

# Estudio de sorción de los insecticidas imidacloprid y tiametoxam en muestras de suelo

Sorption study of imidacloprid and thiamethoxam  
insecticides in soils samples

Estudo da sorção de inseticidas imidacloprid e  
tiametoxam em amostras de solo

Gretty Ettiene<sup>1\*</sup>, Roberto Bauza<sup>2</sup>, Luis Sandoval<sup>3</sup>, Deisy Medina<sup>1</sup>,  
Johanna Raga<sup>4</sup>, Magally Quiros<sup>5†</sup>, Yadira Petit<sup>5</sup>, Nedy Poleo<sup>5</sup>,  
Idelma Dorado<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Agronomía, Universidad del Zulia (LUZ). <sup>2</sup>Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, LUZ. <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Agronómicas, Facultad de Agronomía, LUZ. <sup>4</sup>Laboratorio de Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, LUZ. <sup>5</sup>Departamento Fitosanitario, Facultad de Agronomía, LUZ. Maracaibo, Venezuela.

## Resumen

La contaminación de suelos y aguas por insecticidas es un tema importante que aborda una problemática preocupante y actual, cuyas soluciones requieren de una comprensión que va más allá del simple conocimiento que racionaliza el uso pragmático de los insecticidas en las actividades agrícolas. Una arista de esta comprensión, imprescindible de asumir y manejar, es el conocimiento técnico y científico de los procesos por los cuales los insecticidas y sus metabolitos interactúan con las partículas de suelo en la solución circundante. Por ello, en este trabajo se estudió la sorción en muestras de suelo de dos insecticidas neonicotenoideos, imidacloprid y tiametoxam, relevantes por la difusión de su uso actual, a nivel mundial, y su potencial persistencia y acumulación en los suelos. Las muestras de suelo provinieron del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola (CESID Frutícola y Apícola) de CORPOZULIA (10°49'46,6" N, 71°46'29,2" O) y la granja RFA, ambas, unidades productoras de guayaba (*Psidium guajava* L.), localizadas en el estado Zulia. Se

---

Recibido el 19-07-2015 • Aceptado el 03-10-2016

\*Autor de correspondencia e-mail: [gettiene@fa.luz.edu.ve](mailto:gettiene@fa.luz.edu.ve)

realizó una caracterización de los suelos, una aplicación inicial a cinco dosis (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 mg kg<sup>-1</sup>) de cada insecticida y posteriormente, el estudio de sorción. La determinación de los residuos de imidacloprid y tiametoxam, se realizó empleando cromatografía líquida de alta resolución con detección UV-visible. Los resultados indicaron que la sorción de imidacloprid fue mayor que la de tiametoxam. Con respecto, al tipo de suelo, las isothermas de Freundlich indicaron que la capacidad de sorción de imidacloprid y tiametoxam fue mayor en la granja RFA, que en CESID Frutícola y Apícola.

**Palabras clave:** adsorción, isothermas, neonicotinoides.

### Abstract

The pollution of soil and water by insecticides is an important topic and a current problematic whose solutions require comprehending beyond the simple knowledge that rationalizes the pragmatic use of insecticides in the agricultural activities. An edge of this understanding is the technical and scientific knowledge of the processes for which insecticides and metabolites interact with the soil particles in the surrounding solution. Therefore, in this research it the sorption in soil samples was studied of two neonicotinoid insecticides, imidacloprid and thiamethoxam, relevant for the diffusion of their current use, worldwide, and their potential persistence and accumulation in the soils. The soil samples used were from the “Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development (Fruit and Beekeeping CESID)” and the farm RFA, both producing guava (*Psidium guajava* L.), located in Zulia state. A characterization of the soils was performed, an initial application of five doses (1.0; 2.0; 3.0; 4.0 and 5.0 mg kg<sup>-1</sup>) of every insecticide and, later the sorption study. The determination of residues of imidacloprid and thiamethoxam was performed using high resolution liquid chromatography with UV-visible detection. The results showed that imidacloprid sorption was higher than thiamethoxam. Regarding the type of soil, Freundlich’s isotherms indicated that the sorption capacity of imidacloprid and thiamethoxam was higher in RFA than in Fruit and Beekeeping CESID.

**Key words:** adsorption, isotherms, neonicotinoids.

### Resumo

Contaminação do solo e da água por pesticidas é uma questão importante que aborda uma preocupação e problemas atuais cujas soluções exigem uma compreensão que vai além do simples conhecimento que racionaliza o uso pragmático de inseticidas em atividades agrícolas. Uma premissa deste entendimento, essencial de tomar e tratar, é o conhecimento técnico e científico dos processos pelos quais os pesticidas e os seus metabolitos interagem com as partículas do solo na solução circundante. Portanto, neste trabalho foi estudada a sorção em duas amostras de solo, inseticidas neonicotinoides, imidacloprid e tiametoxam, relevantes para a disseminação de seu uso atual em todo o mundo, e sua persistência e acumulação potenciais em solos. As amostras de solo veio

do Centro de Desenvolvimento Socialista Pesquisa e frutas e apicultura (CESID frutas e Apicultura) de Corpozulia (10°49'46,6" N, 71°46'29,2" O) e fazenda RFA ambas as unidades produtoras de goiaba (*Psidium guajava* L.), localizada no estado de Zulia. Se fez uma caracterização do solo, e uma aplicação inicial de cinco doses (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; e 5,0 mg kg<sup>-1</sup>). A determinação dos resíduos de imidacloprid e tiametoxam, foi realizada utilizando cromatografia líquida de alta resolução com detecção de UV-visível. Os resultados indicaram que a sorção foi maior do que o tiametoxame imidaclopride. Com relação ao tipo de solo, isotermas de Freundlich indicou que a capacidade de sorção de imidacloprid e tiametoxam foi maior na fazenda FRG, que CESID frutas e apicultura.

**Palavras-chave:** isotermas de adsorção, neonicotenoídeos.

## Introducción

Los insecticidas son sustancias empleadas para el combate y control de artrópodos considerados plagas; sin embargo, pueden llegar a constituir un gran problema de salud pública y ambiental porque son igualmente nocivos, en diferente medida, para los humanos y animales y ser altamente contaminantes del ambiente y ser perjudiciales para los ecosistemas (Goulson, 2013), en función de sus grados de toxicidad. En este sentido, los insecticidas pueden llegar a contaminar las aguas superficiales por mecanismos de escorrentía, cuando son aplicados rutinariamente en los campos de cultivo próximos a los depósitos de agua naturales; pero, también, pueden contaminar los suelos cuando son aplicados directamente a su superficie o indirectamente cuando son asperjados a los cultivos; asimismo, pueden contaminar las aguas subterráneas, al percolar hasta ellas en los suelos contaminados (Narváez *et al.*, 2012).

Los complejos mecanismos que rigen la evolución de los insecticidas en los suelos son diversos y están regulados

## Introduction

Insecticides are substances employed for the combat and control of arthropod considered pests; however, these can constitute public health and environmental problems because insecticides are harmful for humans and animals and are highly contaminants to the environment and the ecosystems (Goulson, 2013), depending on their toxicity degree. In this sense, insecticides can contaminate superficial water by runoff mechanisms when are applied continuously in the crops next to the deposits of natural water; but can also contaminate the soils when applied directly to the surface or indirectly when are sprayed to the crops; likewise, they can contaminate underground water percolating to them in the contaminated soils (Narváez *et al.*, 2012).

The complex mechanisms that govern the evolution of insecticides in the soils are diverse and are regulated by different physic-chemical processes (Calvet, 1981; Calvet, 1989; Koskinen and Harpers, 1990; Goulson, 2013) such as adsorption

por diferentes procesos fisicoquímicos (Calvet, 1981; Calvet, 1989; Koskinen y Harpers, 1990; Goulson, 2013) como los de adsorción y degradación (fotodegradación, descomposición química, degradación biológica), que contribuyen a su persistencia y los procesos de transferencia a sistemas relacionados con el suelo, tales como los procesos de difusión, escurrentía, lixiviación y volatilización. Estos procesos dependen de las propiedades fisicoquímicas del insecticida y del suelo, la topografía y las condiciones ambientales.

