

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRÓNOMOS
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA

**COMPORTAMIENTO DE HERBICIDAS RESIDUALES EN
SUELOS. POSIBLE CONTAMINACIÓN DE ACUÍFEROS.**

TESIS DOCTORAL

DIEGO GÓMEZ DE BARREDA FERRAZ

Ingeniero Agrónomo

DIRECTOR

Dr. DIEGO GÓMEZ DE BARREDA CASTILLO

TUTOR

Dr. VICENTE CONEJERO TOMÁS

VALENCIA, 1999

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en el Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (I.V.I.A.), gracias a una beca concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Quiero con estas líneas agradecer a todo el personal del I.V.I.A., del Laboratorio Agroalimentario de Burjasot, del Departamento de Biotecnología de la Universidad Politécnica de Valencia y del Horticultura Research Internacional en Wellesbourne, UK, la ayuda y apoyo moral prestado durante la realización de esta Tesis de Doctorado.

En especial quisiera manifestar mi más sincero agradecimiento a mi padre y director de Tesis, el Doctor Diego Gómez de Barreda Castillo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	
JUSTIFICACION Y OBJETIVOS DE LA TESIS.....	
INTRODUCCION.....	1
1.- Manejo de herbicidas en el cultivo del arroz.....	2
2.- Manejo de herbicidas en el cultivo de los cítricos.....	5
3.- Destino de un herbicida en el medio ambiente.....	7
4.- Herbicidas experimentados.....	9
4.1.- Herbicidas del cultivo del arroz.....	9
4.2.- Herbicidas del cultivo de los cítricos.....	11
4.2.1.- Herbicidas triazínicos	11
4.2.2.- Herbicidas derivados de la urea	13
4.2.3.- Herbicidas derivados del uracilo.....	15
5.- Predicción del comportamiento de los herbicidas en la zona saturada.....	16
CAPÍTULO N° 1.	23
Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal.	
1.1.Análisis del herbicida terbutilazina en suelos.....	23
1.2.Análisis del herbicida terbacil en suelos.....	25
1.3.Análisis de herbicidas en agua.....	27
1.4.Análisis de los herbicidas molinato y tiobencarb en suelo agua y material vegetal..	28
1.5.Análisis de herbicidas en suelo.....	30
1.6.Análisis de insecticidas en suelos.....	30
1.7.Microextracción en fase sólida (SPME).....	32
CAPÍTULO N° 2.....	41

Degradación y lixiviación de los herbicidas terbacil y terbutilazina.

2.1. Introducción.....	41
2.2. Aplicación de los herbicidas.....	41
2.3. Manejo de la parcela experimental.....	42
2.4. Muestras.....	44
2.5. Análisis de los suelos.....	45
2.6. Resultados.....	45
2.7. Conclusión.....	50

CAPÍTULO N° 3..... 53

Penetración y degradación del herbicida terbutilazina en el suelo. Efectos del riego de incorporación.

3.1. Introducción.....	53
3.2. Aplicación del herbicida.....	54
3.3. Manejo de la parcela experimental.....	54
3.4. Muestras.....	55
3.5. Análisis de los suelos.	56
3.6. Aparatos	56
3.7. Resultados.	56
3.8. Conclusión.	63

CAPÍTULO N° 4. 65

Disipación de algunos herbicidas residuales de los cítricos en un pozo de riego.

4.1. Introducción.	65
4.2. Aplicación.	66

4.3. Muestreos.	67
4.4. Análisis de las aguas.	67
4.5. Aparatos.	68.
4.6. Resultados.	68.
4.7. Conclusiones.	73

CAPITULO N° 5.....75

Estudio del comportamiento de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado.

5.1. Introducción.....	75
5.2 Material y métodos.	75
5.3. Simulación de inundación.	76
5.3.1. Aplicación.	76
5.3.2. Muestreos.	77
5.3.3. Análisis.	78
5.3.4. Aparatos.	78
5.3.5. Resultados.	78
5.4. Simulación de suelo no inundado.	81
5.4.1. Aplicación.	81
5.4.2. Muestreos.	82
5.4.3. Análisis.	83
5.4.4. Aparatos.	83
5.4.5. Resultados.	83
5.5. Conclusión.	85

CAPÍTULO N° 6.87

Disipación de los herbicidas molinato y tiobencarb. Simulación del cultivo del arroz en subparcelas de 8 m².

6.1. Introducción.	87
6.2. Descripción de la parcela experimental.	87

Índice general

6.3. Muestras.	89
6.4. Análisis.	90
6.5. Aparatos.	90
6.6. Resultados.	90
6.7. Conclusiones.	94

CAPÍTULO N° 7.95

Incubaciones de suelo con herbicidas residuales de los cítricos y del arroz.

7.1. Introducción.	95
7.2. Concepto de vida media.	95
7.3. Efecto de la temperatura.	97
7.4. Efecto de la humedad.	98
7.5. Metodología.	99
7.6. Resultados.	103
7.7. Conclusiones.	111

CAPÍTULO N° 8.....113

Adsorción de herbicidas residuales al suelo.

8.1. Introducción.	113
8.2. Material y métodos.	113
8.3. Resultados del estudio de la cinética.	115
8.4. isotermas de adsorción.	117
8.5. Conclusiones.	121

CAPITULO N° 9.123

Modelización. Predicción de la persistencia de herbicidas residuales en el medio ambiente.

9.1.- Introducción.....	123
-------------------------	-----

9.2.- Descripción del modelo matemático LEACHM.....	124
9.2.1.- Simulación del régimen hídrico en el perfil.....	125
9.2.2.- Simulación del movimiento del soluto en el perfil.....	130
9.2.3.- Simulación de la adsorción de los plaguicidas al suelo.....	135
9.2.4.- Simulación de los procesos de transformación y degradación.....	137
9.2.5.- Simulación del efecto de la temperatura y la humedad.....	137
9.2.6.- Datos de entrada en el modelo LEACHP.....	138
9.3.- Descripción del modelo matemático VARLEACH.....	140
9.4.- Parámetros estadísticos.....	144
9.4.1.- Introducción.....	144
9.4.2.- El conjunto de índices.....	144
9.5.- Resultados.....	151
9.5.1. Modelización de la experiencia del capítulo nº 2. Degradación lixiviación de los herbicidas terbacil y terbutilazina.....	151
9.5.2.- Modelización de la experiencia del capítulo nº 3. Penetración y degradación del herbicida terbutilazina en el suelo. Efectos del riego de incorporación.....	168
9.6.- Conclusiones.....	182
CONCLUSIONES GENERALES.....	185
BIBLIOGRAFÍA.....	191

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla nº 1.	Características físico-químicas más importantes de los principales herbicidas residuales usados en el cultivo de los cítricos y el arroz.....	II
Tabla nº 2.	Herbicidas usados en el cultivo del arroz contra las malas hierbas monocotiledóneas.	4
Tabla nº 3.	Herbicidas usados en el cultivo del arroz contra las malas hierbas dicotiledóneas.....	4
Tabla nº 4.	Distintas formulaciones del herbicida molinato.....	9
Tabla nº 5.	Propiedades de los herbicidas molinato y tiobencarb.....	10
Tabla nº 6.	Distintas formulaciones del herbicida simazina.....	12
Tabla nº 7.	Distintas formulaciones del herbicida terbutilazina usadas en el cultivo de los cítricos.....	12
Tabla nº 8.	Propiedades físico-químicas de los herbicidas triazínicos utilizados en este estudio...	13
Tabla nº 9.	Distintas formulaciones del herbicida diuron, usadas en el cultivo de los cítricos.....	14
Tabla nº 10.	Propiedades físico-químicas de los herbicidas derivados del uracilo, utilizados en este estudio.....	16
Tabla nº 11.	Requisitos necesarios para el funcionamiento de cada uno de los modelos expuestos.	20
Tabla nº 12.	Clasificación de los modelos de disipación de fitosanitarios en el medio ambiente....	21
Tabla nº 13.	Recuperaciones del herbicida terbutilazina en suelos según el extractante utilizado...	23
Tabla nº 14.	Recuperaciones en el análisis del herbicida terbacil en suelos.....	26
Tabla nº 15.	Recuperaciones en el análisis del herbicida terbacil en suelos.....	27
Tabla nº 16.	Recuperaciones del análisis de molinato y tiobencarb en suelos por el método de extracción estático.....	29
Tabla nº 17.	Recuperaciones del análisis de molinato y tiobencarb en suelos por el método de extracción dinámico.....	29
Tabla nº 18.	Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de 13 herbicidas a una concentración de 1 mg/l.....	30
Tabla nº 19.	Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de insecticidas clorados y piretroides y otros fitosanitarios a una concentración de 1 mg/l.....	31
Tabla nº 20.	Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de insecticidas fosforados a una concentración de 1 mg/l.....	32
Tabla nº 21.	Recuperaciones de molinato y tiobencarb por el método de la microextracción en fase sólida (SPME).....	34
Tabla nº 22.	Recuperaciones de plaguicidas en naranja, lechuga y tomate a la concentración de 0,4 mg/Kg.....	39
Tabla nº 23.	Recuperaciones de plaguicidas en naranja, lechuga y tomate a la concentración de 0,02 mg/Kg.....	39
Tabla nº 24.	Características del suelo de la parcela experimental situada en el I.V.I.A. (Valencia).	44
Tabla nº 25.	Herbicidas aplicados al agua del pozo de riego.....	67

