

ADSORCIÓN DE ATRAZINA EN SECCIONES CIRCULARES
DE RAÍCES DE TRES PLANTAS DE HUMEDALESADSORPTION OF ATRAZINE IN CIRCULAR SECTIONS
OF ROOTS OF THREE WETLAND PLANTSE. Cejudo-Espinosa^{1*}, A. Velázquez-Zepeda y R. Rodríguez-Vázquez²¹ Departamento de Ecología Funcional. Instituto de Ecología A.C.

Km 2.5 Carretera Antigua a Coatepec No.351, El Haya. Xalapa, Ver. 91070

² Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. CINVESTAV.

Av. IPN No 2508. Col. San Pedro Zacatenco. México D.F. 07360

Recibido 3 de Septiembre 2008; Aceptado 13 de Enero 2009

Resumen

El presente trabajo reporta las isotermas de adsorción del herbicida Atrazina, evaluadas en secciones circulares de raíces muertas de tres plantas de humedales, *Typha domingensis* *Sagittaria lancifolia* y *Echinochloa pyramidalis*. La capacidad adsorptiva (mg Atrazina /g de biomasa) obtenida de cada especie fue: *S. lancifolia* ($q_m = 2.035$), seguida de *T. domingensis* ($q_m = 1.797$), y *E. pyramidalis* ($q_m = 1.107$). La mayor capacidad adsorptiva de *S. lancifolia* se relaciona con el alto contenido lipídico, componente celular que puede interactuar con el herbicida. Estos resultados aportan información sobre la adsorción como una técnica promisoria para la remoción de plaguicidas en zonas inundables.

Palabras clave: adsorción, isotermas, raíces, Atrazina.

Abstract

This work reports the adsorption isotherms for the herbicide Atrazine, evaluated in circular sections of dead roots of three wetland plants, *Typha domingensis* *Sagittaria lancifolia* and *Echinochloa pyramidalis*. The adsorptive capacity (mg Atrazine /g of biomass) of each species was *S. lancifolia* ($q_m = 2.035$), followed by *T. domingensis* ($q_m = 1.797$), and *E. pyramidalis* ($q_m = 1.107$). The highest adsorptive capacity of *S. lancifolia* is related to the elevated lipid content, which could interact with the herbicide. These results provide information about adsorption as a promissory technique to pesticides remediation in flooded areas.

Keywords: adsorption, isotherms, roots, Atrazine.

1. Introducción

Las triazinas son compuestos nitrogenados heterocíclicos de amplio uso industrial. El isómero 1,3,5-Triazina con varios sustituyentes alquilo, se distingue por sus cualidades herbicidas. La Atrazina (2-cloro-4-étilamino-6-isopropilamino-1,3,5-Triazina) es un herbicida selectivo, de preemergencia y acción sistémica, que inhibe la fotosíntesis, altamente tóxico a una amplia variedad de plantas. A pesar de su pobre solubilidad en agua, es un herbicida de mediana persistencia, permanece entre 86 y 120 días en aguas superficiales (Solomon y col., 1996, Comber, 1999). En suelo, se mineraliza entre 56 y 245 días (Accinelli y col., 2001, Haney y col., 2002) entre el 11 y el 60% del total aplicado (Stolpe y Shea, 1995). Estas características lo hacen

susceptible de ser adsorbido o absorbido por el tejido de la raíz de las plantas.

Las características físicoquímicas del herbicida son indicadores del posible destino en el ambiente (Tabla 1). Al ser un compuesto ligeramente liposoluble, puede ser adsorbido o absorbido según las propiedades del material, condiciones climáticas, hidrología del sistema, tipo de cultivo (Close y col., 2003; Costa-Paraíba y col., 2003; Neurath y col., 2004) y en este caso particular el contenido de lípidos totales en raíz, factor que influye en el traslado e incorporación de herbicidas en organismos vegetales, determinante en la eficiencia plaguicida del agroquímico. El objetivo del presente trabajo es mostrar las isotermas de adsorción del herbicida Atrazina en secciones de raíces muertas de tres plantas típicas de humedales, dos nativas y una

* Autor para la correspondencia. E-mail: ecejudeo@gmail.com
Tel. (+228) 84251800 Ext 4218. Fax (+228) 8421800 Ext 4222

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la Atrazina.