La adsorción se define como un proceso por el cual el insecticida es atrapado o retenido en la superficie de la partícula de suelo e indica el paso de un soluto de la fase líquida (solución del suelo) a las interfases sólido-líquido (Calvet, 1989; Jodeh *et al.*, 2014). Se trata de un proceso reversible que implica la atracción del compuesto hacia la superficie de la partícula de suelo durante un tiempo que depende de la afinidad del compuesto por la superficie.

De manera experimental es muy difícil establecer diferencias entre la sorción (la adsorción 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, el establecimiento de enlaces no reversibles de tipo covalentes entre el insecticida y algunos constituyentes del suelo (Koskinen y Harpers, 1990).

En el suelo, la sorción corresponde a un proceso dinámico de partición de un soluto desde una fase líquida

and degradation (photodegradation, chemical decomposition, biological degradation), that contribute to their persistence and the transfer processes to systems related with the soil, such as the processes of diffusion, runoff, leaching and volatilization. These processes depend on the physicochemical properties of the insecticide and the soil, the topography and the environmental conditions.

Adsorption is defined as a process by which the insecticide is trapped or retained in the surface of the soil particle and indicates the step of a solute of the liquid phase (soil solution) to the solid-liquid interfaces (Calvet, 1989; Jodeh *et al.*, 2014). It is a reversible process that implies attraction of the compound towards the surface of the soil particle during a time that depends on the affinity of the compound by the surface.

Experimentally, it is very difficult to establish differences between the sorption (the adsorption that corresponds to the more or less uniform penetration in the solid phase) and the precipitation, that is, the formation of a crystal phase in the surface of the soil particles and finally, the establishment of non-reversible covalent bounds between the insecticide and some soil constituents (Koskinen and Harpers, 1990).

In the soil, the sorption corresponds to a dynamic partition process of a solute from a liquid phase (the soil solution) to a solid phase, the set of particles that constitute the organ-mineral matrix; thus, the process can be considered more important since it plays a fundamental role in the transport, persistence, transformation

(la solución del suelo) hacia una fase sólida, el conjunto de partículas que constituyen la matriz órgano-mineral, por ello, se puede considerar el proceso más importante puesto que juega un papel fundamental en el transporte, persistencia, transformación y bio-acumulación del insecticida (Bacey, 2000).

Un estudio realizado sobre el metabolismo de insecticidas neonicotinoides en plantas y animales demostró que fueron convertidos en numerosos y variables metabolitos, tanto en las plantas como en los animales y que este metabolismo incluyó varias reacciones como la reducción del grupo nitro, hidrólisis del grupo ciano, demetilación, sulfoxidación, hidroxilación del grupo imidazolidine y tiazolidine, formación de olefinas, hidroxilación de oxadiazina y apertura del anillo, además de dechlorinación del cloropiridil, e igualmente, demostró que clotianidin fue al mismo tiempo, un insecticida y un metabolito del tiametoxam (Nauen *et al.*, 2003; Bonmatin *et al.*, 2015).

Diversos autores (Bacey, 2000; Anhalt *et al.*, 2008; Jeschke y Nauen; 2008; Jeschke *et al.*, 2011; Jodeh *et al.*, 2014) han estudiado las diferentes rutas o vías de degradación del insecticida imidacloprid en el ambiente. Las principales rutas de disipación en el ambiente son la fotólisis acuosa, degradación microbiológica y absorción por las plantas. Este compuesto es estable a pH entre 5 y 7, pero se hidroliza lentamente en solución alcalina estéril (tiempo de vida media  $t_{1/2} = 355$  días). La alta solubilidad en agua y bajo

and bio-accumulation of the insecticide (Bacey, 2000).

A study on the metabolism of neonicotinoids insecticide in plants and animals showed that these converted into diverse and numerous metabolites in plants and animals, and that this metabolism included various reactions such as the reduction of the nitro group, hydrolysis of cyano group, demethylase, sulfoxidation, hydroxylation of the group imidazolidinyl and tiazolidine, formation of olefins, hydroxylation of oxadiazine and ring opening, dechlorination of the chloropyridine; likewise it showed that clothianidin was at the same time an insecticide and a metabolite of thiamethoxam (Nauen *et al.*, 2003; Bonmatin *et al.*, 2015).

Different authors (Bacey, 2000; Anhalt *et al.*, 2008; Jeschke and Nauen; 2008; Jeschke *et al.*, 2011; Jodeh *et al.*, 2014) have studied the different degradation routes of the imidacloprid insecticide in the environment. The main dissipation routes into the environment are aqueous photolysis, microbial degradation and absorption by plants. This compound is stable at pH from 5 to 7, but it hydrolyzes slowly in alkaline sterile solution (average life  $t_{1/2} = 355$  days). The high solubility in water and low partition coefficient octanol/water ( $\log K_{ow}$ ) indicates a low tendency of imidacloprid to adsorb to soil particles. Some mobility studies of imidacloprid in soils revealed that its residues were leached to a depth of 15-30 cm in the field (Bacey, 2000); however, other field studies showed that imidacloprid could be persistent

coeficiente de partición octanol/agua ( $\log K_{ow}$ ) indican una baja tendencia del imidacloprid a adsorberse a las partículas del suelo. Algunos estudios sobre la movilidad del imidacloprid en suelos revelaron que sus residuos fueron lixiviados a una profundidad de 15-30 cm en condiciones de campo (Bacey, 2000); sin embargo, otros estudios de campo demostraron que imidacloprid podría ser persistente en suelos (Cox *et al.*, 1998), con tiempos de vida media que variaron en el intervalo de 27 a 229 días.

La importancia de la comprensión de los procesos de sorción de los insecticidas en los suelos debe estar centrada, no solo desde el punto de vista agrícola sino también con un enfoque ambientalista, que contribuye a concientizar sobre el uso razonable y eficiente de los insecticidas, lo que, en su fin ulterior, no solo conllevará a la disminución de costos en el negocio agrícola, sino también y más importante, a proteger de la contaminación, los suelos, aguas superficiales y subterráneas, a otras especies animales y vegetales y, en definitiva, a los seres humanos. En este trabajo se realizó la caracterización del proceso de adsorción de los insecticidas neonicotenoideos imidacloprid y tiametoxam, mediante un estudio de sorción en muestras de suelos con vocación agrícola, de dos plantaciones de guayabo ubicadas en dos localidades, geográficas y agroecológicamente distintas, del estado Zulia.

## Materiales y métodos

### Caracterización de los suelos

Se tomaron muestras superficiales

in soils (Cox *et al.*, 1998), with average life that varied in the interval from 27 to 229 days

The importance of the understanding of sorption processes of insecticides in the soils must be centered, not only from the agricultural point of view but also with an environmentalist approach that contributes to the awareness of the reasonable and efficient use of insecticides, which will not only lead to the reduction of costs in the agricultural business, but to protect from the pollution, soils, surface and underground water, other animal and vegetable species and humans. In this research, the characterization of the adsorption process of insecticides neonicotenoideos, imidacloprid and thiamethoxam was carried out, using a sorption study in soils samples with agricultural use, at two guava plantations located in two geographic and agro-ecological different locations of Zulia state.

## Materials and methods

### Characterization of the soils

Superficial soil samples (0-15 cm) were taken from the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research (CESID fruit and beekeeping) of CORPOZULIA and the farm RFA. The experimental crop of guava of CESID (10°49'46,6" N and 71°46'29,2" W) is located to the north of Maracaibo's height plain, specifically in Km 27 of the national road that leads to San Rafael of Mojan, Mara municipality, Zulia state. This area has very dry tropical forest conditions, with annual rainfall from 600 to 800 mm distributed

de suelos (0-15 cm) del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola (CESID Frutícola y Apícola) de CORPOZULIA y de la granja RFA. La plantación experimental de guayabos del CESID (10°49'46,6" N y 71°46'29,2" O) está ubicada al norte de la altiplanicie de Maracaibo, específicamente, en el Km 27 de la carretera nacional que conduce a la población San Rafael del Moján, municipio Mara, estado Zulia. Esta zona presenta condiciones de bosque muy seco tropical, con precipitación anual de 600 a 800 mm distribuidos en dos picos bien definidos de abril a mayo y octubre a noviembre, siendo éste último más pronunciado. Presenta evaporación de 2000 a 2200 mm, temperatura media anual de 28 °C y humedad relativa de 75% (COPLANARH, 1975).