Índice de tablas

Tabla nº 26.	µg i.a./l de los 7 herbicidas aplicados en la primera experiencia y algunos de sus metabolitos.....	68
Tabla nº 27.	µg i.a./l de los 7 herbicidas aplicados en la segunda experiencia.....	69
Tabla nº 28.	Muestras de agua y suelo en las columnas de suelo inalterado simulando inundación.....	77
Tabla nº 29.	Muestras de agua y suelo en las columnas de suelo inalterado simulando suelo no inundado.....	82
Tabla nº 30.	Características del suelo de la parcela experimental.....	99
Tabla nº 31.	Tratamiento del suelo.....	100
Tabla nº 32.	Tratamientos efectuados.....	100
Tabla nº 33.	Tratamiento del suelo.....	101
Tabla nº 34.	Tratamientos efectuados.....	102
Tabla nº 35.	Vida media de los herbicidas terbutilazina y terbacil a distintas condiciones de humedad y temperatura.....	108
Tabla nº 36.	Vida media de los herbicidas molinato y tiobencarb a distintas condiciones de humedad y temperatura.....	109
Tabla nº 37.	Resumen de las constantes de cuantificación del efecto de la humedad y la temperatura en la degradación de los 4 herbicidas.....	111
Tabla nº 38.	Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A. con los herbicidas molinato y tiobencarb.....	114
Tabla nº 39.	Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del Tancat de Malta con los herbicidas molinato y tiobencarb.....	114
Tabla nº 40.	Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A. con el herbicida terbutilazina.....	115
Tabla nº 41.	Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del Tancat de Malta con el herbicida terbacil.....	115
Tabla nº 42.	Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción de los herbicidas terbacil, molinato y tiobencarb aplicados sobre suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A.....	118
Tabla nº 43.	Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción de los herbicidas molinato y tiobencarb aplicados sobre suelo procedente de la parcela experimental del Tancat de Malta.....	118
Tabla nº 44.	Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción del herbicida terbutilazina aplicado sobre suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A.....	119
Tabla nº 45.	Cálculo de la constante de adsorción de los herbicidas estudiados en dos tipos de suelos.....	121
Tabla nº 46.	Modelos de regresión existentes en el programa para la estimación de las propiedades de retención de agua en el suelo.....	127
Tabla nº 47.	Parámetros requeridos por el modelo para simular la adsorción de un plaguicida al suelo.....	137
Tabla nº 48.	Parámetros de introducción en el modelo LEACH.....	152
Tabla nº 49.	Parámetros de introducción en el modelo VARLEACH.....	153

Tabla n° 50.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbacil y terbutilazina en el perfil estudiado.....	155
Tabla n° 51.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbutilazina (dosis aplicada 2,7 Kg/ha) en el perfil estudiado.....	157
Tabla n° 52.	Vidas medias y coeficientes de adsorción calculados en el laboratorio en el I.V.I.A. y procedentes de bibliografía.....	158
Tabla n° 53.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbacil y terbutilazina en el perfil estudiado. Datos de adsorción y degradación procedentes de bibliografía.....	160
Tabla n° 54.	Índices estadísticos evaluadores de la distribución de los residuos del herbicida terbacil en el perfil estudiado.....	163
Tabla n° 55.	Índices estadísticos evaluadores de la distribución de los residuos del herbicida terbacil en el perfil estudiado. Datos de adsorción y degradación procedentes de bibliografía.....	166
Tabla n° 56.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la cantidad total de residuos predicha por los modelos LEACHP y VARLEACH.....	170
Tabla n° 57.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la cantidad total de residuos predicha por los modelos LEACHP y VARLEACH. Dosis inicial simulada igual a la cantidad de residuos encontrados el primer día de muestreo.....	172
Tabla n° 58.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución del herbicida terbutilazina en las 5 diferentes combinaciones del manejo tratamiento-riego.....	180
Tabla n° 59.	Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución del herbicida terbutilazina en las 5 diferentes combinaciones del manejo tratamiento-riego. Dosis inicial igual a la cantidad de residuos encontrados el primer día de muestreo.....	181
Tabla n° 60.	Índice GUS de los herbicidas experimentados.....	185
Tabla n° 61.	Vidas medias y coeficientes de adsorción calculados en laboratorio de los herbicidas estudiados.....	189

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura nº 1.	Manejo del cultivo del arroz en la zona de la Albufera de Valencia.....	3
Figura nº 2.	Manejo del cultivo de los cítricos.....	6
Figura nº 3.	Disipación de un fitosanitario en el medio ambiente.....	8
Figura nº 4.	Estructura química de los herbicidas triazínicos estudiados.....	11
Figura nº 5.	Estructura química de los herbicidas derivados de la urea y del diuron.....	14
Figura nº 6.	Estructuras químicas de herbicidas derivados del uracilo.....	15
Figura nº 7.	Efecto de la adicción de sal en la respuesta de la señal de un cromatógrafo mediante extracción en fase sólida (SPME).....	35
Figura nº 8.	Respuesta del tipo de fibra a la adicción de un patrón de 10 µm/l de los 9 plaguicidas estudiados. Caso nº1, insecticidas organofosforados y piretroides.....	36
Figura nº 9.	Respuesta del tipo de fibra a la adicción de un patrón de 10 µm/l de los 9 plaguicidas estudiados. Caso nº2, insecticidas carbamatos.....	37
Figura nº 10.	Respuesta del tipo de fibra a la adicción de un patrón de 10 µm/l de los 9 plaguicidas estudiados. Caso nº3, fungicidas.....	37
Figura nº 11.	Vista general de la parcela experimental.....	43
Figura nº 12.	Comportamiento del herbicida terbacil en campo. Tratamiento completo frente a tratamiento partido del total de residuos en el perfil de 0-30 cm.....	45
Figura nº 13.	Comportamiento del herbicida terbutilazina en campo. Tratamiento completo frente a tratamiento partido del total de residuos en el perfil de 0-30 cm.....	46
Figura nº 14.	Residuos (mg/Kg) del herbicida terbacil en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación partida.....	47
Figura nº 15.	Residuos (mg/Kg) del herbicida terbacil en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación inicial de la dosis completa 9 Kg/ha.....	47
Figura nº 16.	Residuos (mg/Kg) del herbicida terbutilazina en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación partida.....	48
Figura nº 17.	Residuos (mg/Kg) del herbicida terbutilazina en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación inicial de la dosis completa 4,5 Kg/ha.....	48
Figura nº 18.	Residuos de los herbicidas terbutilazina y terbacil al final del experimento en tres perfiles distintos del suelo.....	49
Figura nº 19.	Manejo de la parcela experimental.....	54
Figura nº 20.	Vista general de la parcela experimental.....	55
Figura nº 21.	Residuo total de terbutilazina en los primeros 30 cm del suelo.....	57
Figura nº 22.	Fotodegradación del herbicida terbutilazina.....	59
Figura nº 23.	Herbigación.....	60
Figura nº 24.	Tratamiento en seco por la tarde y riego por la mañana del día siguiente.....	61
Figura nº 25.	Tratamiento y riego inmediato.....	61
Figura nº 26.	Tratamiento sobre suelo previamente regado (Pre-sazón).....	62