Nombre	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-Triazina
Peso molecular	215.7 g/gmol
Presión de vapor	8.9×10^{-10} atm
Punto de ebullición	175 - 177 °C
Solubilidad	33 mg / 1 en agua 20°C
Log K_{ow}	2.54 - 2.7
Log K_{oc}	2.08 - 2.1
Constante de Henry	6.2×10^{-6} atm / M (USEPA)
pKa	1.7
Concentración máxima permisible	0.003 mg / 1 en agua (USEPA)
	0.02 a 15 mg / kg en alimentos

introducida, como evidencia que la adsorción en sustrato vegetal tiene potencial aplicación en biorremediación.

2. Metodología

2.1. Preparación del experimento a partir de raíces

Para los experimentos se emplearon plantas de zonas inundables, el tule o nea (*Typha domingensis*), la papatilla (*Sagittaria lancifolia*) y el zacate alemán (*Echinochloa pyramidalis*, este último, introducido e invasor en humedales tropicales). Todas ellas tienen sistemas radiculares tipo rizoma. Se cortaron secciones circulares de dos milímetros de espesor de cada raíz, se hirvieron en agua (80 ml de agua por cada 4 g de tejido) por 10 min para obtener tejido muerto, y se dejó enfriar. No se trabajó con raíces secas ya que todas conservaron el máximo contenido de humedad.

2.2. Isotermas de adsorción de Atrazina

Para la isoterma de adsorción, se emplearon 16 secciones de raíces muertas de cada especie. Cada sección fue sumergida en un matraz con 30 ml de solución de Atrazina (estándar grado analítico) a diferentes concentraciones. Se evaluaron ocho concentraciones en incrementos de tres unidades (9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 ppm) por duplicado. Se pusieron en contacto por 36 h, agitación continua, a 25 °C. La solución agotada se refrigeró a 4 °C y posteriormente se determinó la cantidad de Atrazina remanente.

2.3. Extracción y cuantificación de Atrazina

La Atrazina remanente fue recuperada mediante extracción líquido-líquido, centrifugando la solución agotada a 3000 rpm por 20 min, y filtrando 10 ml en membrana de nylon (0.45 µm). Esta solución se lavó con cloroformo (15 ml), se evaporó, y se resuspendió

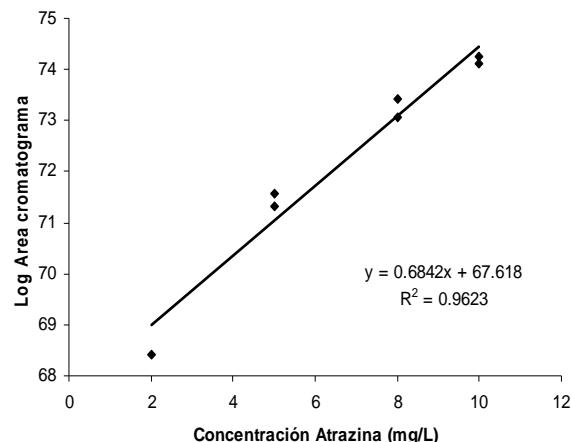


Fig. 1. Curva de calibración de Atrazina. LCD Analytical 3200, Columna Waters Symmetry ® C8 150mm, ACN / Agua (1.5/1 v/v), 220 λ, 0.40 ml min⁻¹, Rt= 5.8 min.

en 5 ml de metanol para su cuantificación. Todos los disolventes usados fueron de grado HPLC.

