (1980) - Characterization of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. *In* Durand B., (ed.) *Kerogen*. Technip, Paris. 163-190.

Rumpel C., Janik L. J., Skjemstad J. O., Kögel-Knabner I., (2001) – Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares. *Org. Geochemistry*, **32**, 831-839.

Rutherford D. W., Chiou C. T., Kile D. E., (1992) – Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **26 (2)**, 336-340.

S

Sabljic A., (1989) - Quantitative modeling of soil sorption for xenobiotic chemicals. *Env., Health Persp.,* **83**, 179-190.

Salloum M. J., Dudas M. J., McGill W. B., (2001)[a] - Variation of a 1-naphthol sorption with organic matter fractionation : the role of physical conformation. *Org. Geoch.*, **32**, 709-719.

Salloum M. J., Dudas M. J., McGill W. B., (2001)[b] - Sorption of 1-naphthol to soil and geologic samples with varying diagenetic properties. *Chemosphere*. **44**, 779-787.

Sanchez M. M. J., et Sanchez C. M., (1988) - Influence of organic matter and clay fraction in pesticide adsorption by soil. Importance of pesticide structure. *methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil*, INRA-Versailles, 15-23 p.

Scheunert I., et Mansour M., (1992) - Binding of organic polluants to soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**, 189-199.

Scheunert I., (1992)[a] - Transformation and Degradation of Pesticides in Soil. *Terrestrial Behavior Pest.,* **8**, 23-75.

Scheunert I., (1992)[b] - Physical and Physico-Chemical Processes Governing the Residue Behaviour of Pesticides in Terrestrial Ecosystems. *Terrestrial Behavior Pest.,* **8**, 1-22.

Scheunert I., et Reuter S., (2000) - Formation and release of residues of the ^{14}C-labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in modelpolymers and soil. *Environ. Pollutio,* **108**, 61-68.

Schiavon M., Jacquin F., Goussault C., (1977) - Blocage de molécules S-triaziniques par la matière organique. IAEA-SM-211, 327-332.

Schiavon M., et Soulas G., (1983) – Etude de la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation. Ministère de l'Environnement, Convention n° 81398.

Schiavon M., (1988) - Studies of the movement and the formation of bound residus of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine in soil using 14C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safety*. **15**, 55-61.

Schiavon M., Barriuso E., Portal J. M., Andreux F., Bastide J., Coste C., Millet A., (1990) – Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à létat trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au ^{14}C. *Rapport SRETIE/MERE* N° 7219, 75 p.

Schiavon M., Perrin-Ganier C., Portal J.M., (1995) - La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomie*, **15**, 157-170.

Schlatman M. A., et Morgan J. J., (1993) – Binding of a flourescent hydrophobic organic probe by dissolved humic substances and organically-coated aluminum oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **27 (12)**, 2523-2532.

Schmidt M. W. I., Rumpel C., Kögel-Knabner I., (1999)[a] - Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soil. *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 87-94.

Schmidt M. W. I., Rumpel C., Kögel-Knabner I., (1999)[b] - Particle size fractionation of soil containing coal and combusted particles. *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 515-522.

Schmidt M. W. I., Kögel-Knabner I., (2002) - Organic matter in particle-size fractions from A and B horizons of a Haplic Alisol. *Eur. J. Soil Sci.*, **53**, 383-391.

Schnitzer M., (1988) – Soil organic matter – The next 75 years. *Soil Sci.,* **151**, 41-58.

Schultz R. C., Colleti J. P., Isenhart T. M., Simpkins W. W., Mize C. W., Thompson M. L., (1995) - Design and placement of a multispecies riparian biffer strip system. *Agroforestry Systems*, **29**, 201-226.

Schultz R. C., (2001)[a] – Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event. *Water Res.*, **35**, 1869-1876.

Schultz R. C., (2001) [b] – Comparison of spraydrift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa. *Chemosphere*, **45**, 543-551.

Scialabba N., (1999) - Understanding the ecological impact of tideland reclamation: a step towards Integrated Coastal Resources Management. *Communication - International Symposium on Environment-Friendly Restoration of Coastal Reclaimed Tidelands.* Séoul, République de Korea, 13-14 septembre 1999. Editions FAO. Site électronique : http://www.fao.org/

Scott D.F., (2000) – Soil wettability in forested catchments in South Africa ; as measured by different methods and as affected by vegetation cover and soil characteristics. *J. Hydrol.*, **231/232**, 87-104.

Semple K. T., Morriss W. J., Paton G. I. (2003) – Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci*., **54**, 809-818.

Senesi N., et Testini (1982) – Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acides. *Geoderma*, **28**, 129-146.

Senesi N., (1992) - Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ*., **123**, 63-76.

Senesi N., et Mano T. M., (1995) – The role of abiotic interactions with humic substances on the environmental impact of organic polluants. *In* : Huang P. M., Berthelin J., Bollang J.-M., McGill W. B., Page A. L., (Eds), *Environmental Impacts of soil components interaction, natural and anthropogenic organics*. CRC Lewis Publishers, Bioca Raton. 311-335 p.

Seybold C., McSweeney K., Lowery B., (1994) - Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual*., **23**, 1291-1297.

Seybold C. A., Mersie W., McNamee C., (2001) - Anaerobic degradation of atrazine and metolachlor and and metabolite formation in wetland soil and water microcosms. *J. Environ. Qual.*, **30**, 1271-1277.

Shang C., et Tiessen H., (1997) - Organic matter lability in a tropical Oxisol : Evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density and magnetic fractionations. *Soil Sci.,* **162,** 795-807.

Shang C., et Tiessen H., (2000) - Carbon turnover and carbon-13 natural abundance in organo-mineral fractions of a tropical dry forest soil under cultivation. *Soil Sci. Am. J.,* **64,** 2149-2155.

Sharma S. D., Kirkwood R. C., Whateley T. L., (1996) - Effect of non-ionic noylphenol surfactants on surface physicochemical properties, uptake and distribution of asulam and diflufenican. *Weed Research*, **36**, 227-239.

Shepherd T. G., Saggar S., Newman R. H., Ross C. W., Dando J. L., (2001) Tillage-induced changes to soil organic carbon fractions in New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.,* **39**, 465-486.

Singh R. P., et Chiba M., (1985) - Solubility of benomyl in water at different pHs and its conversion to methyl 2-benzimidazolecarbamate, 3-butyl-2,4-dioxo[1,2-a]-s-triazino-benzimidazole and 1-(2-benzimidazolyl)-3-n-butylurea. *J. Agric. Food. Chem*., **33**, 63-67.

Six J., Paustian K., Elliot E. T., Combrink C., (2000) – Soil structural and organic matter : I. Distribution of aggregate size classes and aggregate-associated carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 681-689.

Skjemstad J. O., Clarke P., Golchin A., Oades J. M., (1997) – Characterization of soil organic matter by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. In: Cadisch G., Giller K. E., (Eds.) Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition. CAB International, Wallingrord. 253-272 p.

Sohi S. P., Mathieu N., Arah J. R. M., Powlson D. S., Madari B., Gaunt J. L., (2001) – A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **65**, 1121-1128.

Solomon D., Fritzsche F., Tekalign M., Lehmann J., Zech W., (2002) – Soil organic matter composition in the subhumid Ethiopian highlands as influenced by deforestation and agricultural management. *Soil Sci. Am. J.,* **66**, 68-82.

Sorensen S. R., Bending G. D., Jacobsen C. S., Walker A., Aamand J., (2003) – Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicide in and below agricultural fields. *FEMS Microbiology Ecol.,* **Sous presse.**

Souiller C., Coquet Y., Pot V., Benoit P., Réal B., Margoum C., Laillet B., Labat C., Vachier P., Dutertre A., (2002) - 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. Parie 1). *Étude et Gestion des Sols*, **9**, **4**, 269-285.

Spaccini R., Piccolo A., Haberhauer G., Gerzabek M. H., (2000) – Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soil as revealed by ^{13}C distribution and CPMAS-NMR spectra. *Eur. J. Soil Sci*., **51**, 583-594.