Índice de figuras

Figura nº 27.	Tratamiento en seco y riego al acumularse 50 mm de evaporación en un tanque evaporimétrico clase A.....	62
Figura nº 28	Tratamiento en seco y riego al acumularse 100 mm de evaporación en un tanque evaporimétrico clase A.....	63
Figura nº 29.	Pozo de riego.....	66
Figura nº 30.	Principales metabolitos de los herbicidas triazínicos atrazina y simazina.....	70
Figura nº 31.	Disipación de herbicidas residuales en aguas de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 10 µg i.a./l.....	71
Figura nº 32.	Disipación de herbicidas residuales en aguas de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 1 µg i.a./l.....	72
Figura nº 33.	Columnas de acero con suelo inalterado procedente de arrozal.....	76
Figura nº 34.	Disipación de los herbicidas molinato y tiobencarb en agua.....	78
Figura nº 35.	Residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado simulando inundación.....	80
Figura nº 36.	Residuo total de los herbicidas molinato y tiobencarb en la columna (suelo y agua).....	81
Figura nº 37.	Lixiviación de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado...	84
Figura nº 38.	Residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado simulando suelo no inundado.....	84
Figura nº 39.	Residuo total de los herbicidas molinato y tiobencarb en la columna (suelo y agua).....	85
Figura nº 40.	Comparación de los residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb, según permanezca el suelo inundado o no.....	86
Figura nº 41.	Vista general de la parcela experimental.....	89
Figura nº 42.	Disipación de los herbicidas molinato y tiobencarb en aguas estancadas.....	91
Figura nº 43.	Residuos de los herbicidas residuales molinato y tiobencarb en suelo inundado.....	91
Figura nº 44.	Residuos de los herbicidas residuales molinato y tiobencarb en suelo no inundado.....	92
Figura nº 45.	Distribución de los residuos de molinato y tiobencarb en el perfil del suelo estudiado de las subparcelas que simulan inundación.....	93
Figura nº 46.	Distribución de los residuos de molinato y tiobencarb en el perfil del suelo estudiado de las subparcelas regadas.....	93
Figura nº 47.	Degradación del herbicida terbutilazina a diferentes condiciones de humedad y temperatura.....	103
Figura nº 48.	Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida terbutilazina.....	104
Figura nº 49.	Degradación del herbicida terbacil a diferentes condiciones de humedad y temperatura.....	105
Figura nº 50.	Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida terbacil.....	105
Figura nº 51.	Degradación del herbicida tiobencarb a diferentes condiciones de humedad y temperatura.....	106
Figura nº 52.	Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida tiobencarb.....	107
Figura nº 53.	Degradación del herbicida molinato a diferentes condiciones de humedad y temperatura.....	107

Figura nº 54.	Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida molinato.....	108
Figura nº 55.	Cálculo de la energía de activación.....	110
Figura nº 56.	Cálculo de las constantes A y B.....	110
Figura nº 57.	Influencia de la temperatura y de la humedad en la vida media de los herbicidas estudiados.....	112
Figura nº 58.	Cinética de adsorción de los herbicidas residuales terbutilazina, terbacil, molinato y tiobencarb en suelos de las parcelas experimentales del I.V.I.A. y del Tancat de Malta.	116
Figura nº 59.	Isotermas de adsorción de los cuatro herbicidas estudiados en los suelos de las parcelas experimentales del I.V.I.A. y del Tancat de Malta.....	120
Figura nº 60.	Organización del perfil estudiado en segmentos y nodos, a efectos de cálculos en el modelo.....	129
Figura nº 61.	Rutas de transformación y degradación simuladas en el modelo.....	137
Figura nº 62.	Estructura del programa MARVEL.....	143
Figura nº 63.	Índices estadísticos.....	150
Figura nº 64.	Residuos totales de los herbicidas terbacil y terbutilazina simulados por los modelos LEACHP y VARLEACH en el perfil del suelo estudiado (0-30 cm) frente a los residuos observados.....	154
Figura nº 65.	Comparación de la simulación por VARLEACH y LEACHP según la dosis inicial aplicada. Residuos totales de terbutilazina en el perfil.....	156
Figura nº 66.	Residuos totales de los herbicidas terbacil y terbutilazina simulados por los modelos LEACHP y VARLEACH (datos de degradación y adsorción provenientes de bibliografía) en el perfil del suelo estudiado (0-30 cm) frente a los residuos observados.....	158
Figura nº 67.	Cantidad de residuos drenados fuera del perfil predichos por los modelos VARLEACH y LEACHP.....	159
Figura nº 68.	Simulación de la distribución de los residuos de terbacil en el perfil.....	162
Figura nº 69.	Simulación de la distribución de los residuos de terbacil en el perfil. Datos bibliográficos.....	165
Figura nº 70.	Simulación del contenido total de residuos del herbicida terbutilazina en el perfil (0-30 cm) por los modelos LEACHP y VARLEACH.....	169
Figura nº 71.	Simulación del contenido total de residuos del herbicida terbutilazina en el perfil (0-30 cm) por los modelos LEACHP y VARLEACH. Dosis iniciales del tratamiento iguales a la cantidad de residuos encontrados el primer día de muestreo.....	171
Figura nº 72.	Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento NORMAL.....	174
Figura nº 73.	Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento PRE-SAZON.....	176
Figura nº 74.	Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento $E_0 = 50$	177
Figura nº 75.	Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento $E_0 = 100$	178
Figura nº 76.	Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento SIN LUZ SOLAR.....	179

RESUMEN

Los herbicidas remanentes selectivos son ideales para el agricultor, si el cultivo siguiente en la rotación, tolera los restos que pudieran existir del producto madre y sus metabolitos.

En el caso del arroz sobre arroz, como sucede en el cultivo de esta especie en el Parque Natural de la Albufera (PNA), un herbicida de estas características y acción contra *Echinochloa spp.* (serreig) o *Oryza sativa* (arroz salvaje) es fundamental, ya que la nascencia de ambas especies se prolonga a lo largo de varios meses.

Otra situación agronómicamente conveniente, para el empleo de esos herbicidas, es la del cultivo de frutales. En los cítricos o en los olivares, se dan casos, en España, de no laboreo continuo durante más de 25 años, gracias a tratamientos anuales con herbicidas remanentes.

GÓMEZ DE BARREDA, D. et al., 1996, aportan datos sobre la capacidad de degradación de diversas triazinas simétricas, bromacil y diuron en un suelo en condiciones de regadío mediterráneas.

Lo mismo en el arroz que en los cítricos, con una sola aplicación, se controla la mayoría de la vegetación espontánea, durante un buen número de meses. Sin embargo, esta clase de productos químicos, es más proclive, por su propia naturaleza, a acumularse y lixiviar hacia zonas más profundas.

En la presente tesis, se pretende estudiar el comportamiento en suelo y agua, de algunos herbicidas residuales importantes en el arroz (molinato y tiobencarb) y en los cítricos (terbacil y terbutilazina principalmente), todos ellos con índices de GUS ($\text{Log } t_{1/2} \times [4 - \text{Log } K_{OC}]$) en el entorno de 2,8, es decir con posibilidades de contaminar acuíferos (GUSTAFSON, D.I., 1989).

Resumen

Los resultados del presente trabajo, pretenden ayudar a valorar, las posibilidades de contaminación en suelos y aguas de importantes herbicidas residuales del arroz y cítricos.

Las características físico-químicas de los herbicidas estudiados en la presente Tesis, tomadas de bibliografía (TOMLIN, C., 1994) aparecen resumidas en la siguiente tabla n° 1.