El herbicida se cuantificó por cromatografía de líquidos en equipo *LCD Analytical 3200*, con las siguientes condiciones: Columna Waters Symmetry ® C8 150 mm, fase Acetonitrilo / Agua (1.5/1 v/v), 220 nm de longitud de onda, flujo de 0.40 ml min⁻¹, Rt= 5.8 min, límite de detección de 0.05 ppm. El porcentaje mínimo de recuperación fue de 91%. La curva de calibración se muestra en la Fig. 1.

2.4. Cuantificación de lípidos contenidos en las raíces

También se cuantificaron lípidos totales de raíz, mediante una modificación del método de Fishwick y Wright (1977). Se cortaron secciones circulares de 10 g (peso húmedo) de cada especie. Se hirvieron en una solución isopropanol:agua (1:1) por diez min y se secaron en estufa por 6 h a 50 °C. La solución empleada evita oxidación masiva de lípidos. Una vez seco el material biológico, se homogeneizó con una mezcla extractora de lípidos (hexano: cloroformo: metanol 2:2:1) en frío (4 °C), con 40 ml, dos veces, filtrado (Nylon 0.45 mm) y evaporado. En recipientes a peso constante, se determinó gravimétricamente.

3. Resultados y discusión

3.1. Cuantificación de lípidos

La Atrazina es una molécula medianamente liposoluble. Es posible que el recambio del herbicida entre la raíz y la solución sea controlada por el contenido de lípidos y la composición del tejido, donde la raíz que adsorbe más Atrazina es de la especie *T. domingensis*, aunque la mayor capacidad adsorbtiva (q_m) se describe para *S. lancifolia*, directa-

Tabla 2. Intensidad de adsorción de Atrazina (K_L) y Capacidad adsorbtiva (q_m) obtenido de isotermas, 36 h agitación continua, 25 °C.

Especie	q_m	K_L	Lípidos (g lip/kg raíz)
<i>S. lancifolia</i>	2.035	0.0027	10.25 ± 1.9
<i>T. domingensis</i>	1.797	0.0097	2.97 ± 1.2
<i>E. pyramidalis</i>	1.107	0.0092	4.82 ± 1.4

mente relacionado con el contenido de lípidos (Tabla 2). Se sabe que para algunos herbicidas, el movimiento y sorción en suelo y plantas está determinado por ciertas propiedades fisicoquímicas del herbicida, como volatilidad, solubilidad en agua, y el grado de adsorción en lípidos, lignina, materia orgánica y ácidos húmicos (Massini, 1961, Senesi y col., 1995, Tsai y col., 2005, Ayar y col., 2008).

3.2. Isotermas de adsorción

Las ecuaciones obtenidas a partir del cálculo de las isotermas de adsorción son directamente proporcionales a la cantidad de sustrato adsorbido por el material, con base en los datos generados por la curva de calibración, por lo que cumplen como modelos de predicción de manera constante y lineal. Las isotermas de adsorción son indicadores directos de la actividad e interacción del sustrato con el material orgánico, en este caso el herbicida Atrazina con las raíces de cada especie vegetal. En las figs. 2, 3 y 4 se muestran las isotermas de adsorción linealizadas para *S. lancifolia*, *T. domingensis* y *E. pyramidalis*, respectivamente.

Cuando se evalúan modelos de adsorción para suelo, las isotermas de Freundlich son las que rinden buenos ajustes a datos experimentales, como lo demuestran Kovaios y col. (2006), Tsai y col. (2005) para el herbicida paraquat en tierra de diatomeas, y Ayar y col. (2008), que describen equilibrio en adsorción de 2,4-D usando pizarra bituminosa.

En plantas el fenómeno se presenta de manera diferente, y de menor posibilidad de predicción. Walker (1973) sugiere que el herbicida linurón es incorporado en brotes de trigo por efecto de la transpiración de la plántula, y depende de la concentración de herbicida en solución. Las tasas de adsorción y desorción en el suelo limitan la disponibilidad del herbicida a las plantas en diferentes tipos de suelo, lo que sugiere que la adsorción es un fenómeno moderado en la incorporación de ciertos herbicidas a las plantas.

