

MODELIZACIÓN DE LA VARIABILIDAD EN LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE METIL-IMAZAMETABENZ EN SUELOS

J. Álvarez-Benedí¹, S. Bolado², R. Muñoz-Carpena³, E. Alonso-Rodríguez², P. Marinero¹, D. García-Sinovas¹

¹ Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León - ITACyL. Apdo 172, 47080 Valladolid. alvbenja@itacyl.es

² Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Valladolid. Prado de la Magdalena s/n, 47011 Valladolid. silvia@iq.uva.es

³ University of Florida-Tropical Research and Education Center, 18905 SW 280 Street, Homestead, FL 33031-3314

RESUMEN. La variabilidad espacial de la adsorción de pesticidas representa un importante problema para la determinación de su potencial lixiviación a escala de campo. Este trabajo estudia dos factores que se consideran fundamentales en la modelización de estos procesos a escala de campo: la linealidad de las isotermas de adsorción y la magnitud de la variabilidad.

La estimación de la adsorción de pesticidas a escala de campo requiere un muestreo intensivo y un considerable esfuerzo experimental. Así, en este trabajo se presentan un total de 160 puntos de equilibrio del herbicida metil-imazametabenz en suelo para representar una parcela agrícola experimental de 16 x 24 m. Con los datos obtenidos, se evalúa la posibilidad de aplicar la isoterma lineal y de Freundlich para representar i) las isotermas obtenidas en 32 diferentes puntos de muestreo ii) una única isoterma para toda la zona muestreada. La isoterma de Freundlich proporcionó mejores resultados numéricos para cada punto de muestreo, aunque se observó un efecto de sobreajuste, inducido por el ruido experimental. Para la obtención de una única isoterma, ambos modelos condujeron a resultados similares, considerándose más adecuada la isoterma lineal de más fácil implementación en modelos complejos.

La variabilidad espacial se ha descrito adecuadamente usando un modelo de semivariograma esférico, resultando significativa la correlación espacial en un intervalo de 14.3 m. La correlación multivariable de la adsorción de metil-imazametabenz con otras propiedades del suelo como materia orgánica, contenido de arcilla y pH ha resultado una herramienta útil para estimar la variabilidad de la adsorción a partir de un reducido número de medidas experimentales. Se propone, además, un procedimiento simple de estimación de la variabilidad del coeficiente de adsorción lineal a escala campo, a partir del coeficiente de variación de otras propiedades del suelo.

ABSTRACT. Spatial variability of pesticide sorption represents a problem in determining the potential for field-scale leaching. Main concerns for models accounting for variability are the linearity of the sorption isotherm and the magnitude of the variability.

Field scale estimates of pesticide sorption require intensive sampling and considerable experiment efforts. In this work, a set of 160 equilibrium points was generated

representing the adsorption of the herbicide Imazamethabenz-Methyl in a 16 x 24 m² field. Linear and Freundlich isotherms were used to study their capability of representing i) a set of 32 isotherms (one per sampled location) and ii) a single isotherm representing the field-scale adsorption. Considering the use of an isotherm per each sampled location, the Freundlich model produced better numerical results, although an overfitting effect was responsible for the fitting of part of the experiment noise. On the other hand, results of both model isotherms were similar when a single isotherm was used for all samples, the linear isotherm thus being more advantageous for modeling purposes due to its simplicity.

Spatial variability was adequately described by a spherical semivariogram model, with the spatial correlation being significant in a range of 14.3 m. Multivariate correlation of Imazamethabenz-Methyl sorption with other soil properties such as organic matter, clay content and pH was shown to be a tool for estimating variability of sorption if values of such properties were known and a previous correlation with a reduced number of samples was carried out. A more simple procedure to estimate variability of the linear adsorption coefficient on a field scale has also been suggested; this consists of the estimation of a single isotherm with a representative sample. Then, the coefficient of variation (CV) could be assumed to be of the same magnitude as the CV of other soil properties with an influence on adsorption.

1.- Introducción

La adsorción de pesticidas en suelos es uno de los principales factores controlantes de las transformaciones experimentadas por estos compuestos. La disponibilidad de un pesticida en fase disuelta en un suelo determina tanto la eficacia de su aplicación como la posibilidad de lixiviación y contaminación de las aguas subterráneas. Por esta razón, en las últimas décadas se ha prestado especial atención al estudio de la adsorción de pesticidas en los sistemas suelo-agua. Se han desarrollado modelos matemáticos que, para su validación a escala de campo, requieren un importante trabajo experimental, tanto en muestreos intensivos como en ensayos de adsorción (Green y Karickhoff, 1990).