	Solubilidad	Vida media	Adsorción	Volatilidad	K _{OW}	DL ₅₀	GUS
	mg/l	días	ml/g	mPa		mg/Kg	
atrazina	33	60	100	0,0385	316,2	2000	3,55
simazina	6,2	90	150	0,0029	125,9	1200	3,56
terbutilazina	8,5	60	250	0,15	1096	1700	2,84
terbumetona	130	300	158	0,27	1097	651	4,46
terbutrina	22	42	2000	0,225	4466	2500	1,13
terbacil	710	120	55	0,0625	81,9	934	4,69
bromacil	1287	60	32	0,041	75	2000	4,43
diuron	36,4	90	480	0,0011	700	3400	2,57
molinato	880	120	190	746	758,5	369	3,57
tiobencarb	30	60	3170	23,93	2630	1033	0,88

Tabla n°1. Características físico-químicas más importantes de los principales herbicidas residuales usados en el cultivo de los cítricos y el arroz.

Todos estos herbicidas residuales disponen de propiedades fisicoquímicas diferentes y en algunos casos muy distintas que a no dudar influirán en el comportamiento en el suelo y las aguas de los mismos.

Resaltan las grandes diferencias (factor superior a 1000) en volatilidad entre los tiocarbamatos y el resto de los herbicidas. Este hecho es tan importante que los tiocarbamatos se deben incorporar o deben ser aplicados en formulaciones granulares sobre el agua de los arrozales.

La primera conclusión general que se puede sacar del estudio realizado en la presente Tesis con herbicidas residuales, es la gran disipación inicial que sufren todos los fitosanitarios estudiados durante los primeros días después del tratamiento.

También hay que indicar que tanto por los resultados obtenidos en los diferentes muestreos realizados en las parcelas experimentales, como por los obtenidos en los estudios de laboratorio (incubaciones de suelo a diferentes humedades y temperaturas con los herbicidas estudiados y estudios de adsorción) dichos herbicidas se adsorben con bastante intensidad en las primeras capas del suelo, siendo la contaminación difusa del suelo bastante difícil, aunque se deberían vigilar los herbicidas de los cítricos por su alta persistencia.

Indicar también la gravedad de las contaminaciones puntuales, que inutilizan los acuíferos para el consumo humano durante un largo periodo de tiempo, como se demuestra en una de las experiencias incluidas en esta tesis.

Se concluyó también, que los herbicidas molinato y tiobencarb, usados en los arrozales y aplicados sobre la lámina de agua que cubre dicho cultivo, se disipan casi totalmente del agua en cuestión de tres semanas, cuestión interesante por el manejo que se hace en el Parque Natural de la Albufera de este recurso.

Por último, indicar que los modelos matemáticos de predicción del comportamiento de los plaguicidas en el suelo, deben ser validados para cada pareja suelo-plaguicida. Los estudiados en la presente Tesis (LEACHP y VARLEACH) tan solo dan buenas predicciones en el caso de plaguicidas con altos coeficientes de adsorción. Esto es debido a que están diseñados para lugares donde no se dan riegos (al menos el clásico riego por inundación mediterráneo) y la lluvia infiltra poco a poco, con lo cual los plaguicidas lixivian lentamente.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

La contaminación de suelos y aguas por fitosanitarios, constituye un problema actual de enorme importancia. Entre esos productos, son los herbicidas llamados residuales o remanentes, los que originan con más frecuencia incidentes de acumulación en suelos y aparición en cursos de agua.

Dos de los cultivos donde más herbicidas residuales se utilizan son el arroz y los cítricos. El primero, porque en la siembra directa se precisa la remanencia del herbicida para escardar las malas hierbas que van germinando a lo largo del cultivo y en los cítricos, ya que supone un medio de controlar, con una o dos aplicaciones, la flora espontánea. En ambos casos, en todas las campañas, se precisa tratar anualmente.

Se han seleccionado una serie de herbicidas selectivos de esos cultivos, como los tiocarbamatos en el caso del arroz y las triazinas simétricas y derivados del uracilo, en el de los cítricos y se ha pretendido profundizar en el conocimiento del comportamiento de los mismos en suelos y aguas.

El análisis en suelo y material vegetal de fitosanitarios es muy engorroso y requiere además el empleo de disolventes caros y peligrosos. Para reducir los citados inconvenientes y aliviar los trabajos de laboratorio, se ha intentado poner a punto la microextracción en fase sólida (SPME).

En definitiva, los objetivos de esta Tesis van encaminados a mejorar el conocimiento del comportamiento en suelos y aguas de regadío mediterráneos de los herbicidas molinato, terbutilazina, terbacil y tiobencarb, así como validar, en nuestras condiciones, modelos predictivos ya estudiados en otras climatologías y prácticas de cultivo.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, es inconcebible que las grandes producciones de cultivos existentes, puedan sobrevivir sin el uso de fitosanitarios. En particular, el uso de herbicidas es necesario si queremos mantener las producciones actuales. Será difícil la eliminación de los herbicidas ya que no existe hoy en día una alternativa válida. Sin embargo, lo que si se debe fomentar es el adecuado manejo de herbicidas como es el uso de dosis más bajas, nuevas formulaciones o la integración con métodos no químicos (TERRY, J., 1997).

Los fertilizantes y los fitosanitarios son altamente beneficiosos para el desarrollo de los cultivos, pero únicamente durante el tiempo que permanecen en la zona de influencia de las raíces de las plantas. Si una porción de los productos químicos aplicados abandona dicha zona de influencia, no completan su misión e incluso pueden convertirse en productos perjudiciales, actuando contra el medio ambiente (FLURY, M., 1996). Así, un herbicida aplicado al suelo, suele sufrir diversos procesos como evaporación, lixiviación, adsorción, degradación,... que lo hacen total o parcialmente inaccesible para las raíces de las plantas. Es pues el conocimiento del conjunto fitosanitario-suelo importantísimo a la hora del manejo de estos productos, así como de las condiciones meteorológicas en las que se realiza la aplicación.

En España, después de un descenso de un 13,1% en la utilización de herbicidas entre 1994 y 1995, se produjo un incremento del 36,4% entre los años 1995 y 1996, alcanzando las 23.600 toneladas de herbicidas empleadas. A escala mundial, los herbicidas suponen el 48.5% de la venta de productos químicos, comparado con el 28% para insecticidas y el 18.9% para fungicidas (AGROW, 1997 c). Además de ser los herbicidas el grupo de productos químicos más usados a escala mundial, también ha de mencionarse que parte de ellos, los denominados remanentes (residuales), son aplicados directamente al suelo con el fin de que sean absorbidos por las raíces de las plantas. En el suelo, los herbicidas siguen unas pautas de degradación que dependen además del tipo de suelo, de la humedad del mismo, de la actividad microbiana, de la naturaleza

Introducción

química del herbicida y de las condiciones meteorológicas que se produzcan. Una de las vías de disipación de todo compuesto químico en el suelo es la de la lixiviación a través del suelo, hacia capas inferiores del mismo, pudiendo llegar incluso a contaminar acuíferos. Las labores preparatorias del suelo así como la cantidad e intervalo de tiempo entre aplicación y lluvia afectan a la cantidad de herbicida que se adsorberá y por lo tanto a la que lixiviará hacia capas más profundas del suelo (SADEGHI, A. M. & ISENSEE, A. R., 1997).

El estudio del comportamiento de cada herbicida en su zona de aplicación es primordial para un buen conocimiento de su capacidad para contaminar. Ocurre sin embargo, que la contaminación de un acuífero puede ser debido en vez de a una contaminación por lixiviación de un herbicida hacia capas inferiores debido al agua de riego o de la lluvia (contaminación difusa) a una contaminación accidental debida a un mal manejo de los productos herbicidas como preparación de mezclas cerca de pozos, llenado de tanques, limpieza de tanques, barras, boquillas, etc....Esta última es la llamada contaminación puntual.

A lo largo de este escrito se va a estudiar el comportamiento de herbicidas residuales usados tanto en el cultivo del arroz como en el de los cítricos; es pues oportuno en primer lugar hacer una breve descripción del manejo de productos fitosanitarios en estos cultivos.

1.- Manejo de herbicidas en el cultivo del arroz.

El arroz en Valencia, se cultiva principalmente alrededor de la Albufera, ocupando gran parte del Parque Natural de la Albufera (PNA). En nuestras latitudes es un cultivo anual, que se siembra en abril-mayo y se recolecta en la primera quincena de septiembre. En la figura nº1, se puede ver un esquema del manejo del cultivo del arroz de inundación, en el PNA.