Spark K. M., et Swift R. S., (2002) – Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ*., **298**, 147-161.

Sparling, G.P., Shepherd, T.G., Kettles, H.A., (1992) - Changes in soil organic-c, microbial-c and aggregate stability under continuous maize and cereal cropping, and after restoration to pasture in soils from the manawatu region, new-zealand. *Soil Till. Res.,* **24**, 225-241.

Sposito G., (1984) - *The surface chemistry of soils*. New York : Oxford University Press, ISBN: 0-19-503421-X. 234 p.

Spurlock F. C., Biggar, J. W., (1994) - Thermodynamics of organic chemical partition in soils : 1. Development of a general partition model and application to linear isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 989-995.

Spurlock F.C., (1995) - Estimation of humic-based sorption enthalpies from nonlinear isotherm temperature dependence: theoretical development and application to substituted phenylureas. *J. Environ. Qual.*, **24**, 42-49.

SRPV - Bibliothèque en ligne du Service de la Protection des Végétaux (2003) - Surveillance et contrôle des produits phytosanitaires. Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt. Ministère de l'Agriculture de l'Alimentation et de la Pêche. Site électronique http://www.srpv-centre.com/Biblio/FO/frame_bas.asp?id_

Steinberg S. M., Pignatello J. J., Sawhney B. L., (1987) - Persistence of 1,2-dibromoethane in soil : entrapment in intraparticle micropores. *Environ. Sci. Technol.,* **21**, 1201-1208.

Stevenson F. J., (1972) - Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.*, **4**, 333-343.

Stevenson F. J., (1982) - Organic matter reactions involving pesticides in soil. In : Humus chemestry, John Wiley & Sons, New York, 443 p.

Stoate C., Boatman N. D., Borralho R. J., Rio Carvalho C., de Snoo G. R., Eden P., (2001) - Ecological impacts of arable intesification in Europe. *J. Environ. Manag.*, **63**, 337-365.

Stolpe N. B., McCallister D. L., Shea P. J., Lewis D. T., Dam R., (1993) – Mobility of aniline, benzoic, acid, and toluene in four soils. *Environ. Pollut.,* **81**, 287-295.

Sorensen S. R., et Aamand J., (2003) – Rapid mineralisation of the herbicide isoproturon in soil from previously treated Danish agricultural field. *Pest. Manag. Sci.,* **Sous presse.**

Sorensen S. R., Bending G. D., Jacobsen C. S., Walker A., Aamand J., (2003) – Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microb., Ecology,* **1524**, 1-11.

T

Tell J. G., et Uchrin C. G., (1991) – relative contributions of soil humic acids and humin to the adsorption onto an aquifer solid. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **47,** 547-554.

Thorn K. A., Pettigrew P. J., Goldenberg, W. S., (1996) – Covalent binding of aniline to humic substances .2. N-15 NMR studies of nucleophilic addition reactions. *Environ. Sci. Techno.,* **30**, 2764-2775.

Teramura A. H., (1980) – Relationship between stand and water repellency of chaparral soil. *Bulletin of the Torrey Botanical Club 107* ,**1**, 42-46.

Tiessen H., Stewart J. W. B., (1983) – Particle –size fractions and their use in studies of soil organic matter : II. Cultivated effects on organic matter composition in size. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 509-514.

Tiessen H., Salcedo I. H. Sampaio E. V. S. B., (1992) – Nutrient and soil organic matter dynamics under shifting cultivation in semiarid northeastern Brazil. *Agric. Ecosyst. Environ*., **38**, 139-151.

Tisdall J. M., et Oades J. M., (1982) – Organic matter and water-stable aggregates in soil. *J. Soil Sci.*, **33**, 141-163.

Tixier C., Sancelme M., Aït-Aïssa S., Widehem P., Bonnemoy F., Cuer A., Truffaut N., Veschambre H., (2002) – Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthobacter* sp. N2 : structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, **46**, 519-526.

Tomlin C., (1994) - A world compendium : The Pesticide Manual (A world comdendium), 10th ed. ; Crop Protection Publications.

Trumbore S. E., (1993) – Comparison of carbon dynamics in tropical and tempered soils using radiocarbon measurements. *Global Biogeochem*., **7**, 275-290.

Tschapek M. G., Pozzo Ardizi, De Busseti S. G., (1973) – Wettability of humic acid and its salts. Z. Pflanzen. Bodenk, **1**, 16-31.

Turchenek, L. W., et Oades J. M., (1979) - Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma*, **21**, 311-343.

U

UIPP-Union des Industries de la Protection des Plantes (1999) - Annual report. Paris, France.

Ussiri D. A. N., et Johnson C. E., (2003) – Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ^{13}C NMR spectroscopy and chemical methods. *Geoderma*, **111**, 123-149.

V

Valat B., Jouany C., Rivière L., (1991) - Characterization of the wetting properties of air-dried peats and composts. *Soil Sci.,* **152**, 100-107.

Van Dijk P. M., Kwaad F. J. M., Klapwijk M., (1996) - retention of water and sediment by grass strips. *Hydrol. Proc*., **10**, 1069-1080.

Vellidis G., Lowrance R., Gay P., Wauchope R. D., (2002) - Herbicide transport in restored riparian forest buffer system. *Trans. ASAE,* **45**, 89-97.

Vidon Ph., (1998) - 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. INA P-G, Paris VI et ENS.

Voltz M., Lenmartz B., Andrieux P., Louchart X., Roger L., Luttringer M. (1997) - Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen : analyse expérimentale et implications pour la modélisation. *Actes du Séminaire national Hydrosystèmes - Groupe Français des Pesticides (GFP)*. Nancy les 22-23 Mai 1996. Cemagref Editions, BP22 - 92162 Antony Cedex, France.

Vought L. B. M., Dahl J., Pedersen C. L., Lacoursiere J. O., (1994) - Nutrient retention in riparian ecotones. *Ambio,* **23 (6)**, 342-348.

W

Walker A., Jurado-Exposito M., (1998) – Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil: solutions ratios. *Weed Research,* **38**, 229-238.

Walker A., Turner, I. J., Cullington J. E., Welch S. J., (1999) - Aspects of the adsorption and degradation of isoproturon in a heavy clay soil. *Soil Use and Management*., **15**, 9-13.

Wallis M. G., et Horne D. J., (1992) – Soil water repellency. p. 91-146 *In* B. A., Stewart (ed.) Advances in soil science. Vol. 20. Springer-Verlang, New York.

Watanabe H., Grismer M. E., (2001) - Diazinon transport through inter-row vegetative filter strips: micro-ecosystem modeling. *J. Hydrol*., **247**, 183-199.

Wauchope, R. D., (1987) - Tilted-bed simulation of erosion and chemical runoff from agricultural fields: I. Runoff of sediment and sediment-associated copper and zinc. *J. Environ. Qual*., **16**, 206-211.

Weber E. J., Colon D., Baughman G. L., (2001) - Sediment-associated reactions of aromatics amines. 1. Elucidation of sorption mechanisms. *Environ. Sci. Technol.,* **35**, 2470-2475.

Webster E. P., et Shaw D.R., (1996) - Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). *Weed Sci.*, **44**, 662-671.

Webster E. A., Chudek, J. A., Hopkins D. W., (2000) – Carbon transformation during decomposition of different components of plant leaves in soil. *Soil Biol. Biochem.*, **32**, 301-314.

Webster E. A., Hopkins D. W., Chudek, J. A., Haslamn S. F. I., Simek M., Picek T., (2001) – The relationship between microbial carbon and the resource quality of soil carbon. *J. Environ. Qual.*, **30**, 147-150.

Wershaw R. L., (1986) - A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Environ. Hydrol.*, **1**, 29-45.

Wershaw R. L., Leenheer J. A., Kennedy K. R., Noyes T. I., (1996) – Use of ^{13}C NMR and FTIR for eludidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting I. early stage leaf degradation. *Soil Sci.,* **161**, 667-679.