La granja RFA se ubica en las coordenadas geográficas: 09°36'02" N y 70°58'33" O, dentro de los límites del municipio Baralt, estado Zulia, situado en el extremo sur de la Costa Oriental del Lago de Maracaibo. Las condiciones agroecológicas imperantes en esta zona corresponden a las de un bosque seco tropical. Las precipitaciones varían entre los 1800 y 3800 mm año<sup>-1</sup>, en un período que se extiende desde mayo a noviembre; la evaporación anual está en el orden de los 2000 mm; presenta un rango de variación anual de temperatura de 27 a 38 °C, debido a su escasa altitud (0 a 50 msnm) y la humedad relativa es de 77% (Ewel *et al.*, 1976). Las muestras se colocaron en bolsas de plástico debidamente identificadas y se trasladaron al laboratorio de análisis

in two well defined peaks from April to May and October to November, being this last one more pronounced. It has evaporation from 2000 to 2200 mm, annual mean temperature of 28 °C and relative humidity of 75% (COPLANARH, 1975).

The RFA farm is located in the coordinates: 09°36'02" N and 70°58'33" W, within the limits of Baralt municipality, Zulia state, located in the south of the Eastern Coast of Maracaibo's Lake. The prevailing agro-ecological conditions in this area belong to dry tropical forest. Precipitation varies from 1800 to 3800 mm year<sup>-1</sup>, in a period that extends from May to November; the annual evaporation is of 2000 mm; with an annual range of temperature variation from 27 to 38 °C, due to its low altitude (0 to 50 masl) and the relative humidity is of 77% (Ewel *et al.*, 1976). Samples were placed in identified plastic bags and taken to the laboratory of analysis taking the necessary precautions to preserve them from deterioration that produces the environmental conditions.

Before applying the treatments, samples dried at environmental temperature for 24 h, subsequently, samples were taken to a 2 mm sieve. The general soil properties are presented in table 1.

### Study of sorption

The centrifugation method reported by Yazgan *et al.* (2005) was employed for studying the sorption. For this reason, five concentration levels were evaluated (1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 mg kg<sup>-1</sup>) of each one of the insecticides in the soils of both guava plantations.

tomando las precauciones necesarias para preservarlas del deterioro que producen las condiciones ambientales.

Antes de aplicar los tratamientos, las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente, se pasaron por un tamiz de 2 mm. Las propiedades generales de los suelos se presentan en el cuadro 1.

### Estudio de sorción

Para el estudio de sorción se empleó el método de centrifugación reportado por Yazgan *et al.* (2005). Para ello, se evaluaron cinco niveles de concentración (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 mg·kg<sup>-1</sup>) de cada uno de los insecticidas en los suelos de ambas plantaciones de guayabo.

El sistema constó de 30 cartuchos SPE vacíos (6 mL de capacidad cada uno), a los cuales se les colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio y se acoplaron a un vial (2 mL de capacidad), se adicionaron 5 g de muestra de suelo a cada cartucho

The system consisted of 30 SPE empty cartridges (6 mL of capacity each), placing a small amount of wool glass to each, and were coupled to a vial (2 mL of capacity), 5 g of the soil sample were added to each cartridge; later, aqueous solutions of imidacloprid and thiamethoxam were added to obtain five concentration levels. The essays were carried out by triplicate for each concentration and type of soil (three cartridges x five concentrations x two floors). Subsequently, deionized water was added to each cartridge, in the case of the soil samples from the CESID, 1.66 mL were added to obtain a soil:water relationship of 3.0 and in the case of RFA samples 3.32 mL of deionized water, obtaining a soil:water relationship of 1.50. The superior part of the cartridge was covered to prevent the evaporation of the insecticides and water. After 24 h of equilibrium, samples were subjected to centrifugation for 10 min at 4500 rpm and the extracts were collected in amber vials, initially coupled to

**Cuadro 1. Caracterización físico-química de los suelos del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y de la granja RFA.**

**Table 1. Physico-chemical characterization of the soils of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.**

Suelo	pH	Carbono orgánico (%)	Arena (%)	Arcilla (%)	Limo (%)	CE (ds·m <sup>-1</sup> )	Textura
RFA	7,73	0,91	12,50	20,00	67,50	0,24	Franco limoso
CESID	8,38	0,73	77,50	2,50	20,00	0,02	Areno francoso



y seguidamente, se agregaron soluciones acuosas de imidacloprid y tiametoxam, para obtener los cinco niveles de concentración. Los ensayos se realizaron por triplicado para cada concentración y tipo de suelo (tres cartuchos x cinco concentraciones x dos suelos). Seguidamente, se adicionó agua desionizada a cada cartucho, en el caso de las muestras de suelo del CESID, se adicionaron 1,66 mL para obtener una relación suelo:agua de 3,0 y en el caso de las muestras de RFA 3,32 mL de agua desionizada, obteniéndose una relación suelo:agua de 1,50. La parte superior del cartucho se cubrió para evitar la evaporación de los insecticidas y del agua. Después de 24 h de equilibrio, las muestras se sometieron a centrifugación por 10 min a 4500 rpm y los extractos se recolectaron en los viales ámbar, acoplados inicialmente al cartucho. Finalmente, los extractos se filtraron con filtros de nylon y se almacenaron hasta su análisis a 4 °C.

#### **Determinación de los residuos de imidacloprid y thiametoxam**

La determinación de los residuos de imidacloprid y tiametoxam se realizó por cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa empleando un cromatógrafo líquido (Shimadzu, SCL 10A), equipado con una bomba cuaternaria (Shimadzu 10A), una columna  $C_{18}$ , Zorbax SB (4,6 mm ID x 250 mm x 5  $\mu$ m) y un detector UV/vis (Shimadzu SPD-10A) operado a 270 nm. Como fase móvil se empleó una mezcla de acetonitrilo/agua (25:75% v/v) a un flujo de 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$ . La cuantificación se realizó a través de una curva de calibración de estándares

the cartridge. Finally, extracts were filtered with nylon filters and stored until their analysis at 4 °C.

#### **Residue determination of imidacloprid and thiametoxam**

The residue determination of imidacloprid and thiamethoxam was carried out by high resolution liquid chromatography in reverse phase using a liquid chromatograph (Shimadzu, SCL 10A), equipped with a quaternary pump (Shimadzu 10A), a  $C_{18}$  column, Zorbax SB (4.6 mm ID x 250 mm x 5  $\mu$ m) and an UV/vis detector (Shimadzu SPD-10A) operated at 270 nm. As a mobile phase a mixture of acetonitrile/water (25:75% v/v) was used to a flow of 1.0 mL  $\text{min}^{-1}$ . The quantification was carried out using a calibration curve of standards of imidacloprid and thiamethoxam prepared at concentrations from 0.50-10.00 mg  $\text{L}^{-1}$  (Ettiene *et al.*, 2013). The analytical data was obtained using 1.1 Cromat software (Xagasoft System, C.A.).

The amount of insecticides sipped in the soils was determined as the difference between the amount of the insecticide initially present in the addition solution and the amount of insecticide obtained after the balance in the aqueous phase. In each type of soil, a triplicate of whites was used.

In table 2 are presented the equations employed in this research in the sorption study of the insecticides imidacloprid and thiamethoxam applied to the soil samples of the plantations of CESID and RFA.

#### **Experimental design**

A completely split plot  $2^2 \times 5$  randomized design was used and

de imidacloprid y tiametoxam preparadas a concentraciones entre 0,50-10,00 mg·L<sup>-1</sup> (Ettiene *et al.*, 2013). Los datos analíticos se obtuvieron empleando el software Cromat 1.1 (Sistema Xagasoft, C.A).

La cantidad de los insecticidas sorbidos en los suelos se determinó como la diferencia entre la cantidad de insecticida presente inicialmente en la solución de adición y la cantidad de insecticida obtenido después del equilibrio en la fase acuosa. En cada tipo de suelo se usó triplicado de los blancos.

En el cuadro 2 se presentan las ecuaciones empleadas en esta investigación en el estudio de sorción de los insecticidas imidacloprid y tiametoxam aplicados a las muestras de suelo de las plantaciones del CESID y RFA.

### Diseño experimental

Se usó un diseño experimental totalmente al azar con arreglo de tratamientos factorial 2<sup>2</sup> x 5 y seis repeticiones (20 tratamientos y 120 observaciones) y los factores estudiados correspondieron a insecticida (imidacloprid y tiametoxam), suelo (CESID y RFA) y concentración inicial del insecticida (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 mg·kg<sup>-1</sup>).