Durante los meses de otoño e invierno, los arrozales permanecen inundados con el objetivo de impedir el crecimiento de malas hierbas, permitir la caza y mantener la riqueza del PNA como reservorio de fauna tanto autóctona como de especies

migratorias. Aproximadamente a mitad marzo empieza la retirada del agua de los campos y se empiezan a dar labores de aireación del suelo con continuos pases de grada, nivelación, abonado de fondo y un poco antes de la siembra se hace un tratamiento herbicida con productos residuales para asegurar la menor competencia de las malas hierbas durante la nascencia de las semillas de arroz que se siembran a voleo dos o tres días después.

Los campos inundados se mantienen con agua hasta alrededor del 20 de junio cuando se realiza el aixugo, que consiste, en la retirada del agua durante 10 ó 15 días con la finalidad de eliminar las algas que se forman en la superficie del agua, reforzar el anclaje del cultivo y airear el suelo. Antes de terminar el aixugo, se da un tratamiento herbicida en postemergencia, si no se ha hecho el de presiembra y durante el aixugo se vuelve a tratar con herbicidas de postemergencia.

Nuevamente se inundan los campos y entonces en el mes de junio se suelen realizar labores de escarda manual del arroz rojo. La inundación de los campos, dura hasta unas semanas antes de la recolección en el mes de Septiembre.

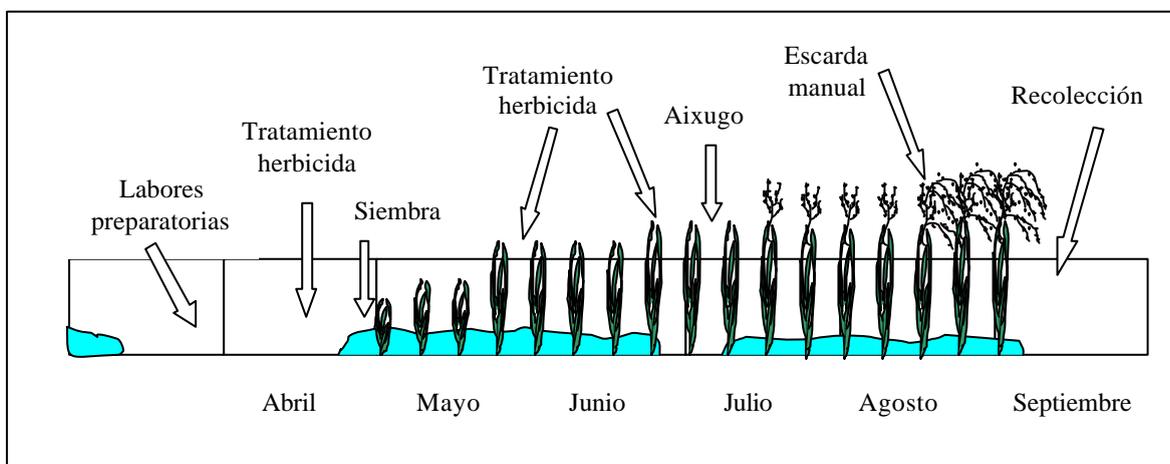


Figura nº 1. Manejo del cultivo del arroz en la zona de la Albufera de Valencia.

Los herbicidas que se usan para combatir las malas hierbas asociadas al cultivo del arroz son las que se muestran en las tablas nº 1 y nº 2. (DE LIÑAN C., 1998).

Introducción

Materia activa	Nombre comercial	Dosis (*)
molinato 5% GR	Ordram 5 G	5-6 l/ha
dimepiperato 5% GR	Yukamate 5 G	50-65 Kg/ha
dimepiperato 2,5% + molinato 3,5% GR	Yukamate combi	50-60 Kg/ha
mefenacet 1,5% + molinato 4,5% GR	Rancho MT	60 Kg/ha
tiobencarb 10% GR	Saturn G	40-50 Kg/ha
propanil 35% EC	Herbicruz	8-12 l/ha
tiobencarb 4,5% + molinato 4,5%	Saturn S	50-60 Kg/ha
tiocarbacilo 70% EC	Drepamon	5,75 l/ha
quinclorac 25% SC (**)	Facet	2,5-10 l/ha
bensulfuron	Londax 60 DF	80-100 g/ha
cinosulfuron 20% MG	Setoff 20 WG	300-500 g/ha
molinato 8% + bensulfuron 0,08% GR	Unico GR	50-60 K/ha
molinato 3,75% + tiocarbacilo 3,75% GR	Moris 7,5 granulos	50-60 Kg/ha

Tabla n° 2. Herbicidas usados en el cultivo del arroz contra malas hierbas monocotiledóneas. (*) Dosis del producto comercial. (**) Producto prohibido en el Parque Natural de la Albufera (PNA).

Materia activa	Nombre comercial	Dosis (*)
bentazona 48% SL	Basagran L	3-5 l/ha
bentazona 40% + MCPA 6% p/v SL	Basagran M 60	3-5 l/ha
piridato 45% WP	Lentagran	3-4 Kg/ha
fenotiol 20% p/v EC	Tripion CB	3-4 l/ha
fenotiol 15% + propanil 15% p/v EC	Tripion AZ	4 l/ha
propanil 21%+ MCPA 20% p/v EC	Herbicruz Stam-mix	4 l/ha
endotal 5% GR	Hydrothol GR	40 Kg/ha

Tabla n° 3. Herbicidas usados en el cultivo del arroz contra malas hierbas dicotiledóneas.

Hay que comentar que el herbicida quinclorac (tabla nº 2), al demostrarse que es fitotóxico para los cultivos hortícolas colindantes del arroz en el PNA (GÓMEZ DE BARREDA, D. et al., 1993), que se riegan con las aguas de canales de drenaje de los campos de arroz, fue prohibido su uso en dicha zona en el año 1992 (D.O.G.V. nº 1784); aunque se sabe que sigue usándose por algunos agricultores.

2.- Manejo de herbicidas en el cultivo de los cítricos.

Los cítricos, al contrario que el arroz, es un cultivo permanente, que necesita de atención durante todo el año. Un factor clave en nuestras latitudes, es la necesidad de riego de los huertos de cítricos, factor importantísimo tanto para el crecimiento y desarrollo del cultivo como para el destino de los productos fitosanitarios que se aplican al suelo, en concreto herbicidas.

Las malas hierbas que afectan a dicho cultivo son variadas, tanto anuales como perennes. De las 112 registradas, se encontraron 25 especies de abundancia mayor del 10% (BOIRA y CARRETERO, J.L., 1992).

Los herbicidas que se usan en el cultivo de los cítricos, son tanto residuales (también llamados persistentes o remanentes) como de contacto y de translocación bien sea absorbidos por las raíces o por la parte aérea de las malas hierbas.

En ocasiones, conviene dejar una cubierta vegetal de malas hierbas en el suelo con el fin de evitar erosión y mejorar la estructura del suelo (GÓMEZ DE BARREDA, D., 1994), eliminándose la vegetación a voluntad del agricultor con herbicidas de contacto o de traslocación, cuando las malas hierbas empiecen a competir con el cultivo. En el caso de mantener el huerto libre de malas hierbas durante la mayor parte del año (interesante en zonas con problemas de heladas), se aplican herbicidas residuales directamente al suelo varias veces al año (generalmente 2, una a la salida del invierno y otra a la salida del verano).

Introducción

Los principales herbicidas que se usan en los cítricos para controlar la flora arvense son: derivados de la urea (diuron, linuron, metabenzotiazuron y fluometuron), derivados del uracilo (terbacil y bromacil), triazinas (atrazina, simazina, terbutilazina, terbutrina, terbumetona), diquat, glifosato, glufosinato, norflurazon, oxifluorfen, paraquat, etc... Estos herbicidas se aplican solos o en mezclas para controlar un mayor espectro de malas hierbas o para permitir la suma de varios tipos de acciones, es decir acción de contacto + residual o pre y postemergencia.

En la figura nº2, se pueden apreciar las dos principales formas de manejo de un huerto de agrios para combatir las malas hierbas.