Westerhof R., Buurman P., Grethuysen C. V., Ayarza M., Vilela L., Zech W., (1999) - Aggregation studied by laser diffraction in relation to plowing and liming in the Cerrado region in Brazil. *Geroderma*, **90**, 277-290.

Whitehead D., Buchan H., Hartley R., (1979) - Composition and decomposition of roots of ryegrass and red clover. *Soil Biol. Biochem.*, **11**, 619-628.

Winkler A., Haumaier L., Zech W., (2001) – Variation in hopanoid composition and abundance in forest soils during litter decomposition and humification. *Org. Geochem.*, **32**, 1375-1385.

Worrall F., Parker A., Rae J., E., Johnson A. C., (1996) – Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Eur. J. Soil Sci.*, **47**, 265-272.

Worrall F., Parker A., Rae J., E., Johnson A. C., (1997) – A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. Chemosphere, **34**, 71-86.

X

Xing B. S., (1997) - The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, **3**, 633-642.

Xing B. S., McGill W. B., Dudas M. J., Maham Y., Hepler L., (1994) - Sorption of phenol by selected biopolymers - isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 466-473.

Y

Young R. A., Huntrod S. T., Anderson W., (1980) - Effectiveness of vegetated buffer strips in controlling pollution from feedlot runoff. *J. Environ. Qual.*, **9**, 783-487.

Z

Zaccheo P., Cabassi G., Ricca G., Crippa L., (2002) – Decomposition of organic residues in soil : experimental technique and spectroscopic approach. *Org. Geochemistry*, **33**, 327-345.

Zech W., Ziegler F., Kögel-Knabner I., Haumaier L., (1992) – Humic substances distribution and transformation in forest soil. *Sci. Total Environ*., **117-118**, 155-174**.**

Zech W., Senesi N., Guggenberger G., Kaiser K., Lehmann J., Miano T. M., Miltner A., Schroth G., (1997) – Factor controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma*., **79**, 117-161.

Zhou J. L., Rowland S., Mantoura R. F. C., (1995) - Partition of synthetic pyrrethroid insecticides between dissolved and particulate phases. *Water Res.,* **29**, 1023-1031.

Ziegler F., et Zech W., (1989) – Distribution pattern of total lipids and lipids fractions in forest humus. Z. Pflanzenernähr. *Bodenk*, **152**, 287-290.

Lista de figuras

Lista des Figuras

Primera parte

Figura I.1 Ejemplos de las zonas amortiguadoras utilizadas a nivel la cuenca hidrológica para el control y la disminución de la contaminación de agua superficiales por contaminantes de origen agrícola 4
Figura I.2 Mécanismos de acción de un dispositivo con hierbas: caso de los productos fitosanitarios 5
Figura I.3 Estructura y organización de los primeros cinco centímetros de un suelo con hierbas (A) y de un suelo de cultivo (B). El sistema de raíces desarrollado y la vida microbiana aumentan la microporosidad del suelo con hierbas en comparación con el suelo de cultivo 7

Figura 1.1 Ejemplos de enlaces químicos (a) enlaces de hidrógeno, (b) enlaces covalentes y (c) transferencia de cargas 17
Figura 1.2 Dispositivos experimentales instalados en el sitio de ARVALIS de La Jaillière. (a) Barreras de hierba en la parte inferior de las parcelas de cultivo. (b) Zonas arboladas: bosque localizado en el sitio constituidos de arbustos y arboles 20
Figura 1.3 Perfiles de los suelos levantados. (a) barrera de hierba y (b) zona arbolada 21
Figura 1.4 Representación esquemática de la localización del muestreo de suelos 21
Figura 1.5 Evolución del contenido de carbono y del valor de la relación C/N en función de la profundidad. 23
Figura 1.6 Formula química de la isopropilanilina 26
Figura 1.7 Cinéticas de sorción del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB) 30
Figura 1.8 Isotermas de sorción del isoproturon (IPU) y de la isopropilanilina (IPA) en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB) 32

Figura 1.9 Coeficientes de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB) 36
Figura 1.10 Evolución del coeficiente de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en función de la profundidad del suelo 37
Figura 1.11 Relación entre los coeficientes de partición K_d del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina y el volumen de carbono orgánico del suelo 37
Figura 1.12 Coeficientes de partición sobre la materia orgánica K_{oc} del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB) 39
Figura 1.13 Evolución del coeficiente de partición sobre la materia orgánica K_{oc} del isoproturon, la diflufenicanil y la isopropilanilina, en función de la profundidad del suelo 40
Figura 1.14 Isotermas de sorción y de desorción del isoproturon (IPU), la diflufenicanil (DFF) y la isopropilanilina (IPA) en los diferentes horizontes de los suelos de la parcela de cultivo(PC), la barrera de hierbas (BE) y la zona arbolada (ZB) 41
Figura 1.15 Cantidades de isoproturon (IPU), de diflufenicanil (DFF) y de isopropilanilina(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). 42

Figura 2.1 Cinéticas de mineralización del carbono orgánico total (A) y del ^{14}C-isoproturon (B) en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 57
Figura 2.2 Cinéticas de distribución del isoproturon y de sus principales metabolitos en los extractos $CaCl_2$ para los diferentes horizontes de los suelos de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 60
Figura 2.3 Cinéticas de distribución del isoproturon y de sus principales metabolitos en los extractos de metanol para los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona de bosque (ZB) 62
Figura 2.4 Evolución del coeficiente de partición K_d del isoproturon en función del tiempo para los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 64
Figura 2.5 Cinéticas de distribución del ^{14}C entre los residuos mineralizados, extraídos con agua, extraídos con metanol, y no extractables para los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 65
Figura 2.6 Distribución del 14C entre los residuos mineralizados, extraídos con agua, extraídos con metanol, y no extractables despues de 30 días de incubación en los diferentes horizontes de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB). 67

Segunda parte

Figura 3.1 Pruebas preliminares: Protocolo simplificado de fraccionamiento 79
Figura 3.2 Pruebas preliminares: Distribución de las fracciones 50-2 µm y < 2 µm del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas. Aplicación de los ultrasonidos en baño y sonda – relación sólido:agua1:2 y 1:3 84
Figura 3.3 Pruebas préliminaires: Distribución de las fracciónes > 200 µm y 200-50 µm del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierbas. Relación sólido:agua1:2 y 1:3 85
Figura 3.4 Protocolo del fraccionamiento granulométrico utilizado 86
Figura 3.5 Distribución de las fracciones granulométricas de los suelos (% de la masa total de suelo) 87
Figura 3.6 Distribution granulométrique des sols à l'aide des techniques de diffraction laser90
Figura 3.7 Distribución granulométrica en el interior de la fracción < 2 µm obtenida con difracción laser 92
Figura 3.8 Contenido de carbono de de las diferentes fracciones de suelo dela parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolda (ZB) 94
Figura 3.9 Relacion C:N de las fracciones de los diferentes horizontes de suelo de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB) 95
Figura 3.10 Distribución del carbono orgánico en las fracciones de suelo (% del carbono orgánico total de suelo) 96

Figura 4.1 Principio de las mediciones del ángulo de contacto 106
Figura 4.2 Morfología de las MOP > 50 µm del suelo (a) de cultivo, (b) con hierbas y (c)arbolado 111
Figura 4.3 Comparación de los valores de ángulo de contacto de las diferentes fracciones de suelo 112
Figura 4.4 Relación del ángulo de contacto contra el contenido de carbono de las fracciones arcillosas de las diferentes ocupaciones de suelo 113
Figura 4.5 Relación ángulo de contacto vs contenido de carbono de las fracciones orgánicas > 50 µm 114
Figura 4.6 Comparación de los valores de ángulo de contacto de las diferentes fracciones de la barrera de hierba y la zona arbolada 115
Figura 4.7 Evolución de una gota de agua en la superficie de las diferentes fracciones del horizonte 0-2 cm de la zona arbolada 116
Figura 4.8 Espectros de absorción infrarroja obtenidos para las fracciones orgánicas > 2 mm (a), > 200 µm (b) y 200-50 µm (c) del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas y de la zona arbolada y 0-30 cm de la parcela de cultivo 117
Figura 4.9 Coeficientes de absorción infrarroja de las materias orgánicas particulares de los suelos con hierbas (BE), arbolados (ZB) y cultivados (PC) 121