De acuerdo a Chamel y Vitton (1996), en tomate y chile, la Atrazina sufre sorción reversible, la cual aumenta linealmente con el tiempo, y entre el 1 y 4% fue retenido en este tejido después de 48 h. Los coeficientes de permeabilidad obtenidos en este trabajo indican movilidad del herbicida de entre 24.6 y 47.3 nm s⁻¹, lo cual sugiere que se desplazan a través de tejidos vegetales, posiblemente dependiente de los componentes del tejido. Nuestros resultados

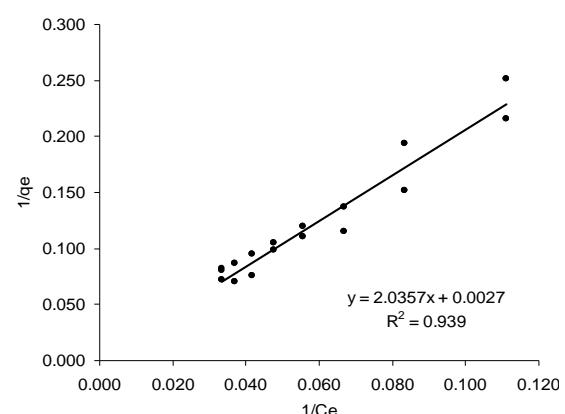


Fig. 2. Isotermas de adsorción de Atrazina en raíz de *S. lancifolia*.

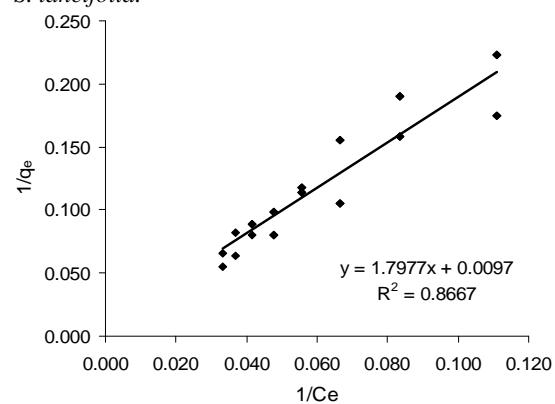


Fig. 3. Isotermas de adsorción de Atrazina en raíz de *T. domingensis*.

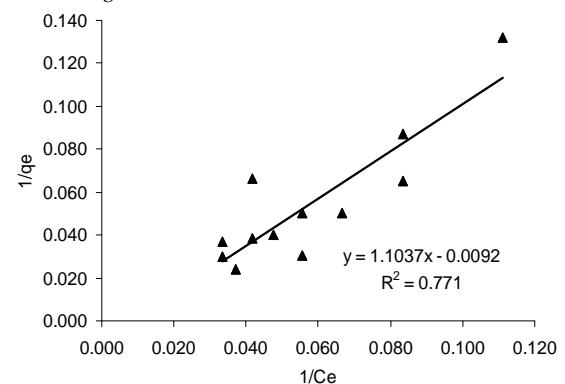


Fig. 4. Isotermas de adsorción de Atrazina en raíz de *E. pyramidalis*.

sugieren que las raíces, al ser materiales mayormente orgánicos, presentan mejor ajuste al modelo de Langmuir. Este modelo indica la capacidad máxima de adsorción por unidad de adsorbente (q_{max}), considerando la adsorción en sitios específicos, formando monocapas del adsorbato, y no presenta interacciones entre moléculas vecinas. Es uno de los modelos más empleados por su efectividad al representar el fenómeno de adsorción en una gran variedad de adsorbentes (Czepirski y col., 2000). La Tabla 3 muestra las ecuaciones obtenidas con el modelo de Langmuir.