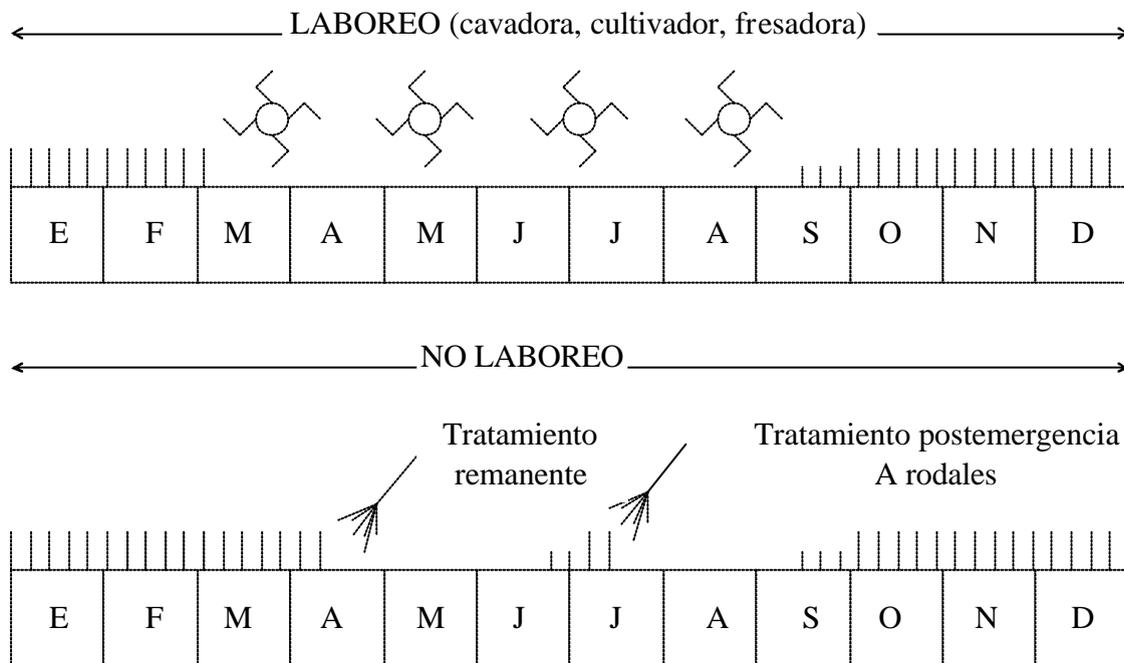


Figura nº 2. Manejo del cultivo de los cítricos.

El primer tratamiento herbicida en el año, se puede hacer una vez desaparece la flora espontánea del invierno, que suele ser *Oxalis cernua*. Se utiliza un producto residual persistente tipo simazina, diuron o las mezclas de terbutilazina, terbumetona y terbutrina. La flora espontánea que aparece en verano necesita de la aplicación de un nuevo tratamiento dirigido a las especies tolerantes, generalmente perennes y que aparecen en rodales. Entonces se suele utilizar glifosato, a veces mezclado con residuales o en plantaciones jóvenes se recomienda el terbacil.

3.- Destino de un herbicida en el medio ambiente.

El propósito de cualquier agricultor es que el producto herbicida que pulveriza al suelo o a la mala hierba, alcance en un 100% su objetivo, es decir en el caso de los herbicidas residuales es que el producto, tras alcanzar el suelo, se absorba totalmente por las raíces de la mala hierba. **Nada más lejos de la realidad.**

Ya en la preparación de un caldo para la pulverización se pueden cometer errores de medida, tanto por encima como por debajo de la dosis recomendada. Siendo el caso de los errores por encima de la dosis recomendada mucho más graves por la posible acumulación de residuos en zonas no deseadas debido a la mayor exposición de las moléculas al riego o lluvia, además de efectos fitotóxicos.

En el momento de la aplicación, parte del producto puede quedar en el tanque o en la mochila y al lavar estos recipientes, los herbicidas remanentes pueden ser derramados al suelo y percolar hacia capas profundas del mismo.

La aplicación de todo fitosanitario ha de hacerse en ausencia de viento, en caso contrario parte del herbicida aplicado puede perderse por deriva y lo que es más grave, contaminar cultivos colindantes.

Una vez llega el herbicida al suelo, lo primero que hace es repartirse en las 3 fases del mismo, es decir, parte del herbicida se adsorbe a los coloides del suelo, parte queda en la solución del suelo y parte queda en el aire, en los poros del suelo. La cantidad de un herbicida que queda en cada una de las 3 fases dependerá de su coeficiente de adsorción (K_d) y de su coeficiente de reparto en la fase gaseosa determinado por la ley de Henry (K_H).

De las tres posiciones que ocupa un herbicida en el suelo, tan sólo está disponible para las plantas aquella parte que está en la solución del suelo, por lo que en principio convendría que fuera en este lugar donde se situara la mayor parte del herbicida. Pero si todo el herbicida estuviera disuelto en la solución del suelo, las moléculas del fitosanitario tenderían a moverse hacia capas más profundas bien sea

Introducción

mediante arrastre por las aguas de riego o de lluvia o bien por difusión debido a gradientes de concentración. Ambos procesos (arrastre y difusión) situarían al herbicida en capas inferiores fuera del alcance de las raíces de las malas hierbas. Por lo tanto, lo ideal es que el herbicida se adsorba al suelo de tal forma que se vaya liberando poco a poco haciéndose disponible a las raíces de las malas hierbas de forma más o menos constante.

Aquellos herbicidas que quedan adsorbidos fuertemente al suelo son más persistentes ya que están protegidos frente a la evaporación y a la degradación tanto química como biológica, debido a sus uniones con los coloides del suelo. Sin embargo, no tendrán estas moléculas fuertemente adsorbidas peligro de movilidad y por lo tanto contaminación de acuíferos por percolación profunda, aunque en el caso de fenómenos erosivos, si que son arrastradas al estar completamente unidas a las partículas del suelo (WAUCHOPE, R.D. *et al*, 1992).

Otro problema es el de aquellos herbicidas con una alta constante de Henry, es decir, con una gran proporción del mismo en forma gaseosa, en los poros del suelo. El herbicida puede pasar a la atmósfera y perder su efecto sobre las malas hierbas, si tiene una alta presión de vapor. En el caso de aplicar este tipo de herbicidas conviene incorporarlos inmediatamente.

Una vez se ha alcanzado el equilibrio en el suelo entre las 3 fases, comienzan los procesos de degradación, bien sea química, fotoquímica o microbiana. Estos procesos, están muy influenciados por la temperatura y humedad del suelo.

En resumen, se podría decir que un producto aplicado al suelo sufre una serie de procesos que pueden observarse en la figura nº 3. y que pueden hacer de un herbicida desde una sustancia prácticamente inocua para el medio ambiente y altamente eficaz contra las malas hierbas, hasta ser peligrosa debido a contaminación de acuíferos y por lo tanto nada eficaz para la lucha contra las plantas no deseadas.

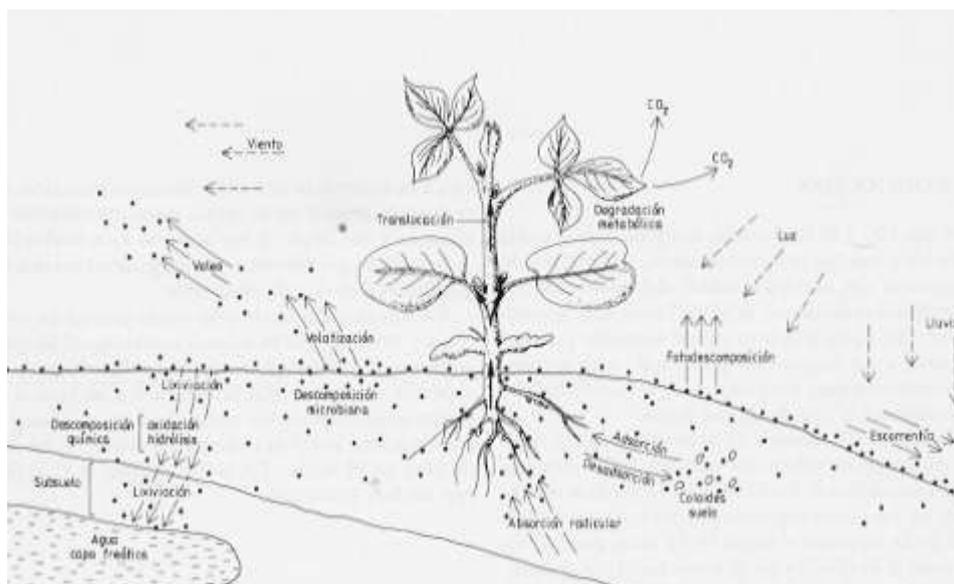


Figura nº 3. Disipación de un fitosanitario en el medio ambiente. Tomado de GARCÍA TORRES, L. y FERNÁNDEZ-QUINTANILLA, C., 1991.