Los datos obtenidos se procesaron con el programa estadístico SAS, versión 9.0 (SAS Institute Inc., 2002) empleando el procedimiento PROC GLM para los análisis de varianza, con pruebas de separación de medias de *t* de student y Tukey (HDS, Prueba de Rango Estudentizado) para efectos principales, comparando dos medias o más de dos, respectivamente y pruebas

six replications (20 treatments and 120 observations) and the studied factors corresponded to the insecticide (imidacloprid and thiamethoxam), soil (CESID and RFA) and the initial concentration of the insecticide (1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 mg·kg<sup>-1</sup>). The data obtained was processed with the statistical program SAS, version 9.0 (SAS Institute Inc., 2002) using the PROC GLM procedure for the variance analysis, with separation tests of means of *t* student test and Tukey (HDS, student range test) for main effects, comparing two means or more than two, respectively and separation mean tests using the minimum quadratic mean method for the interactions, adjusted by Tukey for multiple comparisons.

## Results and discussion

### Properties of the soils

According to the relative proportions of the particles of sand, loam and clay (table 1), the texture of the soils of the RFA is established as clay loamy and according to the American taxonomic classification system these soils are Typic Haplargids; meanwhile, in CESID the soils have clay sandy texture, taxonomically classified as Typic Haplargids (Noguera and Mata, 1992; Quijada *et al.*, 2007).

In the soils of RFA it was observed good aeration, from medium to low permeability and from medium to high capacity of water retention, meanwhile in CESID the soils presented good aeration, high permeability and from low to medium capacity of water retention and nutrients.

**Cuadro 2. Ecuaciones empleadas en el estudio de sorción de los insecticidas aplicados a las muestras de suelo del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA y de la granja RFA.**

**Table 2. Equations used in the sorption study of the insecticides applied to the soil samples of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.**

	Ecuación	Parámetros
<b>1</b>	<p>Cantidad de insecticida sorbido en el suelo:</p> $CI_{mg \cdot Kg^{-1}} = \frac{[C_o] - [C_e]}{m} \cdot v$	<p><i>CI</i>: Cantidad del insecticida en mg·Kg<sup>-1</sup>.  <i>C<sub>o</sub></i>: Concentración inicial en mg L<sup>-1</sup>.  <i>C<sub>e</sub></i>: Concentración en equilibrio en mg L<sup>-1</sup>.  <i>v</i>: Volumen de solución en L.  <i>m</i>: Masa del suelo en kg</p>
<b>2</b>	<p>Coefficiente de sorción o partición:</p> $K_d = [C_s] / [C_{sol}]$	<p><i>K<sub>d</sub></i>: Coeficiente de sorción.  <i>C<sub>s</sub></i>: Concentraciones promedio en equilibrio de los insecticidas sorbidos en suelo.  <i>C<sub>sol</sub></i>: Concentraciones promedio de los insecticidas en fase acuosa.</p>
<b>3</b>	<p>Normalización del coeficiente de sorción respecto al contenido de carbono orgánico:</p> $K_{oc} = K_d \cdot 100 / CO$	<p><i>K<sub>oc</sub></i>: <i>K<sub>d</sub></i> normalizado.  <i>K<sub>d</sub></i>: Coeficiente de sorción.  <i>CO</i>: Contenido de carbono orgánico en porcentaje.</p>
<b>4</b>	<p>Capacidad de adsorción de Freundlich:</p> $\log [C_s] = \log K_f + 1 / n \cdot \log [C_{sol}]$	<p><i>log</i>: Transformación logarítmica.  <i>C<sub>s</sub></i>: Concentraciones promedio en equilibrio de los insecticidas sorbidos en suelo.  <i>K<sub>f</sub></i>: Constante de Freundlich: Intercepto de la regresión lineal que representa la capacidad de sorción de los suelos.  <i>n</i>: Constante de Freundlich: Pendiente de la regresión lineal que indica la intensidad de la sorción.  <i>C<sub>sol</sub></i>: Concentraciones promedio de los insecticidas en fase acuosa.</p>

Fuente: Kippling, 1965; Yazgan *et al.*, 2005.

de separación de medias empleando el método de medias cuadráticas mínimas para las interacciones, ajustadas mediante Tukey para comparaciones múltiples.

## Resultados y discusión

### Propiedades de los suelos

Según las proporciones relativas de las partículas de arena, limo y arcilla (cuadro 1), la textura de los suelos de la granja RFA se establece como franco limosa y bajo el sistema de clasificación taxonómica americano estos son suelos Typic Haplargids, mientras que en el CESID los suelos son de textura areno francosa, clasificados taxonómicamente como Typic Haplargids (Noguera y Mata, 1992; Quijada *et al.*, 2007).

En los suelos de RFA se observó buena aireación, de media a baja permeabilidad y de media a mucha capacidad de retención de agua, mientras que en el CESID los suelos presentan buena aireación, alta permeabilidad y de poca a media capacidad de retención de agua y nutrientes.

### Estudio de sorción

Las cantidades ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de imidacloprid y tiametoxam sorbidas en las muestras de suelo de ambas plantaciones de guayabo se obtuvieron empleando la ecuación 1 (Yazgan *et al.*, 2005) que se muestra en el cuadro 2.

Los coeficientes de sorción ( $K_d$ ), también denominados coeficientes de partición, se obtuvieron graficando las concentraciones promedio en equilibrio de los dos insecticidas sorbidos en las muestras de suelo [ $C_s$ ] en función de

### Sorption study

The amounts ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) of imidacloprid and thiamethoxam sipped in the soil samples of both guava plantations were obtained using equation 1 (Yazgan *et al.*, 2005) shown in table 2.

Sorption coefficients ( $K_d$ ), also called partition coefficients were obtained graphing the average concentrations in balance of the two insecticides sipped in the soil samples [ $C_s$ ] depending on the average concentrations of insecticides in the aqueous phase [ $C_{so}$ ], through equation 2 (Yazgan *et al.*, 2005) of table 2.  $K_d$  coefficients were normalized concerning the content of organic carbon of each soil sample ( $K_{oc}$ ) applying equation 3 (Kippling, 1965; Yazgan *et al.*, 2005) shown on table 2.

Figure 1 shows the adsorption isotherms of the insecticide thiamethoxam obtained in the soils of CESID and the farm RFA. A significant effect was observed ( $p<0.05$ ) of the type of soil on the sorption of the insecticide resulting higher in the soils of RFA ( $2.8117 \pm 1.4435 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) than in the ones of the CESID ( $1.1893 \pm 0.4098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

The adsorption isotherms of imidacloprid insecticide obtained in the soils of the CESID and of the farm RFA are shown in figure 2. A similar behavior to the retrieved with thiamethoxam was observed: higher sorption in the soils of RFA ( $2.9572 \pm 1.5638 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) than in those of CESID ( $2.0637 \pm 0.8318 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), resulting this difference of the amount of the insecticide adsorbed significant ( $p<0.05$ ) by effect of the type of soil.

las concentraciones promedio de los insecticidas en la fase acuosa [ $C_{sol}$ ], mediante la ecuación 2 (Yazgan *et al.*, 2005) del cuadro 2. Los coeficientes  $K_d$  se normalizaron respecto al contenido de carbono orgánico de cada muestra de suelo ( $K_{oc}$ ) aplicando la ecuación 3 (Kippling, 1965; Yazgan *et al.*, 2005) que se muestra en el cuadro 2.

En la figura 1 se presentan las isotermas de adsorción del insecticida tiametoxam obtenidas en los suelos del CESID y de la granja RFA. Se observó un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) del tipo de suelo sobre la sorción del insecticida resultando mayor en los suelos de RFA ( $2,8117 \pm 1,4435 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) que en los del CESID ( $1,1893 \pm 0,4098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Las isotermas de adsorción del insecticida imidacloprid obtenidas en los suelos del CESID y de la granja RFA se muestran en la figura 2. Se observó un comportamiento similar al obtenido con tiametoxam: mayor sorción en los suelos de RFA ( $2,9572 \pm 1,5638 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) que en los del CESID ( $2,0637 \pm 0,8318 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), resultando significativa ( $p < 0,05$ ) esta diferencia de la cantidad del insecticida adsorbido por efecto del tipo de suelo.