Figura 4.10 Espectros RMN de las fracciones orgánicas (A) > 2 mm, (B) > 200 µm y (C) 200-50 µm de la zona arbolada (ZB), la barrera de hierba (BE) et la parcela de cultivo (PC) 122
Figura 4.11 Carbono orgánico de las materias orgánicas de la barrera de hierbas, la zona arbolada y la parcela de cultivo: contenido de (% del C total) de (a) Alquil C, (b) O-alquil C, (c) C aromático y (d) relación alquil :O-alquil. 123
Figura 4.12 Comparación de los resultados IR-TF vs RMN-13C para las MOP de la zona arbolada, la barrera de hierbas y la parcela de cultivo 124
Figura 4.13 Valores de ángulo de contacto vs tipo de carbonos de las MOP de la zona arbolada, la barrera de hierba y la parcela de cultivo..... 125

Figura 5.1 Mecanismos de sorción de contaminantes orgánicos en los suelos..... 134
Figura 5.2 Cinéticas de sorción del isoproturon (IPU) y de la isopropilanilina (IPA) en las diferentes fracciones granulométricas del horizonte 2-13 cm de la barrera de hierba (BE) y de la diflufenicanil (DFF) en el horizonte 2-10 cm de la zona arbolada. 139
Figura 5.3 Isotermas de porción del isoproturon (IPU) y de la isoprilanilina (IPA) en las diferentes facciones orgánicas y organominerales del horizonte 0-2 cm de la barrera de hierbas 140
Figura 5.4 Comparación de las capacidades de retención (K_d) de las diferentes fracciones orgánicas y organominerales de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 142
Figura 5.5 Comparación de las capacidades de retención (K_{oc}) de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB)..... 144
Figura 5.6 Superficie específica de las fracciones orgánicas particulares (MOP) > 50 µm.. 147
Figura 5.7 Comparación de las capacidades de retención coeficiente K_{oc} superficie de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB). 148
Figura 5.8 Relación entre los valores de K_{oc} superficie del isoproturon, la diflufenicanil, y la isoproilaniina y los valores de ángulo de contacto de las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo, la barrera de hierbas y la zona arbolada 149
Figura 5.9 Comparación de las capacidades de retención (K_{oc}) de las fracciones organominerales< 50 µm de la parcela de cultivo (PC), la barrera de hierba (BE) y la zona arbolada (ZB) 149
Figura 5.10 Isotermas de desorción de (A) del isoproturon (IPU), (B) diflufenicanil (DFF) et (C) isopropilanilina (IPA) obtenidas para las MOP > 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 152
Figura 5.11 Isotermas de desorción de (A) l'isoproturon (IPU), (B) diflufenicanil (DFF) et (C) isopropilanilina (IPA) obtenidas para las MOP < 50 µm de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB) 153
Figura 5.12 Cantidad no desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de la cantidad inicialmente retenida de isoproturon (A), de diflufenicanil (B) y de

isopropilanilina (C) obtenidas para las MOP y las fracciones organominerales de la parcela de cultivo (PC), de la barrera de hierbas (BE) y de la zona arbolada (ZB)..... 154
Figura 5.13 Relación entre la cantidad no desorbable después de cinco desorciones en porcentaje de la cantidad inicialmente retenida de isoproturon, diflufenicanil e isopropilanilina y el contenido de carbono de las MOP de los suelos de cultivo, de la barrera de hierbas y de la zona arbolada 156
Figura 5.14 Relación entre el coeficiente de sorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) y la isopropilanilina (C) y los diferentes tipos de carbono de las MOP de la parcela de cultivo, la barrera de hierbas y la zona arbolada. 158
Figura 5.15 Relación entre el coeficiente de sorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) e isopropilanilina (C) y el carbono aromático de las MOP de la barrera de hierbas y la zona arbolada 159
Figura 5.16 Relación entre el coeficiente desorción en la materia orgánica (K_{oc}) del isoproturon (A), diflufenicanil (B) y isopropilanilina (C) y del carbono alifático de las MOP de la barrera de hierba y la zona arbolada 161
Figura 5.17 Participación de las diferentes fracciones en la retención. Comparación de la sume del coeficiente K_{oc} del isoproturon, la diflufenicanil y la ispropilanilina de las diferentes fracciones vs los K_{oc} del suelo no fraccionado..... 164

Figura C1 Papel de las materias orgánicas y los diferentes niveles de regulación mostrados en los procesos de retención a corto y medio plazo..... 174

Lista de tablas

Lista de tablas

Primera parte

Tabla 1.1 Delimitación de los horizontes en los perfiles y criterios morfológicos utilizados 22
Tabla 1.2 Principales características de los suelos estudiados 23
Tabla 1.3 Características fisicoquímicas del isoproturon y la diflufenicanil 26
Tabla 1.4 Coeficientes de partición (K_d) y coeficientes de partición sobre la materia orgánica (K_{oc}) del IPU y de la IPA. Coeficientes de sorción de Freundlich (Kf y *n*), coeficientes de correlación (r^2) del IPU 33
Tabla 1.5 Cantidad de isoproturon, diflufenicanil e isopropilanilina no desorbable después de cinco desorciones con agua 43

Tabla 2.1 Porcentaje de carbono orgánico mineralizado (C-CO_2) y porcentaje del isoproturon mineralizado (^{14}C-CO_2), al treintavo día de incubación 59

Segunda parte

Tabla 3.1 Variantes probadas para el fraccionamiento físico del suelo 78
Tabla 3.2 Distribución de las fracciones granulométricas de los diferentes horizontes de suelos 89
Tabla 3.3 Comparación de la distribución de las fracciones de los suelos obtenidos por los tres diferentes métodos fraccionamiento 91
Tabla 3.4 Distribución del carbono organico y del nitrogeno en las diferentes fracciones 93

Tabla 4.1 Materias orgánicas caracterizadas 104
Tabla 4.2 Asignación de bandas de sorción infraroja de los compuestos humicos 108
Tabla 4.3 Principales regiones químicas de los espectros RMN-^{13}C 111

Tabla 4.4 Coeficientes de sorción infraroja (K) de las materias orgánica particulares de los suelos con hierbas (BE), arbolados (ZB) y de cultivo (PC)..... 116
Tabla 4.5 Composición quimica del carbono orgánico de las materias organicas de la parcela de cultivo, la barrera de hierbas y de la zona arbolada..... 127

Tabla 5.1 Valores de la superficie específica de las MOP estimadós de acuerdo con la ecuación 8 considerando un valor constante de densidad de partícula de 1.5 mg m^{-3} 147
Tabla 5.2 Coeficiente de regresión (r^2) entre el K_{OC} del isoproturon, diflufenicanil y la isopropilanilina y el grado de aromaticidad de las MOP de la barrera de hierbas y la zona arbolada 160

Anexos

Anexo 2.1

Proporción de isoproturon y sus metabolitos en el curso del tiempo en los extractos de CaCl2 y metanol. Los resultados son expresados en porcentaje del ^{14}C total extraído