La determinación de equilibrios en batch y el cálculo de los coeficientes para diferentes isotermas de adsorción es el método más extendido para estudiar la adsorción de contaminantes en suelos a escala laboratorio. Los valores obtenidos mediante esta técnica son aplicables para la estimación inicial de parámetros en experimentos de transporte, siempre teniendo en cuenta la influencia de las variables experimentales. (Koskinen y Cheng, 1983; Álvarez-Benedí et al., 1998).

La linealidad de las isotermas es el aspecto más relevante de la adsorción de cara a la modelización de estos procesos (Brusseau y Rao, 1989). El empleo de isotermas lineales es preciso para poder resolver analíticamente de forma exacta las ecuaciones de transporte y simplifica notablemente los procedimientos de resolución numéricos.

Diferentes estudios han mostrado la influencia de la variabilidad espacial en la adsorción de pesticidas a escala de campo. Mulla y McBratney (2002) obtuvieron coeficientes de variación (CV) entre 12 – 31%. Novak et al. (1997) y Wood et al. (1987) hallaron variabilidades superiores (CV hasta 50%). Cabe esperar, sin embargo, que el efecto de la variabilidad espacial en la adsorción sea del mismo orden que el hallado para otras propiedades de suelo que han demostrado jugar un papel importante en los procesos de adsorción como el pH (Pusino et al., 1997), el contenido de materia orgánica (Gennari et al., 1994), o la temperatura (Li et al., 1996). En este sentido, podría reducirse el trabajo experimental asumiendo una correlación multivariable de los coeficientes de adsorción con otras propiedades del suelo de medida más sencilla.

El metil-imazametabenz (IMZ) es un herbicida de post-emergencia ampliamente empleado para controlar “avena loca” en plantaciones de cereal (Tomlin, 1997). La adsorción de IMZ en suelos ha sido estudiada por Cartón et al. (1997) y Álvarez-Benedí et al. (1998). Las isotermas de adsorción del herbicida fueron correlacionadas con el modelo de Freundlich, aunque podría haberse asumido linealidad. Teniendo en cuenta las pequeñas diferencias encontradas en el ajuste de la adsorción de este herbicida empleando isotermas lineal y de Freundlich, resulta interesante investigar si estas discrepancias pueden resultar despreciables debido a la variabilidad espacial. Es siempre preferible asumir linealidad de la isoterma ya que, como ya se ha indicado, la existencia de un único parámetro (K_D) simplifica la resolución de los modelos de transporte. Con este objetivo se han generado y modelizado una serie de isotermas de adsorción. Una vez seleccionado el modelo de isoterma, el análisis geoestadístico de los coeficientes de ajuste proporciona una descripción espacial de la adsorción. Además, la caracterización de la variabilidad espacial de las isotermas de adsorción puede brindar información relevante para el desarrollo de nuevos modelos.

Los objetivos de este trabajo han sido (i) evaluar las diferencias entre las isotermas lineal y de Freundlich para representar la adsorción de IMZ a escala de campo, y (ii) describir la variabilidad espacial de la adsorción de IMZ a escala de campo, evaluando su relación con el contenido en arcilla, la materia orgánica y el pH del suelo.

2.- Material y métodos

El estudio se ha realizado en una parcela de 16×24 m², de la que se han tomado 32 muestras de suelo empleando una rejilla aproximadamente ortogonal a distancias de 4×3 m. Se muestrearon tres puntos adicionales para estimar la variabilidad espacial de corto alcance de la adsorción. Estos tres puntos, próximos entre sí, se emplearon únicamente para completar el análisis geoestadístico, generando un punto adicional en el semivariograma. Se instaló, además, un lisímetro en el centro de la parcela. Las muestras de suelo se recogieron de los 15 cm superiores (horizonte Ap), determinándose textura, pH y contenido en materia orgánica de todas ellas. Se trata de un suelo franco arcillo arenoso clasificado como Typic Xerofluvent; los valores promedios de las propiedades seleccionadas se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas seleccionadas del suelo en estudio.

	pH	MO†	% arena	% limo	% arcilla
Promedio	8.0	1.7	49.8	20.6	29.6
CV (%)‡	1.0	10.8	6.5	11.2	7.0

† Contenido en materia orgánica (%)

‡ Coeficiente de variación

Para el estudio se empleó la preparación comercial Assert® (Cyanamid Ibérica, Madrid), cuyo ingrediente activo es la mezcla de los dos isómeros de metil-imazametabenz con una concentración del 30% (w/v). Las concentraciones de herbicida en los experimentos de adsorción se determinaron mediante HPLC, siguiendo criterios de calidad ISO 17025. Se empleó un cromatógrafo Hewlett-Packard HP-1050 HPLC (Agilent Technologies, Madrid) con una bomba multisolvente y un detector de matriz de diodos (DAD). La columna era una C-18 Waters Nova pack 15 cm x 3.9 mm I.D, 5µm de diámetro de partícula. Como fase móvil se utilizó acetonitrilo:agua 30:70 (v:v) con 1% HCl, con una velocidad de flujo de 1ml/min. Las disoluciones estándar se reemplazaban periódicamente para evitar su degradación. El límite de detección del método fue de 0.07 µg/g de metil-imazametabenz.