La mayor sorción de imidacloprid y tiametoxam en RFA podría explicarse, desde un punto de vista físico, por la menor permeabilidad y mayor capacidad de retención de humedad y nutrientes de estos, en comparación con los del CESID y químicamente, porque podría estar asociada al mayor contenido de carbono orgánico (0,91%) presente en los suelos de RFA. Diferentes estudios (Giles *et al.*, 1960; Calvet, 1989; Fernández *et al.*, 1999), atribuyeron a esta propiedad

The highest sorption of imidacloprid and thiamethoxam in RFA could be explained from a physical point of view by the low permeability and high retention capacity of moisture and nutrients of these, compared to the ones of the CESID and chemically, because it could be associated to the high content of organic carbon (0.91%) present in the soils of RFA. Different studies (Giles *et al.*, 1960; Calvet, 1989; Fernández *et al.*, 1999), attributed a main role to this property in both the sorption and the degradation of the insecticides; however, this chemical property was not the only one that influenced and in soils with low content of organic matter, the clay content (Delle, 2001; Kennedy *et al.*, 2002) had more importance by the high adsorption capacity these presented, which awarded them the structure and which determined its exchange cation capacity, stimulated by increases in pH towards basicity and, even when in RFA the pH was lower than in the CESID; however, it tended to be basic than acid in both.

In relation to the type of insecticide, imidacloprid was more adsorbed than thiamethoxam ( $p < 0,05$ ) in both soils: in RFA imidacloprid  $2.9572 \pm 1.5638 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} >$  thiamethoxam  $2.8117 \pm 1.4435 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and in CESID imidacloprid  $2.0637 \pm 0.8318 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} >$  thiamethoxam  $1.1893 \pm 0.4098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Preliminary studies showed higher affinity of imidacloprid by the organic carbon of the soil (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004a; Singh *et al.*, 2013; Jodeh *et al.*, 2014). However, in comparison with thiamethoxam,

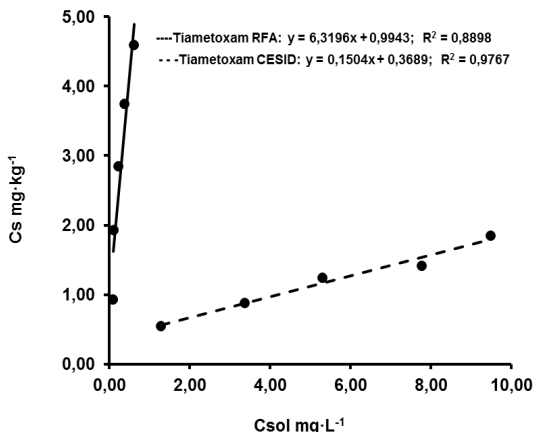


Figura 1. Isotermas de adsorción de tiametoxam en los suelos del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y la granja RFA.

Figure 1. Adsorption isotherms of thiamethoxam in the soils of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.

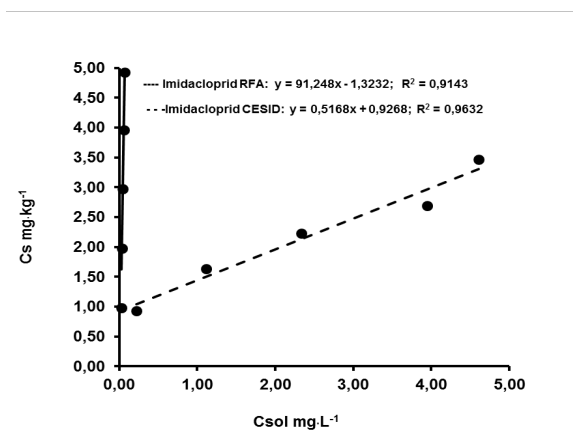


Figura 2. Isotermas de adsorción del insecticida imidacloprid en los suelos del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y la granja RFA.

Figure 2. Adsorption isotherms of the insecticide imidacloprid in the soils of the the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.

un papel fundamental tanto en la sorción como en la degradación de los insecticidas; no obstante, esta propiedad química no fue la única que influyó y en suelos con bajo contenido de materia orgánica, el contenido de arcillas (Delle, 2001; Kennedy *et al.*, 2002) tuvo más importancia, por la alta capacidad de adsorción que éstas presentaron, que les adjudicó su estructura y que determinó su capacidad de intercambio catiónico, que fue estimulada por incrementos de pH hacia la basicidad y, aun cuando en RFA el pH fue menor que en el CESID; sin embargo, éste tendió más a básico que a ácido en ambos.

Con relación al tipo de insecticida, imidacloprid fue más adsorbido que tiametoxam ( $P < 0,05$ ) en ambos suelos: en RFA imidacloprid  $2,9572 \pm 1,5638 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  > tiametoxam  $2,8117 \pm 1,4435 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en CESID imidacloprid  $2,0637 \pm 0,8318 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  > tiametoxam  $1,1893 \pm 0,4098 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Estudios preliminares demostraron una mayor afinidad de imidacloprid por el carbono orgánico del suelo (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004a; Singh *et al.*, 2013; Jodeh *et al.*, 2014). Sin embargo, en comparación con tiametoxam, su menor solubilidad en agua, su menor tamaño, la polaridad atribuida a la molécula, su capacidad de protonarse en el grupo  $-\text{NH}$  (Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998d; Jodeh *et al.*, 2014), hicieron por un lado, que su sorción fuera mayor y por otro, que interaccionara con otras propiedades del suelo como el contenido de arcillas, cuyo contenido fue mucho mayor en los suelos de la granja RFA (20%) que en los suelos del CESID (2,50%).

its lower solubility in water, its smaller size, polarity attributed to the molecule, its proton capacity in the group  $-\text{NH}$  (Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998d; Jodeh *et al.*, 2014), contributed to a higher sorption and to an interaction with other soil properties such as the clay content, whose content was much higher in the soils of RFA farms (20%) than in the soils of CESID (2.50%).

### Adsorption capacity

Once established the sorption process of the two insecticides in the soils, the adsorption ability was studied using Freundlich equation, equation 4 (Yazgan *et al.*, 2005) table 1. Freundlich parameters,  $K_f$  and  $n$ , that represented the sorption ability of the soils and the sorption intensity, respectively, were calculated by the linear regression after applying a logarithmic transformation.  $K_f$  was obtained from the intercept and  $n$ , that was related to the isotherm curvature of the pending (Kippling, 1965; Yazgan *et al.*, 2005).

Figure 3 presents the linear regression of the logarithmic transformation of sorption isotherms for the determination of the adsorption capacity of the insecticide thiamethoxam in the soil.

Sorption isotherms of thiamethoxam showed an important difference between the retention capacity in them soils of CESID and the soils of the farm RFA, a stronger sorption capacity was observed in the soils of RFA, compared to the ones of CESID (table 3).  $K_f$  value for RFA was higher ( $0.8685 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) than in CESID ( $0.3425 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

The parameter  $1/n$  that determines

### Capacidad de adsorción

Una vez establecido el proceso de sorción de los dos insecticidas en los suelos, se estudió la capacidad de adsorción empleando para ello la ecuación de Freundlich, ecuación 4 (Yazgan *et al.*, 2005) del cuadro 1. Los parámetros de Freundlich,  $K_f$  y  $n$ , que representaron la capacidad de sorción de los suelos y la intensidad de la sorción, respectivamente, se calcularon por regresión lineal después de aplicar una transformación logarítmica.  $K_f$  se obtuvo del intercepto y  $n$ , que estuvo relacionado con la curvatura de las isothermas, de la pendiente (Kipling, 1965; Yazgan *et al.*, 2005).

En la figura 3 se presenta la regresión lineal de la transformación logarítmica de las isothermas de sorción para la determinación de la capacidad de adsorción del insecticida tiametoxam en los suelos estudiados.

Las isothermas de sorción de tiametoxam mostraron una diferencia importante entre la capacidad de retención en los suelos del CESID y los suelos de la granja RFA, se observó una capacidad de sorción más fuerte en los suelos de RFA, en comparación con los del CESID (cuadro 3). El valor de  $K_f$ , para RFA fue mayor (0,8685 mL·g<sup>-1</sup>) que para CESID (0,3425 mL·g<sup>-1</sup>).