Parcela de cultivo 0-30 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	95	75	65	53	65	100	89	63	49	40
Monodimetil-isoproturon	0	0	25	40	22	0	11	25	38	52
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0
Isopropilanilina	4	21	10	7	3	0	0	9	10	5
No identificado (Tr: 4 min)	1	4	0	0	10	0	0	1	0	1
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	0	10	2
Parcela de cultivo 30-60 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	100	92	95	80	73	100	100	81	75	65
Monodimetil-isoproturon	0	0	0	13	21	0	0	13	16	28
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isopropilanilina	0	6	5	7	6	0	0	5	9	6
No identificado (Tr: 4 min)	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
Barrera de hierba 0-2 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	87	36	65	33	14	75	52	30	0	20
Monodimetil-isoproturon	0	20	0	67	36	25	42	49	55	43
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	6	13	36	27
Isopropilanilina	5	23	0	0	18	0	0	8	9	4
No identificado (Tr: 4 min)	8	21	35	0	32	0	0	0	0	3
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
Barrera de hierba 2-13 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	95	74	82	64	56	100	100	70	54	54
Monodimetil-isoproturon	0	0	0	30	30	0	0	20	32	33
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0
Isopropilanilina	3	20	18	6	14	0	0	7	8	8
No identificado (Tr: 4 min)	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	2	3	5

Barrera de hierba 13-30 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	97	83	4	69	66	100	91	74	91	60
Monodimetil-isoproturon	0	0	0	17	24	0	9	18	0	31
Dimetil-isoproturon	0	0	9	0	0	0	0	1	1	1
Isopropilanilina	3	12	87	14	10	0	0	5	6	6
No identificado (Tr: 4 min)	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2

Barrera de hierba 30-60 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	98	83	93	79	66	100	95	79	89	62
Monodimetil-isoproturon	0	5	0	13	28	0	5	11	0	26
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Isopropilanilina	2	9	7	7	5	0	0	7	9	6
No identificado (Tr: 4 min)	0	3	0	0	0	0	0	0	0	3
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	3	1	1

Zona arbolada 0-2 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	86	83	77	100	100	100	92	83	95	66
Monodimetil-isoproturon	0	0	23	0	0	0	8	7	0	16
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	1	3	3
Isopropilanilina	14	0	0	0	0	0	0	4	2	3
No identificado (Tr: 4 min)	0	17	0	0	0	0	0	4	0	10
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	3

Zona arbolada 2-10 cm	Extracto $CaCl_2$ (%)					Extracto metanol (%)				
	Día de incubación									
% ^{14}C extraído	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
Isoproturon	95	88	94	87	88	100	100	90	94	74
Monodimetil-isoproturon	0	0	0	9	12	0	0	6	0	16
Dimetil-isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Isopropilanilina	5	12	4	4	0	0	0	1	1	1
No identificado (Tr: 4 min)	0	0	2	0	0	0	0	1	3	5
No identificado (Tr: 20 min)	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2

Anexo 2.2

Extractabilidad del ^{14}C-Isoproturon en el curso del tiempo

Parcela de cultivo 0-30 cm					
	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	0.8 ± 0.0	1.9 ± 1.0	5.0 ± 0.2	6.5 ± 3.7
Proporción extraída-$CaCl_2$	43.0 ± 1.2	24.2 ± 0.4	15.2 ± 0.7	9.5 ± 0.6	4.9 ± 0.1
Proporción extraída-metanol	40.7 ± 1.8	18.0 ± 3.6	30.5 ± 1.4	24.4 ± 0.7	16.8 ± 0.5
Residuos ligados	12.6 ± 1.9	39.7 ± 2.1	49.0 ± 12.2	54.6 ± 8.5	64.2 ± 6.9
Balance	96.5	82.8	96.6	93.5	92.4
Parcela de cultivo 30-60 cm					
	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	0.1± 0.0	0.7± 0.1	2.0 ± 0.1	5.2 ± 0.8
Proporción extraída-$CaCl_2$	64.0 ± 0.8	40.3 ± 1.3	33.1± 1.1	24.9 ± 0.6	14.3 ± 1.5
Proporción extraída-metanol	30.4 ± 1.1	17.4 ± 2.3	36.1± 1.4	35.0 ± 1.7	27.7 ± 1.0
Residuos ligados	2.6 ± 0.4	14.0 ± 10.7	26.1± 5.1	32.2 ± 4.8	48.9 ± 3.3
Balance	97.1	71.9	96.0	94.1	96.2
Barrera de hierba 0-2 cm					
	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	2.2 ± 0.07	5.6 ± 0.4	8.5 ± 0.7	12.7 ± 1.7
Proporción extraída-$CaCl_2$	28.8 ± 1.1	15.3 ± 0.6	9.9 ± 0.6	6.2 ± 0.4	3.8 ± 1.2
Proporción extraída-metanol	56.6 ± 1.6	31.7 ± 7.6	35.8 ± 1.0	25.3 ± 0.9	15.3 ± 3.5
Residuos ligados	9.0 ± 1.4	29.0 ± 4.1	46.3 ± 3.7	49.2 ± 6.8	56.2 ± 7.7
Balance	94.5	78.2	97.6	89.2	88.1
Barrera de hierba 2-13 cm					
	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	0.4 ± 0.0	1.8 ± 0.0	4.2 ± 0.3	7.5 ± 0.5
Proporción extraída-$CaCl_2$	46.1 ± 0.3	26.2 ± 0.6	19.8 ± 0.2	14.3 ± 0.7	8.9 ± 1.2
Proporción extraída-metanol	42.3 ± 1.9	20.0 ± 0.3	38.3 ± 1.3	33.2 ± 1.5	26.4 ± 2.3
Residuos ligados	6.9 ± 0.4	31.0 ± 6.9	38.9 ± 1.9	48.5 ± 4.8	47.8 ± 4.6
Balance	95.4	77.7	98.8	100.3	90.3
Barrera de hierba 13-30 cm					
	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	0.4 ± 0.0	1.2 ± 0.0	2.8 ± 0.1	5.2 ± 0.6
Proporción extraída-$CaCl_2$	49.6 ± 1.6	30.7 ± 0.6	24.6 ± 0.1	17.8 ± 0.2	10.9 ± 0.8
Proporción extraída-metanol	42.3 ± 2.6	21.1 ± 0.6	40.5 ± 0.4	37.7 ± 1.3	32.2 ± 2.0
Residuos ligados	4.3 ± 0.6	17.9 ± 3.8	27.8 ± 4.9	38.3 ± 0.8	42.6 ± 2.1
Balance	96.2	70.2	94.14	96.6	90.8

Zona arbolada 0-2 cm	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	1.9 ± 0.0	5.6 ± 0.1	8.9 ± 0.27	15.6 ± 0.9
Proporción extraída-$CaCl_2$	9.8 ± 0.1	7.1 ± 0.1	5.2 ± 0.3	4.2 ± 0.4	2.8 ± 0.2
Proporción extraída-metanol	69.7 ± 7.8	51.5 ± 5.6	27.2 ± 2.0	34.3 ± 1.8	21.1 ± 0.6
Residuos ligados	17.9 ± 7.6	22.2 ± 4.5	53.2 ± 1.8	40.2 ± 0.8	46.7 ± 5.4
Balance	97.5	82.7	91.2	87.6	86.1
Zona arbolada 2-10 cm	Día de incubación				
% ^{14}C-Isoproturon inicial	0	3	7	15	30
Proporción mineralizada	0.00	0.8 ± 0.0	2.7 ± 0.1	6.1 ± 0.7	12.9 ± 0.2
Proporción extraída-$CaCl_2$	31.1 ± 0.9	20.9 ± 0.3	15.4 ± 0.3	11.9 ± 1.5	6.2 ± 0.5
Proporción extraída-metanol	59.2 ± 3.2	31.3 ± 5.5	47.1 ± 1.8	39.5± 1.8	25.9 ± 1.6
Residuos ligados	3.6 ± 0.0	15.1 ± 0.9	31.4 ± 7.4	37.7 ± 4.1	41.2 ± 7.1
Balance	93.6	68.2	96.7	95.3	86.2

Anexo 5.1

Coeficientes K_d y K_{oc} del isoproturon 200 µg l^{-1} en las diferentes fracciones granulométricas de suelo