Con el objetivo de mantener constante la fuerza iónica del medio durante los estudios de adsorción en suelos, todas las disoluciones de herbicida se prepararon en una matriz 0.01 M de CaCl₂ (Cheng, 1983). Se prepararon, además, blancos con la disolución inicial pero sin suelo para detectar posibles pérdidas debidas a la adsorción en PE de botellas o filtros, volatilización o hidrólisis. Las isotermas de adsorción se determinaron siguiendo el procedimiento descrito por Cartón et al (1997). Para cada una de las 32 muestras de suelo, se prepararon cinco disoluciones de herbicida con concentraciones comprendidas entre 0 (utilizado como blanco) y 14 µg/g, resultando un total de 160 puntos de equilibrio. Las muestras, conteniendo 10 g de disolución de herbicida y 5 g de suelo seco, se colocaban en tubos de centrífuga, mantenidas a 25.0 ± 0.1 °C y con agitación magnética durante 21 horas. Estudios cinéticos

previos mostraron que un aumento del tiempo no suponía variaciones apreciables en la concentración de las disoluciones. A continuación, las muestras se centrifugaban a 3500 rpm durante 10 minutos y una fracción de líquido sobrenadante se filtraba y almacenaba en viales a temperatura inferior a +4 °C hasta su análisis.

Los datos de adsorción eran ajustados a isothermas lineales ($q = K_D \cdot c$) y de Freundlich ($q = K_f \cdot c^{1/n}$), siendo q ($\mu\text{g/g}$) la cantidad de herbicida adsorbida por el suelo, y c ($\mu\text{g/g}$) la concentración de la disolución en equilibrio. Los parámetros de las isothermas lineales (K_D) se estimaron por mínimos cuadrados y los de Freundlich (K_f y $1/n$) usando *solver* (*Excel*®, Microsoft Corporation). El objetivo era minimizar la suma de los cuadrados de los errores:

$$SSQ = \sum_i (q_i - q_m)^2 \tag{1}$$

donde, para una pareja de datos experimentales (c_i, q_i), q_m es el valor estimado de herbicida adsorbido ($q_m = K_D c_i$ o $q_m = K_f c_i^{1/n}$) (Tabla 2).

Para estimar la dependencia espacial de una propiedad, es necesario eliminar cualquier dependencia temporal. Es, por tanto, necesario comprobar si existe una tendencia de los datos antes de realizar un análisis de variabilidad. En este trabajo esta comprobación se realizó representando la mediana de filas y columnas, tal y como ha sido descrito por Cressie (1993). Para los análisis geoestadísticos se utilizó el software Variowin versión 2.4 (Pannatier, 1996). Los semivariogramas direccionales y omnidireccionales pueden calcularse usando la estimación estándar:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} (K_{D,i} - K_{D,i+h})^2 \tag{2}$$

donde $n(h)$ es el número de observaciones separadas por una distancia h y las parejas $K_{D,i} K_{D,i+h}$ son los valores de los coeficientes de adsorción en dos posiciones separadas una distancia h .

Este software incluye modelos esféricos, exponenciales, gaussianos y potenciales para los semivariogramas (Isaaks y Srivastava, 1989). Para este trabajo, basándonos en los resultados de Novak et al. (1997) entre otros, se seleccionó un modelo esférico, dado por:

$$\gamma(h) = \begin{cases} G_0 + G \left(\frac{3h}{2a} - \frac{h^3}{2a^3} \right) & 0 \leq h \leq a \\ G_0 + G & h \geq a \end{cases} \tag{3}$$

siendo G_0 el parámetro conocido como el *nugget*, G un parámetro que representa la diferencia entre umbral y *nugget* y a el límite del intervalo (Vauclin et al., 1983).