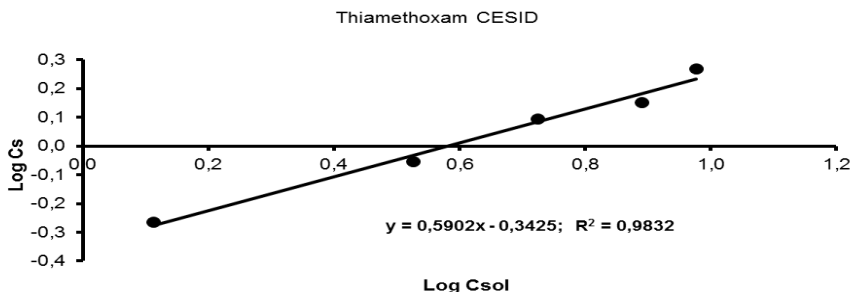
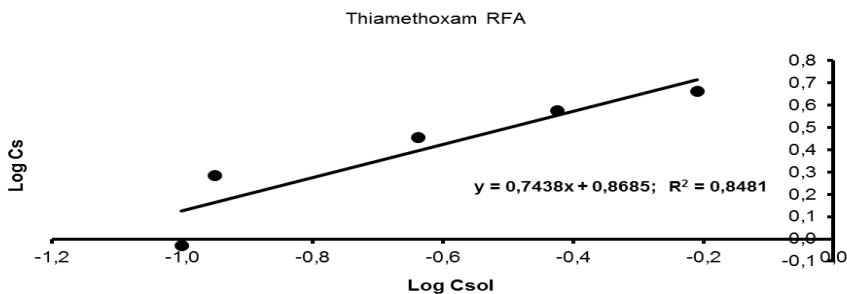
El parámetro  $1/n$  que determina la curvatura de las isothermas y refleja la afinidad del insecticida por los sitios de sorción (Giles *et al.*, 1960), resultó inferior a la unidad en ambos suelos, aunque con promedio de 0,7438 para RFA que fue mayor que el de CESID (0,5902), lo que demostró la mayor afinidad de tiametoxam por los suelos de RFA. De acuerdo con la clasificación propuesta

the curvature of the isotherms and reflects the affinity of the insecticide by the sorption areas (Giles *et al.*, 1960), resulted lower in the unit in both soils, but with an average of 0.7438 for RFA that was higher than CESID (0.5902), which showed a higher affinity of thiamethoxam by the soils of RFA. According to the classification proposed by Giles *et al.* (1960), the isotherms obtained were type L ( $1/n < 1$ ), indicating that the relationship between the balance concentration and it sipped decreased when the concentration of the insecticide increased ( $P < 0.01$ ), indicating that there occurred a reduction of the sorption areas available when the concentration of the solution increased, due to a progressive saturation of the active centers of the soil (Flores *et al.*, 2002; Flores *et al.*, 2006).

$K_d$  values (table 3) for thiamethoxam in two types of soils showed retention capacity of soils of RFA (6.3196 mL·g<sup>-1</sup>) significantly higher ( $P < 0.05$ ) to the soil of CESID (0.1504 mL·g<sup>-1</sup>).

In order to describe the relationship between the sorption and the content of organic matter of the soils, the coefficients  $K_{oc}$  were calculated in accordance with equation 3 (Yazgan *et al.*, 2005) of table 1, since this coefficient indicated the affinity of a molecule by the organic matter of the soil (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004a; Cox *et al.*, 2004b). In a first approximation, the bigger the  $K_{oc}$  was the more important the affinity was between the insecticide and the organic matter.





**Figura 3.** Regresión lineal de la transformación logarítmica de las isotermas de sorción de tiametoxam obtenidas en los suelos del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y la granja RFA.

**Figure 3.** Linear regression of the logarithmic transformation of the sorption isotherms of thiamethoxam obtained in the soils of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.

por Giles *et al.* (1960), las isotermas obtenidas, fueron por consiguiente, del tipo L ( $l/n < 1$ ), indicando que la relación entre la concentración de equilibrio y la sorbida disminuyó cuando la concentración del insecticida aumentó ( $P < 0,01$ ), lo que significó que ocurrió una reducción de los sitios de sorción disponibles cuando la concentración de la solución aumentó, producto de una saturación progresiva de los centros activos del suelo (Flores *et al.*, 2002; Flores *et al.*, 2006).

$K_{OC}$  values (table 3) obtained for the two types of soil showed varying affinity degrees of thiamethoxam for the organic matter of the soil.  $K_{OC}$  values obtained for RFA was 11 times higher (694.462) than the obtained for CESID (20.603). This marked difference was because the soils of RFA had higher organic matter content (0.91%) than the soils of CESID (0.24%). On the other hand,  $K_{OC}$  values also determined the mobility of the insecticide in the soil; in this sense,

Los valores de  $K_d$  (cuadro 3) para tiametoxam en los dos tipos de suelo mostraron capacidad de retención de los suelos de RFA (6,3196 mL·g<sup>-1</sup>) significativamente superior ( $P < 0,05$ ) a la de los suelos del CESID (0,1504 mL·g<sup>-1</sup>).

A fin de describir 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 (Yazgan *et al.*, 2005) del cuadro 1, debido a que este coeficiente indicó la afinidad de una molécula por la materia orgánica del suelo (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 2004a; Cox *et al.*, 1998b; Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004b). En una primera aproximación, mientras más grande fue el valor de  $K_{OC}$  más importante fue la afinidad entre el insecticida y la materia orgánica.

Los valores de  $K_{OC}$  (cuadro 3) obtenidos para los dos tipos de suelo mostraron diferentes grados de afinidad de tiametoxam por la materia orgánica de los suelos. El valor de  $K_{OC}$  obtenido para RFA fue 11 veces mayor (694,462) que el obtenido para CESID (20,603). Esta

tiametoxam presented high mobility in the soils of CESID and low mobility in the soils of RFA. Such behavior could be related to the texture of the soil and its structure (that influence aeration and its permeability); in CESID, with soils with sandy-silt texture, the percolation of the insecticide was higher compared to the soil of RFA that has silty-loamy texture since in the soils of CESID predominated the sand particle, which favored the percolation that was strongly influenced by the size of the particle being higher in the sand than in the silts and clays. In the case of the soil of RFA, where silt predominated, percolation was lower and also possible, this type of particle exerted higher retention strength on the insecticide.

Figure 4 shows the graphic representation of the linear regression of the logarithmic transformation of the sorption isotherms of the insecticide imidacloprid obtained in the two soils studied.

Likewise, as occurred with thiamethoxam, the sorption isotherms obtained for imidacloprid showed an

**Cuadro 3. Coeficientes de sorción de tiametoxam obtenidos en las muestras de suelo del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y de la granja RFA.**

**Table 3. Sorption coefficients of thiamethoxam obtained in the soil samples of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.**

Suelo	$K_d$ (mL·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{OC}$	$K_f$ (mL·g <sup>-1</sup> )	1/n	$R^2$
RFA	6,3196	0,8898	694,4620	0,8685	0,7438	0,8481
CESID	0,1504	0,9767	20,6030	0,3425	0,5902	0,9832

diferencia tan marcada se debió a que los suelos de RFA tuvieron un contenido de materia orgánica mayor (0,91%) que el de los suelos del CESID (0,24%). Por otra parte, el valor de  $K_{OC}$  también determinó la movilidad del insecticida en el suelo; en este sentido, tiametoxam presentó una movilidad alta en los suelos del CESID y una movilidad ligera en los suelos de RFA. Dicho comportamiento pudiera estar relacionado con la textura del suelo y su estructura (que influye en la aireación y en su permeabilidad); en el CESID, que tiene suelos de textura areno francosa, la percolación del insecticida fue mayor en comparación con el suelo de RFA que tiene textura franco limosa, esto se debió a que en los suelos del CESID predominaron en su composición textural la partícula arena, lo que favoreció la percolación ya que ésta fue influida fuertemente por el tamaño de la partícula, siendo mayor en las arenas que en los limos y arcillas. En el caso del suelo de RFA, en el que predominó en su composición textural la partícula limo, la percolación fue menor y posiblemente también, este tipo de partícula ejerció una mayor fuerza de retención sobre el insecticida.

En la figura 4 se muestra la representación gráfica de la regresión lineal de la transformación logarítmica de las isothermas de sorción del insecticida imidacloprid obtenidas en los dos suelos estudiados.