Parcela de cultivo 0-30 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	1.13 ± 0.03	10.53	8.25 ± 1.45	0.278 ± 0.00	276.16 ± 2.93
> 200 µm (org)	343 ± 2	20.42	56.99 ± 0.88	38.41 ± 1.39	111.99 ± 4.04
200-50 µm (min)	1.56 ± 0.02	11.88	9.63 ± 0.79	0.305 ± 0.03	195.32 ± 17.21
200-50 µm (org)	318 ± 2	14.67	66.40 ± 1.30	57.16 ± 3.19	179.75 ± 10.04
50-2 µm	15.1 ± 0.0	10.53	45.35 ± 3.17	2.41 ± 0.32	159.65 ± 21.07
< 2 µm	26.3 ± 0.0	9.28	45.64 ± 0.45	2.44 ± 0.04	92.88 ± 1.60
Barrera de hierba 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 2 mm (org)	320 ± 0.0	20.37	21.81 ± 0.92	7.87 ± 0.42	24.59 ± 1.31
> 200 µm (min)	3.04 ± 0.04	16.26	14.67 ± 1.83	0.49 ± 0.07	162.20 ± 23.61
> 200 µm (org)	323 ± 1	24.51	52.21 ± 1.32	31.41 ± 1.84	97.24 ± 5.69
200-50 µm (min)	2.38 ± 0.0	11.96	9.05 ± 1.24	0.28 ± 0.04	118.76 ± 17.74
200-50 µm (org)	243 ± 1	16.26	53.67 ± 0.11	33.62 ± 0.10	138.34 ± 0.41
50-2 µm	28.3 ± 0.0	11.03	68.06 ± 1.26	6.18 ± 0.36	218.46 ± 12.76
< 2 µm	39.9 ± 0.0	9.25	60.01 ± 0.41	4.36 ± 0.07	109.17 ± 1.85
Barrera de hierba 2-13 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	2.15 ± 0.06	14.53	13.30 ± 5.48	0.146 ± 0.01	67.92 ± 4.23
> 200 µm (org)	360 ± 2	21.59	57.11 ± 2.28	39.03 ± 3.60	108.40 ± 10.00
200-50 µm (min)	1.69 ± 0.02	13.69	4.42 ± 2.12	0.250 ± 0.01	149.31 ± 5.30
200-50 µm (org)	302 ± 0.0	17.56	61.81 ± 2.54	46.83 ± 5.14	155.08 ± 17.02
50-2 µm	22.5 ± 1	12.04	46.45 ± 1.90	2.51 ± 0.18	111.45 ± 7.93
< 2 µm	26.9 ± 0.0	9.35	44.57 ± 0.91	2.33 ± 0.09	86.57 ± 3.52
Zona arbolada 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 2 mm	449 ± 0.2	33.01	51.50 ± 0.0	30.30 ± 1.82	67.49 ± 0.21
> 200 µm (min)	4.64 ± 0.02	18.57	15.56 ± 1.77	0.22 ± 0.05	46.62 ± 11.68
> 200 µm (org)	348 ± 1	23.12	60.93 ± 4.15	46.30 ± 8.21	133.05 ± 23.61
200-50 µm (min)	4.62 ± 0.05	16.49	7.93 ± 2.72	0.43 ± 0.08	93.91 ± 17.47
200-50 µm (org)	340 ± 0.0	20.47	62.53 ± 2.04	48.29 ± 2.32	142.03 ± 6.81
50-2 µm	43.4 ± 0.0	14.40	74.99 ± 0.63	8.70 ± 0.28	200.41 ± 6.47
< 2 µm	58.9 ± 0.0	11.93	71.30 ± 0.72	7.21 ± 0.28	122.40 ± 4.82
Zona arbolada 2-10 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	4.54 ± 0.1	19.43	16.28 ± 1.41	0.55 ± 0.06	121.54 ± 12.45
> 200 µm (org)	423 ± 2	26.35	62.24 ± 1.67	47.32 ± 3.46	111.86 ± 8.18
200-50 µm (min)	2.4 ± 0.04	15.54	6.29 ± 0.56	0.19 ± 0.02	79.35 ± 7.36
200-50 µm (org)	346 ± 1	20.78	65.96 ± 0.43	55.70 ± 1.18	160.99 ± 3.41
50-2 µm	41.7 ± 0.0	14.13	71.23 ± 0.14	7.13 ± 0.05	170.99 ± 1.11
< 2 µm	44.6 ± 0.0	12.31	61.40 ± 1.13	4.61 ± 0.20	103.32± 4.50

Anexo 5.2

Coeficientes K_d y K_{oc} de diflufenicanil 30.1 µg l^{-1} en las diferentes fracciones granulométricas de suelo

Parcela de cultivo 0-30 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	1.13 ± 0.03	10.53	65.64 ± 0.56	5.62 ± 0.08	4973.45 ± 72.13
> 200 µm (org)	343 ± 2	20.42	89.78 ± 3.36	207.04 ± 11.64	603.62 ± 33.90
200-50 µm (min)	1.56 ± 0.02	11.83	74.64 ± 2.04	8.52 ± 0.96	5464.24 ± 615.27
200-50 µm (org)	318 ± 2	14.67	91.81 ± 3.92	694.30 ± 49.15	2183.32 ± 154.57
50-2 µm	15.1 ± 0.0	10.53	97.05 ± 0.39	105.77 ± 5.74	7004.73 ± 380.05
< 2 µm	26.3 ± 0.0	9.28	97.16 ± 0.08	98.97 ± 2.82	3763.09 ± 107.30
Barrera de hierba 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 2 mm (org)	320 ± 0.0	20.37	87.68 ± 0.61	406.79 ± 27.24	1271.22 ± 85.13
> 200 µm (min)	3.04 ± 0.04	16.26	74.69 ± 2.93	8.63 ± 1.47	2839.55 ± 483.16
> 200 µm (org)	323 ± 4	24.51	96.32 ± 1.57	1114.85 ± 112.25	3451.55 ± 347.51
200-50 µm (min)	2.38 ± 0.0	11.96	74.34 ± 1.39	8.34 ± 0.61	3503.01 ± 254.93
200-50 µm (org)	243 ± 1	16.26	97.25 ± 0.48	1161.46 ± 22.90	4779.66 ± 94.24
50-2 µm	28.3 ± 0.0	11.03	98.30 ± 0.07	173.29 ± 2.81	6123.31 ± 99.18
< 2 µm	39.9 ± 0.0	9.25	97.80 ± 0.14	131.30 ± 8.85	3290.62 ± 221.69
Barrera de hierba 2-13 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	2.15 ± 0.06	14.53	79.58 ± 1.18	11.23 ± 0.81	5225.57 ± 378.02
> 200 µm (org)	360 ± 2	21.59	94.21 ± 2.33	364.90 ± 17.08	1013.61 ± 47.46
200-50 µm (min)	1.69 ± 0.0	13.69	65.29 ± 2.11	5.42 ± 0.49	3207.23 ± 288.52
200-50 µm (org)	302 ± 0.0	17.56	97.71 ± 0.36	1275.38 ± 206.16	4223.11 ± 682.65
50-2 µm	22.5 ± 1	12.04	96.79 ± 0.61	102.21 ± 7.42	4542.87 ± 321.86
< 2 µm	26.9 ± 0.0	9.35	95.30 ± 3.39	124.47 ± 4.84	4627.00 ± 179.91
Zona arbolada 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
2 mm (org)	449 ± 0.2	33.01	95.38 ± 0.42	594.69 ± 56.01	1324.48 ± 124.75
> 200 µm (min)	4.64 ± 0.02	18.57	81.42 ± 0.61	12.49 ± 0.57	2691.28 ± 123.57
> 200 µm (org)	348 ± 1	23.12	91.90 ± 4.73	610.26 ± 145.69	1753.62 ± 418.64
200-50 µm (min)	4.62 ± 0.05	16.49	82.20 ± 0.51	13.23 ± 0.41	2863.35 ± 87.88
200-50 µm (org)	340 ± 0.0	20.47	96.09 ± 0.71	744.85 ± 149.24	2190.74 ± 438.93
50-2 µm	43.4 ± 0.0	14.40	98.66 ± 0.06	217.69 ± 8.64	5015.86 ± 149.04
< 2 µm	58.9 ± 0.0	11.93	98.14 ± 0.05	156.18 ± 3.80	2651.59 ± 64.59
Zona arbolada 2-10 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	4.54 ± 0.1	19.43	81.16 ± 3.78	13.04 ± 2.99	2871.84 ± 659.17
> 200 µm (org)	423 ± 2	26.35	96.52 ± 0.58	841.45 ± 147.12	1989.24 ± 347.81
200-50 µm (min)	2.4 ± 0.04	15.54	68.28 ± 1.15	6.24 ± 0.23	2599.77 ± 96.09
200-50 µm (org)	346 ± 1	20.78	90.53 ± 4.85	759.49 ± 0.0	2195.04 ± 0.0
50-2 µm	41.7 ± 0.0	14.13	98.14 ± 1.19	284.57 ± 9.66	6824.13 ± 231.66
< 2 µm	44.6 ± 0.0	12.31	98.33 ± 0.09	173.93 ± 10.10	3899.85 ± 226.40