3.- Resultados

La Fig. 1 muestra las concentraciones de equilibrio para las 32 muestras de suelo en estudio. La gráfica muestra la agrupación de los valores de equilibrio según los diferentes niveles de concentración empleados. Se ha observado una dependencia de la variabilidad de la concentración adsorbida (q) con la concentración en disolución (c), obteniéndose intervalos de variación de q de 1.6, 1.3, 1.0, y 0.8 $\mu\text{g/g}$ para $c \approx 11.3, 8.3, 4.8$ y 1.6, respectivamente. Por tanto, la variabilidad se reduce de forma prácticamente lineal con la concentración de la disolución, con una ordenada en el origen de 0.63 $\mu\text{g/g}$ cuando los resultados se extrapolan a $c \rightarrow 0$. Estos resultados pueden explicarse considerando que la dispersión de los resultados experimentales se debe a la contribución de dos factores: la variabilidad espacial del suelo y la incertidumbre inherente al método analítico. La variabilidad espacial del suelo se manifiesta más claramente a concentraciones elevadas, resultando despreciable cuando c tiende a 0 ya que, en ese caso, también tienden a 0 las diferencias entre las cantidades de pesticida adsorbidas. Por el contrario, el efecto de la incertidumbre analítica es prácticamente constante y resulta más evidente a bajas concentraciones

Tabla 2. Ajuste de la adsorción de IMZ a isothermas lineal y de Freundlich

	Lineal		Freundlich		$1/n$
	$\Sigma(q - q_m)^2$	K_D	$\Sigma(q - q_m)^2$	K_f	
SSQ	6.01		2.49		
Promedio		0.44		0.49	0.94
CV (%)†		10.6		32.6	20.2
Isoterma única	17.34	0.44	17.0	0.49	0.94

†Coeficiente de variación

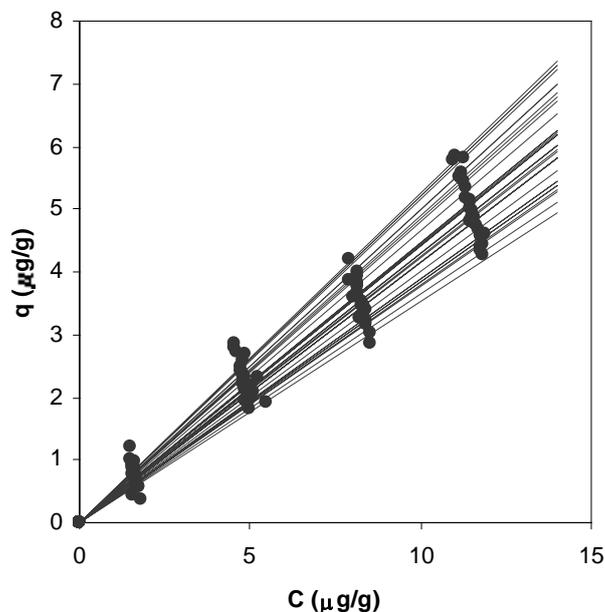


Fig. 1. Adsorción de IMZ en los 32 puntos muestreados. Los círculos representan los datos experimentales de equilibrio. Las líneas muestran el ajuste empleando una isoterma lineal para cada punto de muestreo.

En la Fig. 1 aparecen las isotermas de adsorción lineales para los 32 puntos muestreados. Los valores estadísticos de estos ajustes se recogen en la Tabla 2. El valor promedio obtenido para K_D era 0.44, que concuerda con resultados de trabajos previos (Álvarez-Benedí et al., 1998).

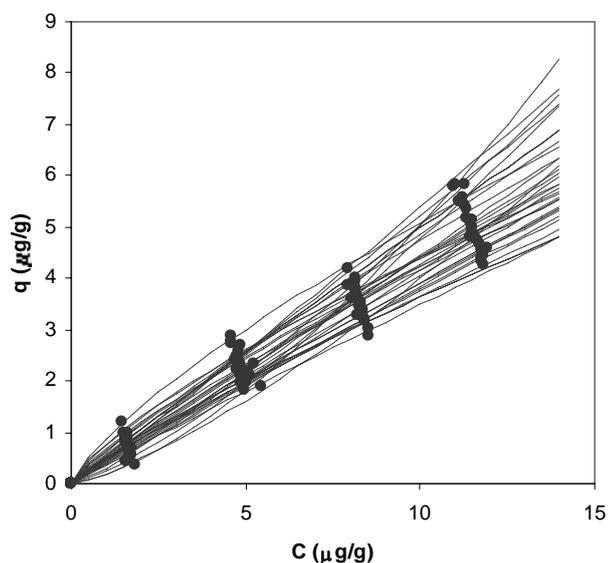


Fig. 2. Adsorción de IMZ en los 32 puntos muestreados. Los círculos representan los datos experimentales de equilibrio. Las líneas muestran el ajuste empleando una isoterma tipo Freundlich para cada punto de muestreo.