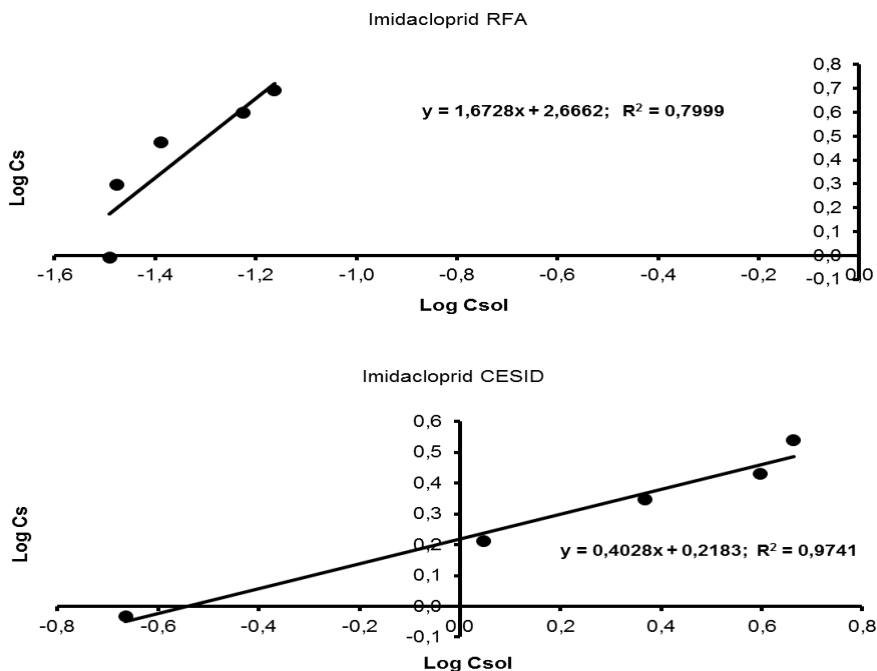
De la misma manera como ocurrió con tiametoxam, las isothermas de sorción obtenidas para imidacloprid mostraron una diferencia importante ( $P < 0,05$ ) entre la capacidad de retención en los suelos del CESID y los suelos de la granja RFA, se

important difference ( $P < 0,05$ ) between the retention capacity of the soils of CESID and the soils of the RFA farm, and a stronger sorption capacity was observed in RFA (table 4).  $K_f$  value for the soils of RFA was higher ( $2.6662 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) than for the soils of CESID ( $0.2183 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ). The values of the  $1/n$  parameter were different for both soils, with averages values of 1.6728 and 0.4028, for RFA and CESID, respectively.

According to the classification proposed by Giles *et al.* (1960), the sorption isotherm obtained for imidacloprid in the soils of RFA was type S (sigmoid curve),  $1/n > 1$ ; which explained that at least two opposite adsorption mechanisms could be happening, and implied that the sorption was cooperative in association between sipped neighboring molecules (Fernandez *et al.*, 2007). However, this type of behavior was not expected for imidacloprid because it is typical in not polar substances.

On the contrary, the isotherm obtained in the soils of CESID was type L ( $1/n < 1$ ), indicating that the relationship between the balanced and adsorbed concentration reduced when the concentration of the insecticide increased, which meant a reduction of the sorption areas available when the concentration of the solution increased, product of a progressive saturation of the soil (Flores *et al.*, 2002; Cox *et al.*, 2004b). This behavior showed which specific areas were involved in the sorption (Kagabu and Matsuno, 1997; Fernández *et al.*, 2008).

$K_d$  values for imidacloprid in the two soils showed a significantly higher retention capacity ( $p < 0,05$ ) in RFA ( $91.2480 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ), being almost 170



**Figura 4. Regresión lineal de la transformación logarítmica de las isotermas de sorción de imidacloprid obtenidas en los suelos del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y la granja RFA.**

**Figure 4. Linear regression of the logarithmic transformation of the sorption isotherms of imidacloprid obtained in the soils of the the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.**

observó una capacidad de sorción más fuerte en RFA (cuadro 4). El valor de  $K_f$  para los suelos de RFA fue mayor ( $2,6662 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) que para los suelos de CESID ( $0,2183 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Los valores del parámetro  $1/n$  fueron diferentes para ambos suelos, con valores promedios de 1,6728 y 0,4028, para RFA y CESID, respectivamente.

De acuerdo con la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1960), la isoterma de sorción obtenida para

times higher than the soil of CESID ( $0,5168 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Regarding the relationship between the sorption and the content of organic matter of the soils, in the case of imidacloprid  $K_{OC}$  values showed different affinity degrees of this insecticide by the organic matter contained in the soils; the value of  $K_{OC}$  of RFA was 140 times higher ( $10,027.2527$ ) that the value of the CESID ( $70.7950$ ). The marked

**Cuadro 4. Coeficientes de sorción de imidacloprid obtenidos en las muestras de suelo del Centro Socialista de Investigación y Desarrollo Frutícola y Apícola-CORPOZULIA (CESID) y de la granja RFA.**

**Table 4. Sorption coefficients of imidacloprid obtained in the soil samples of the Socialist Center of Fruit and Beekeeping Research and Development-CORPOZULIA (CESID) and the farm RFA.**

Suelo	$K_d$ (mL·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{oc}$	$K_f$ (mL·g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>
RFA	91,2480	0,9143	10027,2527	2,6662	1,6728	0,7999
CESID	0,5168	0,9741	70,7950	0,2183	0,4028	0,9741

imidacloprid en los suelos de RFA fue del tipo S (curva sigmoidea),  $1/n > 1$ , lo que significó que al menos dos mecanismos de adsorción opuestos podrían estar ocurriendo, e implicó que la sorción fue cooperativa con asociación entre moléculas vecinas sorbidas (Fernández *et al.*, 2007). Sin embargo, este tipo de comportamiento no se esperaba para imidacloprid porque es típico en sustancias no polares.

Por el contrario, la isoterma obtenida en los suelos del CESID fue del tipo L ( $1/n < 1$ ), indicando que la relación entre la concentración de equilibrio y la adsorbida disminuyó cuando la concentración del insecticida aumentó, lo que significó una reducción de los sitios de sorción disponibles cuando la concentración de la solución aumentó, producto de una saturación progresiva del suelo (Flores *et al.*, 2002; Cox *et al.*, 2004b). Este comportamiento demostró cuáles sitios de enlaces específicos estuvieron involucrados en la sorción (Kagabu y Matsuno, 1997; Fernández *et al.*, 2008).

difference was because the soils of RFA had a higher content of organic matter (0.91%) compared to the soils of CESID (0.73%); however, the high value of  $K_{oc}$  for RFA could indicate an increase of the influence of the mineral particles as clays in the sorption, whose content in RFA was higher (20%) than in CESID (0.24%). Sorption studies have been reported with imidacloprid in other types of soils, showing that the sorption of imidacloprid was affected by the physicochemical properties of the soil, increasing with the content of organic matter (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1998a; Cox *et al.*, 1998b, Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004a; Cox *et al.*, 2004b; Flores *et al.*, 2002; Flores *et al.*, 2006; Fernández *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2013).

## Conclusions

The neonicotinoids insecticides studied were strongly absorbed in the soils of the RFA farm and this sorption could be significantly influenced by the physical and chemical properties of the soil, such as the content of

Los valores de  $K_d$  para imidacloprid en los dos suelos mostraron una capacidad de retención significativamente superior ( $P < 0,05$ ) en RFA (91,2480 mL g<sup>-1</sup>), siendo casi 170 veces mayor que la de los suelos del CESID (0,5168 mL g<sup>-1</sup>).

Respecto a la relación entre la sorción y el contenido de materia orgánica de los suelos en el caso de imidacloprid los valores de  $K_{OC}$  mostraron diferentes grados de afinidad de este insecticida por la materia orgánica contenida en los suelos; el valor de  $K_{OC}$  de RFA fue 140 veces mayor (10.027,2527) que el valor del CESID (70,7950). La diferencia tan marcada se debió a que los suelos de RFA tuvieron un contenido de materia orgánica mayor (0,91%) en comparación con los suelos del CESID (0,73%); sin embargo, el valor tan alto de  $K_{OC}$  para RFA podría indicar un incremento de la influencia de las partículas minerales como las arcillas en la sorción, cuyo contenido en RFA fue mayor (20%) que en CESID (0,24%). Se han reportado estudios de sorción con imidacloprid en otros tipos de suelos que demostraron que la sorción de imidacloprid se vio afectada por las propiedades físico-químicas del suelo, incrementándose con el contenido de materia orgánica (Cox *et al.*, 1997; Cox *et al.*, 1998a; Cox *et al.*, 2004b; Cox *et al.*, 1998b, Cox *et al.*, 1998c; Cox *et al.*, 1998d; Cox *et al.*, 2004a; Flores *et al.*, 2002; Flores *et al.*, 2006; Fernández *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2013).