4.- Herbicidas experimentados.

A continuación, se va a hacer una breve descripción de los herbicidas estudiados en el presente trabajo; los dividiremos, en aquellos empleados en el cultivo del arroz y los del cultivo de cítricos y dentro de estos últimos por su estructura química.

4.1.- Herbicidas del cultivo del arroz.

Se estudiaron los herbicidas tiocarbamatos molinato y tiobencarb. El primero, es un herbicida residual con poder de traslocación que actúa absorbiéndose por el sistema radicular, impidiendo la formación del estrato ceroso cuticular e interfiriendo en el proceso de crecimiento al impedir la división nuclear y celular. Se recomienda para el control de *Echinochloa spp.*, *Thypha*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Juncus*, *Setaria* y *Scirpus*, todas ellas malas hierbas presentes en los arrozales.

El tratamiento del molinato en seco, se suele hacer después de las labores preparatorias a la salida del invierno, justo antes de sembrar y enseguida se inundan los campos. En el caso de tratar con el suelo inundado, la capa de agua no debe ser de más de 4-5 cm de altura y posteriormente elevarlo hasta 15 cm. Puede formularse solo o

Introducción

combinado con otros herbicidas como se muestra en la tabla nº 4 (DE LIÑAN, C., 1998).

molinato 5% GR
molinato 7,5% GR
molinato 70% p/v EC
molinato 72% p/v EC
molinato 91% p/v EC
molinato 4,5% + tiobencarb 4,5% GR
molinato 3,75% + tiocarbacilo 3,75% GR
molinato 4,5% + mefenacet 1,5% GR
molinato 8% + bensulfuron 0.08% GR

Tabla nº 4. Distintas formulaciones del herbicida molinato.

El tiobencarb, es un herbicida con actividad radicular y de contacto. Es absorbido por las semillas en vías de germinación, impidiendo dicho proceso, la formación del estrato ceroso cuticular y la función clorofílica. Esta recomendado para el control de *Echinochloa crus-galli*, *Scirpus mucrunatus* y otras arvenses. Puede formularse solo como tiobencarb 10% GR o combinado con molinato como se muestra en la tabla nº 4.

Las características fisicoquímicas de estos dos herbicidas vienen reflejadas en la tabla nº 5. (TOMLIN C., 1995, GOMEZ DE BARREDA D., 1994, WAUCHOPE R. D. et al, 1992).

	tiobencarb	molinato
Presión de vapor (mPa)	2,2 (23 °C)	746 (25 °C)
Solubilidad 20 °C (mg/l)	30	880
K _{ow}	2.630	760
Vida media (días)	Aerobiosis: 14-21 Anaerobiosis: 180-240	Aerobiosis: 8-25 Anaerobiosis: 40-160
K _{oc}	900	190

Tabla nº 5. Propiedades de los herbicidas molinato y tiobencarb.

4.2.- Herbicidas del cultivo de los cítricos.

Los herbicidas para el control de malas hierbas en los cítricos que se ha estudiado en este trabajo, pueden agruparse en tres familias, triazinas, derivados del uracilo y derivados de la urea.

4.2.1.- Herbicidas triazínicos.

Los herbicidas triazínicos constituyen uno de los grupos de compuestos químicos más importantes en el campo de los herbicidas. No tienen acción sobre la germinación de las semillas, las plántulas lo absorben y es al cabo de unos días cuando aparece el efecto herbicida. Actúan sobre la fotosíntesis inhibiendo la reacción de Hill, ejerciendo un control selectivo en preemergencia y postemergencia temprana de mono y dicotiledóneas, siendo más activos contra las malas hierbas de hoja ancha. Las dosis normales de aplicación de las triazinas, no afectan a las malas hierbas perennes y también hay que decir que son muy poco tóxicas. Los estudiados son los que se muestran en la figura nº 4.

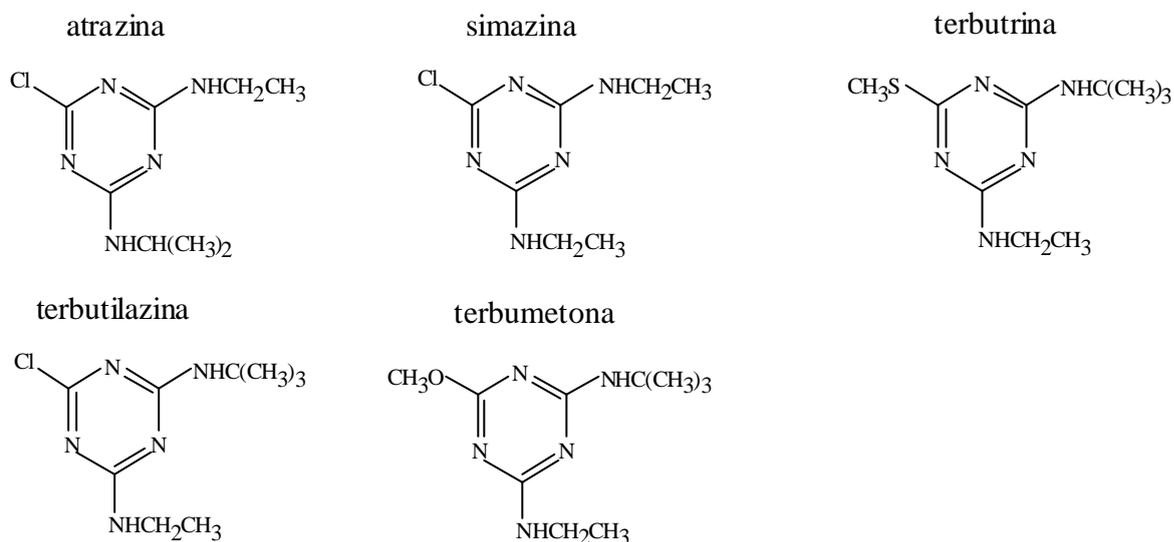


Figura nº 4. Estructura química de los herbicidas triazínicos estudiados.

Introducción

El herbicida *simazina* se absorbe a través del sistema radicular, no teniendo efecto alguno sobre la semilla. Actúa impidiendo la asimilación de CO₂ y la reacción de Hill interfiriendo la función clorofílica. Se formula solo o en mezclas con otros productos. En la tabla n° 6 (DE LIÑAN, C., 1998), se muestran las distintas formulaciones del herbicida simazina.

simazina 50% p/v SC
simazina 50% WP
simazina 90% MG
simazina 8% + diuron 16,5% + aceite mineral 36% p/v EC
simazina 18% + aminotriazol 36% WP
simazina 28% + glifosato 10% p/v SC
simazina 40% p/v + paracuat 10% p/v SC
simazina 10% + terbutrina 40% p/v SC

Tabla n° 6. Distintas formulaciones del herbicida simazina.

El herbicida terbutilazina, se absorbe principalmente a través de las raíces. Interfiere la función clorofílica por inhibición de la reacción de Hill y de la absorción de CO₂. Son numerosas las formulaciones de este herbicida con otras triazinas o con derivados de la urea. En la tabla n° 7 (DE LIÑAN, C., 1998), se observan las formulaciones de este herbicida usadas en los cítricos.

terbutilazina 15% + terbumetona 15% + atrazina 20% p/v SC
terbutilazina 15% + terbumetona 15% + terbutrina 20% p/v SC
terbutilazina 15% + terbutrina 35% p/v SC
terbutilazina 34,5 % + glifosato 18% p/v SC

Tabla n° 7. Distintas formulaciones del herbicida terbutilazina usadas en el cultivo de los cítricos.