Anexo 5.3

Coeficientes K_d y K_{oc} de la isopropilanilina 450 µg l^{-1} en las diferentes fracciones granulométricas de suelo

Parcela de cultivo 0-30 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	1.13 ± 0.03	10.53	57.98 ± 0.93	3.99 ± 0.18	3530.97 ± 162.73
> 200 µm (org)	343 ± 2	20.42	92.55 ± 0.67	359.88 ± 32.98	1049.22 ± 96.14
200-50 µm (min)	1.56 ± 0.02	11.83	51.69 ± 4.27	3.43 ± 0.03	2201.80 ± 17.46
200-50 µm (org)	318 ± 2	14.67	93.92 ± 0.46	469.25 ± 1.85	1475.63 ± 5.81
50-2 µm	15.1 ± 0.0	10.53	93.67 ± 0.41	42.75 ± 2.85	2831.09 ± 188.83
< 2 µm	26.3 ± 0.0	9.28	95.74 ± 0.08	65.41 ± 1.02	2487.06 ± 38.97
Barrera de hierba 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 2 mm (org)	320 ± 0.0	20.37	87.68 ± 0.61	202.24 ± 10.53	638.24 ± 32.90
> 200 µm (min)	3.04 ± 0.04	16.26	65.98 ± 4.86	4.87 ± 0.56	1602.55 ± 183.21
> 200 µm (org)	323 ± 4	24.51	90.22 ± 1.18	272.80 ± 33.72	844.59 ± 104.41
200-50 µm (min)	2.38 ± 0.0	11.96	67.17 ± 1.35	5.85 ± 0.28	2457.75 ± 118.31
200-50 µm (org)	243 ± 1	16.26	89.38 ± 0.92	244.62 ± 24.85	1006.67 ± 102.28
50-2 µm	28.3 ± 0.0	11.03	96.46 ± 0.05	77.97 ± 0.93	2755.30 ± 32.85
< 2 µm	39.9 ± 0.0	9.25	96.33 ± 0.10	75.73 ± 2.13	1898.06 ± 53.41
Barrera de hierba 2-13 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	2.15 ± 0.06	14.53	49.96 ± 7.05	3.76 ± 0.15	1750.83± 71.07
> 200 µm (org)	360 ± 2	21.59	92.08 ± 1.06	344.56 ± 47.19	956.56 ± 131.07
200-50 µm (min)	1.69 ± 0.0	13.69	44.55 ± 3.07	2.01 ± 0.16	1191.55 ± 93.41
200-50 µm (org)	302 ± 0.0	17.56	93.03 ± 0.27	383.66 ± 15.75	1270.40 ± 52.16
50-2 µm	22.5 ± 1	12.04	93.95 ± 0.62	45.40 ± 4.97	2017.78 ± 220.71
< 2 µm	26.9 ± 0.0	9.35	93.67 ± 0.21	42.90 ± 1.58	1594.83 ± 58.77
Zona arbolada 0-2 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 2 mm (org)	449 ± 0.2	33.01	80.52 ± 3.66	122.28 ± 28.47	272.34 ± 63.40
> 200 µm (min)	4.64 ± 0.02	18.57	91.83 ± 1.05	47.15 ± 0.25	10160.57± 53.97
> 200 µm (org)	348 ± 1	23.12	90.41 ± 0.75	274.20 ± 20.67	787.93 ± 59.40
200-50 µm (min)	4.62 ± 0.05	16.49	83.22 ± 0.70	12.75 ± 0.19	2759.76± 41.81
200-50 µm (org)	340 ± 0.0	20.47	90.20 ± 1.59	272.7 ± 46.04	802.08 ± 135.42
50-2 µm	43.4 ± 0.0	14.40	94.84 ± 0.02	53.53 ± 0.45	1233.39 ± 10.43
< 2 µm	58.9 ± 0.0	11.93	95.56 ± 0.16	62.84 ± 2.58	1066.96 ± 43.84
Zona arbolada 2-10 cm					
Fracción	Contenido de C mg C g^{-1} fracción	Relación C:N	Adsorción (%)	K_d L kg^{-1}	K_{OC} L kg^{-1}
> 200 µm (min)	4.54 ± 0.1	19.43	90.59 ± 0.30	27.35 ± 1.0	6025.03 ± 219.73
> 200 µm (org)	423 ± 2	26.35	91.56 ± 0.93	316.83 ± 41.28	749.00 ± 97.58
200-50 µm (min)	2.4 ± 0.04	15.54	71.15 ± 3.05	7.14 ± 1.15	2973.61 ± 479.24
200-50 µm (org)	346 ± 1	20.78	92.74 ± 2.30	483.40 ± 40.02	1397.12 ± 115.68
50-2 µm	41.7 ± 0.0	14.13	95.12 ± 0.13	56.28 ± 1.76	1349.71 ± 42.26
< 2 µm	44.6 ± 0.0	12.31	94.52 ± 0.20	49.52 ± 2.08	1110.24 ± 46.53

Anexo 5.4

Cantidad de isoproturon, diflufenicanil y de isopropilanilina no desorbida despues de cinco desorciones sucesivas con $CaCl_2$ en las fracciones orgánicas > 50 µm y orgáno-minerales < 50 µm de la parcela de cultivo, la barrera de hierba y la zona arbolada

Parcelle cultivée 0-30 cm									
	Isoproturon			Diflufenicanil			Isopropilanilina		
Fracción	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido
> 200 µm (org)	3.39151	0.82438	24.3	0.84709	0.77386	91.4	12.94618	12.43650	96.1
200-50 µm (org)	3.76640	0.96506	25.6	0.86327	0.79015	91.5	12.76194	12.22187	95.8
50-2 µm	0.21424	0.07220	33.7	0.08433	0.07452	88.4	1.26317	1.1946	95.0
< 2 µm	0.25995	0.06871	26.4	0.08590	0.07785	90.6	1.26901	1.21940	96.1
Barrera de hierba 0-2 cm									
	Isoproturon			Diflufenicanil			Isopropilanilina		
Fracción	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido	$C_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$C_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% no desorbido
> 2 mm	1.53497	0.32705	21.3	0.79329	0.60374	76.1	11.37368	10.44332	91.8
> 200 µm (org)	3.03354	0.24303	8.0	0.84057	0.73838	87.8	12.66573	11.81780	93.3
200-50 µm (org)	2.93349	0.48722	16.6	0.83750	0.71050	84.8	13.28750	12.44724	93.7
50-2 µm	0.39797	0.15624	39.3	0.08730	0.08233	94.3	1.31270	1.25131	95.3
< 2 µm	0.34731	0.12793	36.8	0.08513	0.07912	92.9	1.29353	1.23233	95.3
Barrera de hierba 2-13 cm									
	Isoproturon			Diflufenicanil			Isopropilanilina		
Fraction	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable
> 200 µm (org)	3.25646	0.59761	18.4	0.83702	0.76833	91.8	***	***	***
200-50 µm (org)	3.56414	0.91352	25.6	0.82606	0.78169	94.6	***	***	***
50-2 µm	0.35950	0.13467	37.5	0.08370	0.07613	91.0	***	***	***
< 2 µm	0.29839	0.10006	35.5	0.08405	0.07683	91.4	***	***	***