## Conclusiones

Los insecticidas neonicotenoides estudiados son fuertemente sorbidos en los suelos de la granja RFA y, en consecuencia, esta sorción puede estar

organic matter and the fine particles as clays and silt.

The application of the Freundlich adsorption method allowed characterizing the sorption isotherms of imidacloprid and thiamethoxam insecticides in the two soils studied, showing the strong sorption of both insecticides in the soils of the farm RFA, in comparison with CESID.

*End of English version*

significativamente influenciada por las propiedades físicas y químicas del suelo, tales como los contenidos de materia orgánica y de partículas finas como arcillas y limo.

La aplicación del método de adsorción de Freundlich permitió caracterizar las isoterms de sorción de los insecticidas imidacloprid y tiametoxam en los dos suelos estudiados, demostrándose la fuerte sorción de ambos insecticidas en los suelos de la granja RFA, en comparación con CESID.

## Literatura citada

- Anhalt, J.C., T.B. Moorman and W.C. Koskinen. 2008. Degradation and sorption of imidacloprid in dissimilar surface and subsurface soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 43:207-213.
- Bacey, J. 2000. Environmental fate of imidacloprid. *Environmental Monitoring & Pest Management Brach. Department of Pesticide Regulation. Sacramento, Ca* 95814. Disponible en: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/imid.pdf>. p 8. Fecha de consulta: 15-07-2014.

- Bonmatin, J.M., C. Giorio, V. Girolami, D. Goulson, D.P. Kreutzweiser, C. Kaupke, M. Liess, E. Long, M. Manzano, E.A.D. Mitchell, D.A. Nounme, N. Simon-Delso and A. Tapparo. 2015. Environmental fate and exposure, neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research International* 22:35-67.
- Calvet, R. 1981. Adsorption-desorption phenomena. p. 1-29. in: *Interactions between herbicides and soil*. Academic Press.
- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83:145-177.
- COPLANARH. 1975. *Inventario Nacional de Tierras. Región Lago de Maracaibo*. Atlas. MAC-CENIAP. Caracas, Venezuela.
- Cox, L., W. Koskinen and P. Yen. 1997. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 45:1468-1472.
- Cox, L., W. Koskinen and P. Yen. 1998. Influence of soil properties on sorption desorption of imidacloprid. *Journal Environmental Science & Health B33(2):123-134*.
- Cox, L., W. Koskinen, R. Celis, P. Yen, M. C. Hermosin and J. Cornejo. 1998a. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. *Soil Science Society of American Journal* 62:911-915.
- Cox, L., W. Koskinen and P. Yen. 1998b. Influence of soil properties on sorption-desorption of imidacloprid. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 33:123-134.
- Cox, L., W. Koskinen and P. Yen. 1998c. Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Science Society American Journal* 62:342-347.
- Cox, L., W. Koskinen, R. Celis, P. Yen, M. C. Hermosin and J. Cornejo. 1998d. Sorption of imidacloprid soil clay mineral and organic components. *Soil Science Society of American Journal* 62:911-915.
- Cox, L., M.C. Hermosin and J. Cornejo. 2004a. Influence of organic amendments on sorption and dissipation of imidacloprid in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 84:95-102.
- Cox, L., M.C. Hermosin and J. Cornejo. 2004b. Influence of organic amendments on sorption and dissipation of imidacloprid in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 84:95-102.
- Delle, A. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants: A review. *Journal of Physical Chemistry* 30:187-439.
- Ettiene, G., R. Bauza, D. Medina, N. Silva, J. Raga, L. Sandoval, M. Quiros, Y. Petit, I. Dorado y N. Poleo. 2013. Validación de un método para la determinación de imidacloprid en frutos de guayaba (*Psidium guajava* L) empleando dispersión de la matriz en fase sólida y cromatografía líquida de alta resolución. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*. 30:193-216.
- Ewel, J., A. Madriz y J. Tosi. 1976. *Zonas de vida de Venezuela. Memoria explicativa sobre el Mapa Ecológico*. Caracas. MAC-Fonaiaip. Estado Sucre. 2da Ed. 265 p.
- Fernández, M., M. Villafranca, E. González and F. Flores. 1999. Controlled release of diuron from an alginate-bentonite formulation: water release kinetics and soil mobility study. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 47:791-798.
- Fernández, J., R. Nogales and E. Romero. 2007. Improved retention of imidacloprid (Confidor) in soils by adding vermicompost from spent grape marc. *Science of the Total Environment* 378:95-100.
- Fernández, J., R. Nogales and E. Romero. 2008. Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils

from southern Europe using various kinetic models. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 56:5266-5272.

- Flores, F., E. González, M. Fernández, M. Villafranca, M. Socias and M. Ureña. 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *Journal of Environmental Quality* 31:880-888.
- Flores, F., M. Fernández, M. Villafranca and E. González. 2006. Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil. *Environmental Pollution* 142:449-456.
- Giles, C., T. MacEwan, S. Nakhwa and D. Smith. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal Chemical Society (Resumed)* 3973-3993.
- Goulson, D. 2013. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology* 50:977-987.
- Jeschke, P., R. Nauen. 2008. Review neonicotinoids-from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science* 64:1084-1098.
- Jeschke, P., R. Nauen, M. Schindler and A. Elbert. 2011. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 59(7):2097-2908.
- Jodeh, S., O. Khalaf, A. Abu Obaid, B. Hammouti, T.B. Hadda, W. Jodeh, M.W. Haddad and I. Warad. 2014. Adsorption and kinetics study of abamectin and imidacloprid in greenhouse soil in Palestine. *Journal of Materials and Environmental Science* 5(2):571-580.
- Kagabu, S. and H. Matsuno. 1997. Chloronicotinyl insecticides. 8. Crystal and molecular structures of imidacloprid and analogous compounds. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 45:276-281.
- Kennedy, A., R. Wilkins and E. Lopez. 2002. Comparison of soil sorption measurement techniques for 14C antranilate fungicide. p.283-290. *In: UK BCPC Conference Proceedings. Vol.1 British Crop Protection Council.*
- Kippling, J. 1965. Adsorption from solutions of non-electrolytes. Academic Press-London. 340 p.
- Koskinen, W.C. and S.S. Harpers. 1990. The retention process: Mechanisms. p. 52- 73. *In: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impact and Modeling. H.H. Cheng (Ed.). Madisol: Soil Science Society of America Book Series.*
- Narváez, V.J.F., B.J.A. Palacio y J. Molina. 2012. Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y Ambiente* 15:27-38.
- Nauen, R., U. Ebbinghaus-Kintscher, V.L. Salgado and M. Kaussmann. 2003. Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to chlotianidin in insects and plants. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 76:55-69.
- Noguera, N. y D. Mata. 1992. Salinidad en suelos y aguas en tres granjas del municipio Mara, estado Zulia. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*. 9(2-3):165.
- Quijada, O., R. Ramírez, G. Castellano, R. Camacho, E. Sayago y M. Camacho. 2007. Calidad fisicoquímica de frutos de guayaba en el estado Zulia. *INIA Divulga* 10:1-8.
- SAS Institute Inc. Copyright (c) 2002. Cary, NC, USA. SAS 9.0 (TS1M3) Licensed to Universidad del Zulia, Site 0052472001. Plataforma XP\_PRO.
- Singh, Ch.S., A. Srivastava, P. Chindra Srivastava and A. Verma. 2013. Sorption-desorption of imidacloprid insecticide on Indian soils of five different locations. *Eurasian Journal of Soil Science* 2:107-113.
- Yazgan, M., R. Wilkins, C. Sykas and E. Hoque. 2005. Comparison of two methods for estimation of soil sorption for imidacloprid and carbofuran. *Chemosphere* 60:1325-1331.