Como era de esperar, el ajuste de los resultados experimentales resultó mejor, en términos de SSQ, para la isoterma de Freundlich (Fig. 2) debido al mayor número de parámetros de ajuste. El valor promedio de los coeficientes de linealidad de las isotermas de Freundlich ($1/n$) era próximo a 1, lo que confirma la validez de la isoterma lineal, que proporcionan sin embargo un valor superior de SSQ. Las isotermas de Freundlich sobreajustan los datos experimentales, incluyendo la incertidumbre analítica o ruido. Por esta razón, el intervalo de valores para los parámetros de esta isoterma es muy amplio, obteniéndose coeficientes de variación elevados.

Con el objetivo de evaluar las posibilidades de las isotermas lineal y de Freundlich en estudios de adsorción de metil-imazametabenz a escala de campo con modelos que no consideren variabilidad, se ajustaron todos los datos experimentales a una única isoterma. Los resultados del ajuste se recogen en la Tabla 2. Los coeficientes para ambas isotermas coinciden con los valores promedios calculados para los 32 puntos de muestreo. En este caso, sin embargo, los valores de SSQ son muy similares, no existiendo razones que aconsejen el empleo de la isoterma de Freundlich. Según estos resultados, únicamente se consideró la isoterma lineal para caracterizar la variabilidad espacial de la adsorción de metil-imazametabenz, aunque podría haberse llegado a resultados similares empleando isotermas no lineales.

La Tabla 3 muestra el resultado del análisis estadístico de los valores obtenidos para K_D en comparación con otras propiedades del suelo seleccionadas teniendo en cuenta estudios previos (Cartón et al., 1997; Álvarez-Benedí et al., 1998). Cabe destacar la similitud de los valores del coeficiente de variación de K_D y la *Materia Orgánica*. En todos los casos puede asumirse normalidad de las distribuciones ya que el test de Shapiro-Wilkes proporciona valores de p superiores a 0.05. Sin embargo, los valores de *Skewness*, muestran una distribución de pH ligeramente asimétrica hacia valores superiores, mientras que para el contenido de materia orgánica y arcilla se observa el comportamiento contrario. El test de dependencia temporal basado en los valores promedios de filas y columnas de la rejilla de muestreo no mostró ninguna tendencia de los datos en pH , MO , $\%arcilla$ y K_D . Los cálculos de semivariogramas direccionales de K_D , realizados con una tolerancia angular el 20%, tampoco revelaron diferencias concluyentes. Los valores del *nugget* representan el error de la medida y se calcularon a partir de la estimación previa de la incertidumbre analítica de este estudio, $0.63 \mu\text{g/g}$. Como este valor representa la desviación máxima en la cantidad adsorbida de IMZ, q , en el intervalo de concentración de disoluciones de este estudio, pueden calcularse las diferencias máximas en K_D debido al error de medida y la semivarianza $G_0 = 0.0015$. Tomando este valor como *nugget* en la modelización del semivariograma, los parámetros de ajuste para el modelo esférico resultaron $a = 14.3 \text{ m}$ y $G = 0.00096$, con una SSQ de los errores residuales de la semivarianza de $5.47\text{E-}07$. Otros modelos de semivariograma, como el exponencial o el gaussiano, no mejoraron los resultados del ajuste.

Tabla 3. Estadística descriptiva para K_D y otras propiedades del suelo empleado en este estudio (32 puntos muestreados)

	K_D	MO	pH	% Arcilla
Promedio	0.44	1.69	8.01	29.59
Desv. estándar	0.05	0.17	0.08	2.07
CV (%)	10.60	10.80	1.05	7.00
<i>Skewness</i>	0.296	-0.896	0.336	-0.026
<i>Kurtosis</i>	-0.737	1.330	-0.073	-0.928
<i>Shapiro-Wilkes</i>	W=0.9576 p<0.2824	W=0.9481 p<0.1560	W=0.9657 p<0.4500	W=0.9354 p<0.0676

Teniendo en cuenta la relación $G/(G+G_0)$, la variabilidad espacial contribuye aproximadamente un 40% en la variabilidad máxima de K_D . El intervalo es relativamente pequeño ($a = 14.3 \text{ m}$), lo que indica que el efecto de escala en la variabilidad espacial de la adsorción puede resultar importante incluso en distancias cortas. La estimación de la adsorción de metil-imazametabenz a escala de campo requerirá, por tanto, un elevado esfuerzo de muestreo y estudios de adsorción intensivos y un análisis geoestadístico de los resultados. Este trabajo se reduciría si fuera posible predecir la adsorción de IMZ a partir de otras propiedades del suelo más fáciles de medir. Con este objetivo se realizó una regresión múltiple usando los valores de K_D