Tabla 3. Ecuaciones obtenidas con modelo de Langmuir. Modificado de Cejudo-Espinosa y col. (2009).

Especie	Ecuación (Langmuir)	r^2	K_d
<i>T. domingensis</i>	$q = \frac{1.44e^{-5} (8.79e^{-7})C}{1 + (8.79e^{-7})C}$	0.93	14.4 7
<i>S. lancifolia</i>	$q = \frac{8.93e^{-6} (7.03e^{-7})C}{1 + (7.03e^{-7})C}$	0.90	8.93
<i>E. pyramidalis</i>	$q = \frac{7.54e^{-6} (1.33e^{-6})C}{1 + (1.33e^{-6})C}$	0.87	7.54

De acuerdo con Czepirski y col. (2000), aun cuando la superficie es compleja, la ecuación de Langmuir puede aplicarse con confianza, pues representa suficientemente bien el sistema de adsorción de mezclas de adsorbatos en adsorbentes heterogéneos. La Atrazina, al ser una base débil con un par de electrones sin compartir en el N unido a grupos alquilo tales como etil e isopropil, puede formar puentes de hidrógeno con moléculas vecinas (Kovaios y col., 2006).

En una planta de frijol se reportó adsorción máxima de 81 mg Atz/Kg raíz (peso seco) durante las primeras cinco horas (Tames y Hance, 1969). Los resultados de este trabajo indican que la mayor adsorción en 36 h se da en *T. domingensis*, y la menor en *E. pyramidalis*. Cabe destacar que estos datos reportan valores de adsorción en secciones de raíz inactivada y 36 h de exposición al herbicida. Se prefirió realizar el experimento con raíces muertas por la dificultad de diferenciar en tejido vivo el secuestro del herbicida en componentes celulares, o inactivación por moléculas propias de la planta (Anderson y Gronwald, 1991). Para tejidos vivos, la incorporación de plaguicidas en semillas de *Lupinus angustifolius* está fuertemente relacionado a la estructura molecular, tasa de difusión, pH, temperatura, concentración, tiempo de contacto, y factores intrínsecos al tipo de tejido vivo como permeabilidad y biomasa. En estas semillas no se detectaron residuos de tres plaguicidas aplicados, atribuido a la capacidad de degradación de tejido metabólicamente muy activo (Garcinuño y col., 2003).

La adsorción es una técnica promisoria para la remoción de plaguicidas (Ayar y col., 2008), por esta razón, la elección de la matriz adecuada es prioritario para asegurar un eficiente tratamiento de efluentes o sustratos contaminados, de mayor aprovechamiento si se acoplan procesos de incorporación a biomasa vegetal (Cejudo-Espinosa y col., 2008) y degradación, con adsorción a la misma biomasa vegetal, complementándose los procesos bióticos con los abióticos.

Conclusiones

Con estos datos, se concluye que la adsorción de Atrazina fue mayor en raíces de *T. domingensis*, y la capacidad adsorptiva del tejido es mayor para raíces de *S. lancifolia*, relacionado con la cantidad de lípidos totales y la naturaleza lipofílica del agroquímico.

Nomenclatura

C	concentración del soluto en equilibrio en la fase acuosa
C_e	concentración de Atrazina en solución (mg/L)
K_d	constante de adsorción de Atrazina, en mg Atrazina / kg raíz, en base húmeda.
K_L	intensidad de adsorción de Atrazina en L / mg
$\log K_{oc}$	logaritmo del Coeficiente de partición octanol - materia orgánica
$\log K_{ow}$	logaritmo del Coeficiente de partición octanol - agua
pka	constante de disociación
q	capacidad de adsorción
q_e	cantidad de Atrazina adsorbida en experimento (mg/g)
q_m	capacidad adsorptiva del tejido

Agradecimientos

A la QFB Elvira Ríos-Leal i al Ing. Cirino Rojas (Departamento de Biotecnología, CINVESTAV Zacatenco). A la QFB Paula Gamboa por las correcciones al manuscrito. Trabajo realizado con beca CONACyT (191663).