$C_{ads(0)}$ es la cantidad de molécula adsorbida antes de la primera desorción con $CaCl_2$

$Q_{ads(5)}$ es la cantidad de molécula adsorbida después de cinco desorciones sucesivas con $CaCl_2$

Zone boisée 0-2 cm									
	Isoproturon			Diflufenicanil			Isopropilanilina		
Fraction	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable
> 2 mm	2.58574	0.11209	4.3	0.80060	0.71952	89.9	9.90392	8.76925	88.5
> 200 µm (org)	3.33935	0.46116	13.8	0.80561	0.73159	90.8	12.39927	11.62615	93.8
200-50 µm (org)	3.30524	0.50519	15.3	0.81718	0.74468	91.1	12.81972	12.30253	96.0
50-2 µm	0.43177	0.20529	47.5	0.08565	0.08237	96.2	1.29105	1.23165	95.4
< 2 µm	0.40595	0.16429	40.5	0.08534	0.08128	95.2	1.25981	1.21087	93.9

Zone boisée 2-10 cm									
	Isoproturon			Diflufenicanil			Isopropilanilina		
Fraction	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable	$Q_{ads(0)}$ (mg Kg^{-1})	$Q_{ads(5)}$ (mg Kg^{-1})	% non désorbable
> 200 µm (org)	3.33797	0.52272	15.7	0.80755	0.74191	91.9	***	***	***
200-50 µm (org)	3.53181	0.63748	18.0	0.81726	0.77272	94.5	***	***	***
50-2 µm	0.40567	0.18489	45.6	0.08564	0.08254	96.4	***	***	***
< 2 µm	0.37176	0.12163	32.7	0.08383	0.07866	93.8	***	***	***

$C_{ads(0)}$ es la cantidad de molécula adsorbida antes de la primera desorción con $CaCl_2$
$Q_{ads(5)}$ es la cantidad de molécula adsorbida después de cinco desorciones sucesivas con $CaCl_2$

INA P-G

INRA
Institut National de la Recherche Agronomique

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Retención de plaguicidas en suelos de dispositivos amortiguadores: barreras de hierba y zonas arboladas: papel de las materias orgánicas

Resumen

Las barreras de hierba y las zonas arboladas pueden limitar el transporte de agroquímicos hacia las aguas superficiales a nivel de las cuencas agrícolas. Su eficacia es debida a varios fenómenos: infiltración, retención y degradación sin que la parte relativa a cada fenómeno sea bien cuantificada. La implantación de un capa de hierbas o de bosque permite fijar una parte de las substancias. Dicha capa induce igualmente una restauración progresiva del contenido de materias orgánicas (MOS) en los horizontes superficiales con un aumento particularmente rápido de la cantidad de MOS frescas o poco descompuestas. El objetivo de este trabajo es evaluar el papel de las MOS en la sorción de dos herbicidas el isoproturon (IPU) y la diflufenicanil (DFF) y de un metabolito del isoproturon, la isopropilanilina (IPA) por tres diferentes tipos de ocupación de suelo: un suelo de cultivo (PC), un suelo de una barrera de hierba (BE) y un suelo de una zona arbolada (ZB). Para cada suelo, se separaron diferentes fracciones granulometricas mediante técnicas de fraccionamiento físico. Los residuos vegetales que se encuentran en la superficie de la BE y la ZB también fueron separados y estudiados. Para cada suelo y cada fracción que contienen MOS de orígenes y estados de evolución diferentes, se caracterizaron la sorción y la desorción de las tres moléculas. Estas experimentaciones fueron realizadas con moléculas marcadas al ^{14}C. Los resultados muestran que la retención y la degradación de las moléculas son más importantes en los suelos de la barrera de hierba y la zona arbolada. La diferencia más importantes se observa en los horizontes superficiales dónde el contenido de MOS es mas importante. Las diferentes valores de los coeficientes K_{OC} obtenidos para los horizontes superficiales de la PC, la BE y la ZB, indican también que la naturaleza de las materias orgánicas tiene un papel importante en las diferencias observadas. Los resultados del estudio de degradación muestran que la disipación del IPU en los suelos de las barreras de hierba y de la zona arbolada es controlada principalmente por la participación de uno de sus metabolitos, el IPA, en fenómenos de retención irreversible. El estudio de las propiedades de retención de las MOS muestra que las materias orgánicas particulares (MOP) presentan capacidades de retención particularmente elevadas para las tres moléculas estudiadas. La comparación entre las características de sorción y desorción y las propiedades físico-químicas de las diferentes fracciones, muestra que la aromaticidad, el carácter hidrofobico y la superficie especifica son los principales parámetros que regulan las capacidades de sorción de los pesticidas estudiados. La accesibilidad de las MOS es otro factor particularmente importante

Palabras claves: materia orgánica, Isoproturon, diflufenicanil, isopropilaniline, sorción, desorción, degradación, residuos ligados.

INA P-G

INRA
Institut National de la Recherche Agronomique

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Abstract

Grassed and forested buffer zones can reduce pesticides tranfer by surface runoff from cropped areas to rivers at the scale of rural watersheds. Their effectiveness and their functioning as depolluting systems is due to several soil phenomena, of physical (infiltration), chemical (sorption) and biological (degradation) origins. The part of each phenomenon is however not quantified and may significatively vary according to the season and the site specificities At relatively short terms (years), some soil properties are modified by the change in land-use consecutively to the implantation of a buffer zone: a soil intensively cropped turning to permanent grassland or to forest. Some of these modifications will play a determinant role in the fate of the pesticides trapped within the filter strips. The increase of organic matter with a large input of non humified residues is one of the first modification occurring in the topsoil. This study aimed to quantify the role of organic matter changes on the sorption of two herbicides, Isoproturon and Diflufenican and Isopropylaniline, a potential metabolite of Isoproturon. A soil originating from the same site, but with three contrasted land-uses: grassland, forest and maize-wheat crop rotation has been considered. Several soil horizons were distinguished and for the top layers, soil size fractions were isolated by physical fractionation techniques in order to separate particulate organic matter (POM) from fine organomineral fractions < 50 µm. Coarse plant debris at the soil surface were also recovered and studied. On each soil layer and soil size fraction, we have characterized the sorption and desorption of the three molecules using ^{14}C labelling techniques. Sorption of the 3 compounds is significatively greater in the grassed and forested soils compared to the cropped soil. Isoproturon dissipates faster in the grasssed topsoil, compared to the forest soil due to more active degradation. In both soils, dissipation is explained by the formation of the metabolite isopropylaniline which was irreversibly sorbed. The coupling between isoproturon degradation and the formation of non extractable residues is particularly important in the grassed strip litter. The results obtained in forest and grass litter layer suggests that the amount and the nature of organic materials are two important factors in the regulation of these coupling. Significant differences in sorption coefficients K_{oc} were observed between the surface horizons and suggested that the nature of organic matter was involved. Particulate organic matter showed high sorption capacities and may play an important role in the overall retention capacity of the surface soil layers. The informations obtained on the soil size separates by FT-IR and ^{13}C NMR and wettability measurements demonstrat that the aromaticity and the hydrophocity of POM were important regulating parameters of the sorption capacities. The specific area of the soil size fractions was also an important issue as well as the accessibility of sorption sites within the particles themselves. Comparing the sorption behaviour on the different soil size fractions to the behaviour in the whole soils, show that the accessibility of organic matter in the soil agregates may explain the differences observed under the three different soil use, and intefere with the influence of soil organic composition.

Keywords : Isoproturon, Diflufenican, Isopropylanilin, soil organic matter, pesticide, sorption degradation, bound residues, land-use, soil-size fractionation.