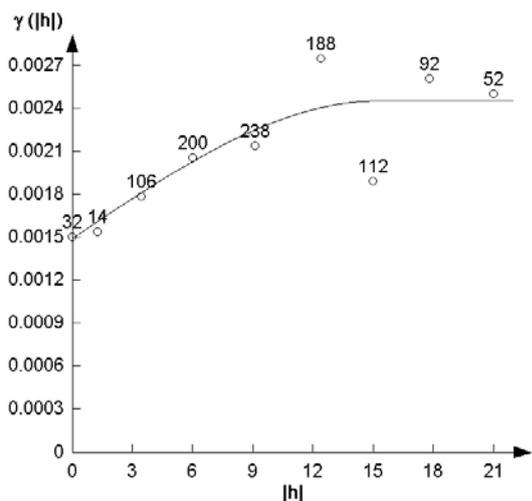


Fig. 3. Semivariograma para el parámetro K_D (círculos) y el modelo esférico (línea). Los valores indican el número de pares usados en el cálculo de cada punto.

y las diferentes propiedades del suelo en los 32 puntos de muestreo (Fig. 4), obteniendo la expresión:

$$K_D = .127 \cdot MO - .0044 \cdot \text{arcilla} - .044 \cdot pH \quad r^2 = .991 \quad (4)$$

siendo r^2 el coeficiente de determinación múltiple.

El error estándar de la estimación, que tiene en cuenta la dispersión de los valores observados respecto a la línea de ajuste, fue 0.056. Los errores estándar para los coeficientes de MO , % *arcilla* y pH fueron 0.044, 0.004 y 0.016, respectivamente. Un ajuste de K_D en función únicamente de la materia orgánica (MO) proporcionó un error de 0.076 y $r^2=0.987$. Si se añade % *arcilla* como variable, el error pasa a ser 0.059 y r^2 aumenta a 0.990, muy próximo al valor obtenido con las tres variables. Estos resultados evidencian la importancia de la materia orgánica en la predicción de K_D . La Fig. 5 muestra el efecto de la *Materia Orgánica* en la reducción del ruido de los puntos experimentales, particularmente en el intervalo de bajas concentraciones. En la misma figura se presenta, de forma gráfica, la poca diferencia práctica entre la isoterma lineal y la de Freundlich, cuando se utiliza un único ajuste para todos los puntos.

Por otra parte, se obtiene una dependencia negativa de K_D con el contenido en arcilla, en desacuerdo con resultados en trabajos previos. Ha de tenerse en cuenta, sin embargo, que el pequeño intervalo de variación del % de *arcilla* (entre 27 y 32 %) y el pH (entre 7.8 y 8.3) en los suelos en estudio, no permite extrapolar conclusiones sobre la influencia de estos parámetros en otro tipo de suelos.

Se realizó, además, un análisis geoestadístico con los datos de pH , contenido de materia orgánica y de arcilla. No se observó dependencia espacial del pH , probablemente debido a la escasa variación de esta propiedad en el suelo estudiado. Los resultados del análisis para MO y K_D (Tabla 4) sugieren que parámetros de la adsorción de IMZ a escala de campo, tan importantes como la relación $G/(G+G_0)$

pueden aproximarse a sus respectivos valores de MO . Los diagramas de contorno de K_D y MO presentados en la Fig. 6 sugieren patrones aproximados, a pesar de la relativamente escasa variación de dichos parámetros en este estudio.

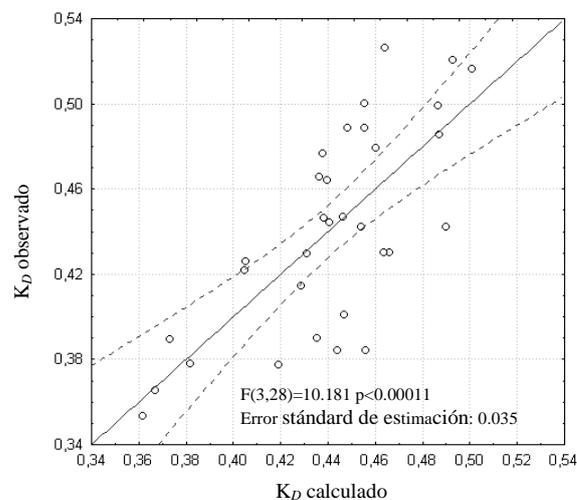


Fig. 4. Valores observados de K_D frente a los calculados con la correlación propuesta en función de MO , %*arcilla* y pH . Las líneas discontinuas representan un nivel de confianza del 95%.