Referencias

- Accinelli, C., Dinelli, G, Vicari, A. y Catizone, P. (2001). Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biology and Fertility of Soils* 33, 495-500.
- Anderson, M., Gronwald J. (1991). Atrazine Resistance in a Velvetleaf (Abutilon theophrasti) Biotype due to Enhanced Glutathione S-Transferase Activity. *Plant Physiology* 96, 104-109.
- Ayar, N., Bilgin, B., Atun, G. (2008). Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale. *Chemical Engineering Journal* 138, 239-248.
- Cejudo-Espinosa, E., Ramos-Valdivia, A., Esparza-García, F., Moreno-Casasola, P., y Rodriguez-Vazquez, R. (2009). Short-term accumulation of Atrazine by three plants from a wetland model system. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56(2), 201-208.
- Chamel, A., Vitton N. (1996). Sorption and diffusion of 14C-Atrazine through isolated plant cuticles. *Chemosphere* 33(6), 995-1003.

- Close, M., Magesan, G., Lee, R., Stewart, M. y Hadfield, J. (2003). Field Study of pesticide leaching in an allophanic soil in New Zealand. 1: Experimental results. *Australian Journal of Soil Research* 41, 809-824.
- Comber, S. (1999). Abiotic persistence of Atrazine and simazine in water. *Pesticide Science* 55, 696-702.
- Costa-Paraiba, L., Luiz-Cerdeira, A., Fraga da Silva, E., Souza-Martins, J., Luiz da Costa Coutinho, H. (2003). Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. *Chemosphere* 53, 1087-1095.
- Czepirski, L., Balys, M. y Nomorowska-Czepirski, E. (2000). Some generalizations of Langmuir adsorption isotherm. *Internet Journal of Chemistry* 3, 14.
- Fishwick, M. y Wrigth, A. (1977). Comparison of methods for the extraction of plant lipids, *Phytochemistry* 16, 1507-1510.
- Garcinuño, R., Fernández-Hernando, P., Cámarra, C. (2003). Evaluation of pesticide uptake by Lupinus seeds. *Water Research* 37 (14):3481-3489.
- Haney, R., Senseman, S., Krutz, L. y Hons, F. (2002). Soil carbon and nitrogen mineralization as affected by Atrazine and glyphosate. *Biology and Fertility of Soils* 35, 35-40.
- Kovaios, I., Paraskeva, C., Koutsoukos, P., Payatakes, A. (2006). Adsorption of Atrazine on soils: Model study. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 88-94.
- Massini, P. (1961). Movement of 2,6-dichlorobenzonitrile in soils and in plants in relation to its physical properties. *Weed Research* 1(2): 142-146.
- Neurath, S., Sadeghi, A., Shirmohammadi, A., Isensee, A. y Torrents, A. (2004). Atrazine distribution measured in soil and leachate following infiltration conditions. *Chemosphere* 54, 489-496.
- Senesi, N., D'Orazio, V., Miano, T. (1995). Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma* 66 (3-4): 273-283.
- Solomon, K., Baker, D., Richards, P., Dixon, K., Klaine, S., LaPoint, T., Kendall, R., Weisskopf, C., Gidding, J., Giesy, J., Hall, L., Williams, M. (1996). Ecological risk assessment of Atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 31-76.
- Stolpe, N. y Shea, P. (1995). Alachlor and Atrazine degradation in nebraska soil and underlying sediments. *Soil Science* 160, 359-370.
- Tames, R. y Hance, J. (1969). The adsorption of herbicides by roots. *Plant and soil* 2, 221-226.
- Tsai, W., Hsien, K., Chang, Y., Lo, C. (2005). Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. *Bioresource Technology* 96, 657-663.
- Walker, A. (1973). Availability of linuron to plants in different soils. *Pesticide Science* 4 (5), 665-675.