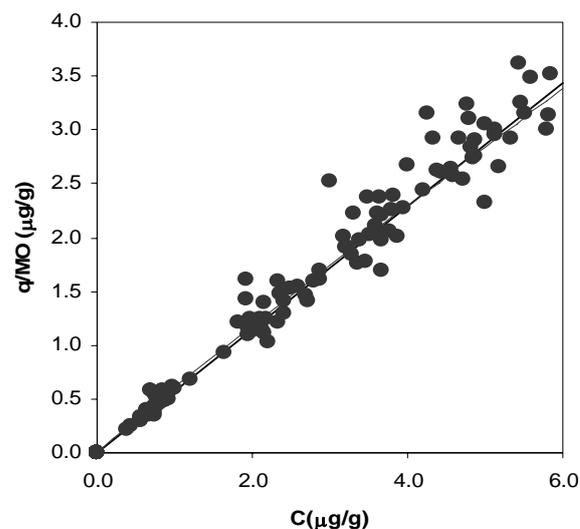


Fig. 5 Ajuste de los datos de equilibrio experimentales de adsorción de IMZ a una única isoterma. Línea continua: isoterma lineal, línea discontinua: isoterma Freundlich.

Tabla 4. Resultados del ajuste, según el modelo esférico, de los semivariogramas empleados en el análisis geoestadístico.

	K_D	MO	% <i>Arcilla</i>
Intervalo (a en m)	14.3	11.3	9.3
<i>Nugget</i> (G_0)	0.0015	0.030	1.0
<i>Sill</i> ($G+G_0$)	0.00096	0.024	3.9
Dependencia espacial	40	44	80
$G/(G+G_0) \times 100$			

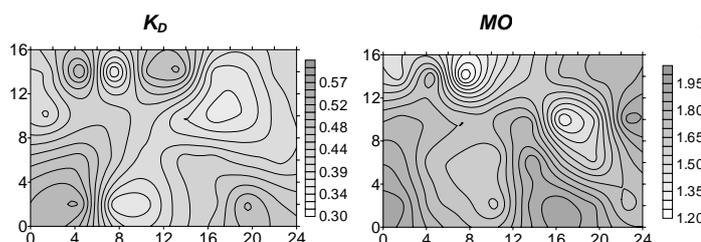


Fig. 6. Diagramas de Contorno de la distribución espacial de K_D y del contenido de Materia Orgánica

4.- Conclusiones

Se han obtenido experimentalmente 160 puntos de equilibrio de adsorción usando 32 lugares de muestreo. La variabilidad de los valores de equilibrio aumentó con la concentración de las disoluciones, a pesar de la existencia de una variabilidad residual cuando $c \rightarrow 0$. Esto implica dos contribuciones a la variabilidad, una debida a la incertidumbre analítica y otra a la verdadera variabilidad espacial.

El empleo de isothermas no-lineales proporcionó mejores resultados en el ajuste de isothermas de adsorción para cada uno de los 32 puntos de muestreo, posiblemente debido a la existencia de un parámetro adicional. Sin embargo, cuando se ajusta una única isoterma para los 32 puntos, los errores empleando isoterma lineal y de Freundlich son muy similares. El menor valor del error de ajuste obtenido trabajando con una isoterma para cada punto de muestreo puede atribuirse a un efecto de sobreajuste de los resultados experimentales, que incluye el ruido de la incertidumbre analítica. Los elevados valores obtenidos para los coeficientes de variación de K_f y $1/n$ concuerdan con esta interpretación.

El valor de $CV = 10.6\%$, calculado para K_D (Tabla 2) está de acuerdo con la clasificación del coeficiente de adsorción realizado por Mulla y McBratney (2002) como propiedad del suelo de variabilidad pequeña a moderada. El valor de $CV = 32.6\%$, obtenido para K_f clasificaría a esta propiedad como de variabilidad elevada. El número de muestras (n) necesario para estimar el promedio de una población es proporcional a CV^2 (Warrick y Nielsen, 1980), y por lo tanto es nueve veces mayor para K_f que para K_D . Este criterio es también importante en la selección de un modelo para adsorción de metil-imazametabenz a escala de campo.

El modelo de semivariograma esférico describió adecuadamente la variabilidad espacial de la adsorción de IMZ. El valor del *nugget*, que representa la variabilidad aleatoria sin correlación espacial supuso un 60% de la variabilidad total. No se encontró una correlación espacial significativa a distancias superiores a 14.3 m.

Se realizó una regresión múltiple relacionando el coeficiente de adsorción, K_D , con las variables independientes pH , MO y contenido en *arcilla*. La *materia orgánica* resultó la variable de mayor influencia, si bien ha de tenerse en cuenta que el estrecho intervalo de pH y *arcilla* en las muestras estudiadas no permite generalizar los resultados para estas variables. La regresión múltiple ha

resultado una herramienta muy adecuada para la caracterización de la adsorción de pesticidas a escala de campo. Siguiendo el esquema sugerido en este trabajo, puede reducirse el esfuerzo experimental correlacionando la adsorción con las propiedades físico-químicas del suelo.

Finalmente, puede sugerirse un procedimiento alternativo para generar una distribución de isothermas de adsorción que tenga en cuenta la variabilidad espacial. Primero se generaría una isoterma de adsorción empleando una muestra representativa del suelo, empleando sus coeficientes como valores promedios aparentes de ese campo. La variabilidad podría describirse asumiendo los coeficientes de variación de otras propiedades del suelo relacionadas con la adsorción como *materia orgánica* o contenido en *arcilla*. En nuestro caso este procedimiento sería válido para estimar la variabilidad de K_D ($CV_{KD} = 10.6\%$) a partir de MO ($CV_{OM} = 10.8\%$). En el caso de Freundlich, el CV pudo ser mayor (en nuestro caso $CV_{Kf} = 32.6\%$) debido a la existencia de sobreajustes que incluyen la incertidumbre analítica y no pueden atribuirse a variabilidad espacial. Si no se dispone de datos experimentales de adsorción de un herbicida determinado a escala de campo para su aplicación en modelos, pueden emplearse datos del análisis geoestadístico de propiedades del suelo previamente seleccionadas mediante regresiones múltiples (en nuestro caso contenido en *materia orgánica*) para estimar los semivariogramas de K_D .

Bibliografía

- Álvarez-Benedí, J., A. Cartón, y J.C. Fernández. 1998. Sorption of Tribenuron-methyl, Chlorsulfuron, and Imazamethabenz-methyl by Soils. *J. Agric. Food. Chem.* 46:2840-2844.
- Brusseau, M.L., y P.S.C. Rao. 1989. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Crit. Rev. Environ. Control.* 19: 33-99.
- Cartón, A., T. Isla, y J. Álvarez-Benedí. 1997. Sorption-Desorption of Imazamethabenz on Three Spanish Soils. *J. Agric. Food. Chem.* 45:1454-1458.
- Cressie N.A.C. 1993. *Statistics for spatial data. Wiley series in probability and mathematical statistics.* New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Gennari, M., M. Nègre, y E. Raimondo. 1994. Effect of soil properties on adsorption of acifluorfen. *J. Agric. Food. Chem.* 42: 2329-2332.
- Green R.E., y S. W. Karickhoff. 1990. Sorption estimates for modeling. p. 80-99. In H.H. Cheng (ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.* Soil Science Society of America Book Series No.2: Madison WI.
- Isaaks, E.H., y R.M. Srivastava. 1989. An Introduction to Applied Geostatistics. P. 369-400. In: Isaaks, E.H. and R.M. Srivastava. Chapter 16. *Modeling the sample variogram.* Oxford University Press. NY.
- Koskinen, W.C., and H.H. Cheng. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T Adsorption-Desorption in Soil. *J. Environ. Qual.* 12:325-330.
- Li, J., C.H. Langford, y D.S. Gamble. 1996. Atrazine sorption by a mineral soil: effects of soil size fractions and temperature. *J. Agric. Food. Chem.* 44: 3680-3684.
- Mulla, D.J., aynd A. B. McBratney. 2002. Soil Spatial Variability. P. 343-373. In: A. W. Warrick, (ed.). *Soil Physics Companion.* CRC Press: Boca Raton, FL.
- Novak, J.M., T.B. Moorman, y C.A. Cambardella. 1997. Atrazine Sorption at the Field Scale in Relation to Soils and Landscape Position. *J. Environ. Qual.* 26: 1271-1277.
- Pannatier Y., 1996. *VARIOWIN: Software for Spatial Data Analysis in 2D.* Springer-Verlag. New York, NY.

- Pusino, A., S. Petretto, y C. Gessa. 1997. Adsorption and desorption of Imazapyr by soil. *J. Agric. Food. Chem.* 45:1012-1016.
- Tomlin, C., (ed.). 1995. *The pesticide manual*. 10th ed. The Bath Press. Bath, U.K., 1997.
- Vauclin, M., S.R. Vieira, G. Vauchaud, y D.R. Nielsen. 1983. The use of co-kriging with limited field observations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:175-184.
- Warrick, A.W., y D. R. Nielsen. 1980. Spatial Variability of Soil Physical Properties in the Field. P.319-355. *In: Applications of Soil Physics*. D. Hillel (ed.). Academic Press. New York.
- Wood L.S., H.D. Scott, D.B. Marx, y T. L. 1987. Variability in sorption coefficients of metolachlor on a Captina silt loam. *J. Environ. Qual.* 16:251-25