El herbicida terbumetona, al igual que el anterior, es de absorción radicular y actúa impidiendo la absorción de CO₂ y la reacción de Hill. Se recomienda su uso para el control de hierbas de hoja ancha y gramíneas tanto anuales como perennes. Se suele formular combinado con otros herbicidas como puede verse en la tabla n° 7.

Por último, el herbicida terbutrina, puede ser absorbido tanto por vía radicular como foliar. Actúa interfiriendo la función clorofílica impidiendo la absorción del CO₂ y la reacción de Hill, en especial durante la fase de germinación y en estado de plántula. A parte de las formulaciones de terbutrina presentes en las tablas n° 6 y 7, también se formula sola como: terbutrina 49% p/v SC.

Las propiedades más significativas de las triazinas herbicidas están reflejadas en la tabla n° 8. (TOMLIN, C., 1995; GOMEZ DE BARREDA, D., 1994, 1998; WAUCHOPE, R. D. *et al*, 1992).

	Presión de vapor (mPa)	Vida media (días)	K _{OW}	K _{OC} (cm ³ /g)	Solubilidad (mg/l 20 °C)
simazina	0,00294	60	91	130	5
atrazina	0,039	60	219	100	30
terbutilazina	0,15	30-100	1.096	278-814	8,5
terbumetona	0,27	300	1.097	158	130
terbutrina	0,225	14-28	3.070	2.000	25

Tabla n° 8. Propiedades físico-químicas de los herbicidas triazínicos utilizados en este estudio.

4.2.2.- Herbicidas derivados de la urea.

Son herbicidas de preemergencia con una cierta acción de postemergencia, cuando las malas hierbas se encuentran en estado de plántula o al menos son jóvenes. Controlan anuales de hoja ancha y estrecha, aunque su acción es más eficaz en

Introducción

dicotiledóneas. Actúan inhibiendo la fotosíntesis, pero no impiden la germinación de las semillas. Se absorbe por las raíces y se transloca hacia las hojas en el apoplasto.

Los selectivos en los agríos, son compuestos químicos de baja solubilidad, cuya selectividad se logra, debido a emplearlos a dosis bajas, a la acumulación en los primeros centímetros del suelo así como a una cierta tolerancia fisiológica. Se sabe, que la principal disipación de estos herbicidas es por descomposición microbiana, mientras que la volatilidad y la descomposición química, son vías de disipación de menor importancia.

De este grupo de herbicidas, tan solo se estudio el comportamiento del diuron, el más importante de los cítricos, cuya estructura química y la de los herbicidas derivados de la urea en general se presentan en la figura n° 5.

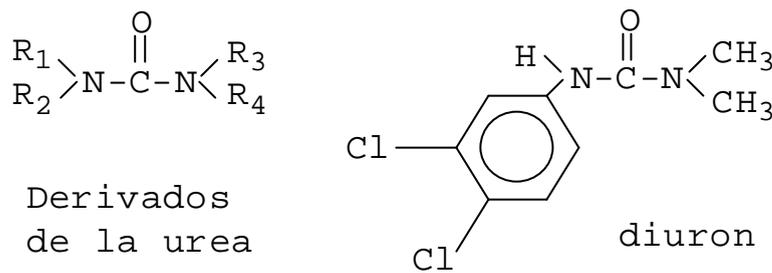


Figura n° 5. Estructura química de los herbicidas derivados de la urea y del diuron.

El herbicida diuron, se absorbe vía radicular y es transportado por el xilema. Interfiere en el proceso fotosintético a nivel de la reacción de Hill. Se puede formular solo o en mezclas con otros herbicidas como se vio en las tablas n° 6 y n° 9 (DE LIÑAN, C., 1998).

diuron 80% WP
diuron 80% MG
diuron 28% p/v + glifosato sal isopropilamina 10% SC
diuron 20% + bromacil 20% + terbutrina 15% p/v SC
diuron 40% + bromacil 40% MG
diuron 25% + aminotriazol 25% WP
diuron 20% + aminotriazol 40% WP

Tabla n° 9. Distintas formulaciones del herbicida diuron, usadas en el cultivo de los cítricos.

4.2.3.- Herbicidas derivados del uracilo.

Son compuestos bastante solubles y penetran profundamente dentro del suelo lo que supone un gran riesgo. Son inhibidores de la fotosíntesis y los mejores resultados se obtienen cuando la vegetación presente no está muy desarrollada y los herbicidas pueden llegar al suelo.

Los herbicidas bromacil y terbacil son los más importantes dentro de este grupo y su estructura química puede verse en la figura nº 6.

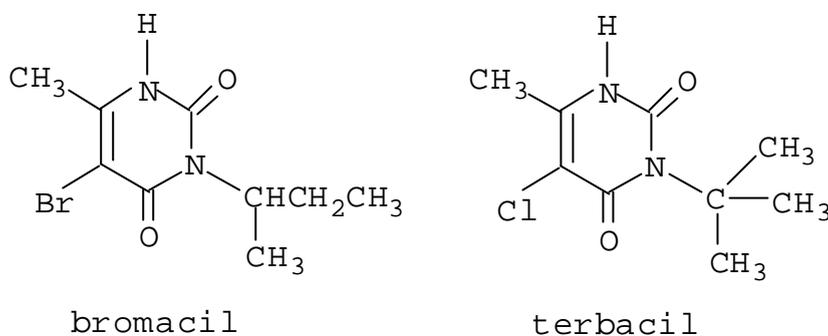


Figura nº 6. Estructuras químicas de herbicidas derivados del uracilo.

El herbicida bromacil, es de acción principalmente residual y algo de contacto. Inhibe la función clorofílica y la síntesis de glúcidos. No debe de aplicarse en suelos arenosos ni en aquellos con contenidos en materia orgánica por debajo del 1%, debido su alta solubilidad en agua.

A parte de su uso en mezclas con otros herbicidas (tabla nº 9) también se formula solo como: bromacilo 80% WP.

El herbicida terbacil tiene unas características en cuanto a acción y control de malas hierbas muy similar al bromacil. En trabajos de invernadero efectuados en Riverside (California, USA), se mostró (GÓMEZ DE BARREDA, D., 1973) que una de las ventajas que tiene este herbicida con respecto al anterior es ser más selectivo para

Introducción

plantaciones jóvenes de cítricos. No se formula en mezclas con otros herbicidas, su única formulación es: terbacilo 80% WP.

Las características fisico-químicas más importantes de estos herbicidas derivados del uracilo se pueden observar en la tabla nº 10. (TOMLIN, C., 1995, GOMEZ DE BARREDA, D., 1994, WAUCHOPE, R. D. *et al*, 1992).

	Presión de vapor (mPa)	Vida media (días)	K _{OW}	K _{OC} (cm ³ /g)	Solubilidad (mg/l 20 °C)
bromacil	0,041	60	75,2	32	815
terbacil	0,0625	120	81,9	55	710

Tabla nº 10. Propiedades fisico-químicas de los herbicidas derivados del uracilo utilizados en este estudio.

5.- Predicción del comportamiento de los herbicidas en la zona no saturada.

En los últimos años, se han producido un número elevado de casos de contaminación de agua subterránea debido al uso de herbicidas, lo que ha hecho que el número de estudios sobre el destino de los herbicidas en el medio ambiente haya aumentado últimamente (VILLENEUVE, J., *et al*, 1988).

Sería importante, poder estimar el comportamiento integral de un herbicida aplicado en la superficie del suelo. Este destino está influenciado por un gran número de factores que operan en la zona insaturada del suelo (zona vadosa), situada entre la superficie del suelo y la capa freática (WAGENET, R. J. & HUTSON J. L., 1986). Es en la zona vadosa, donde se sitúan las raíces de las plantas, concretamente en la parte superior. Por lo tanto en este perfil del suelo se debe procurar concentrar la mayor parte posible del herbicida. La zona ocupada por las raíces, tendrá más o menos espesor dependiendo del cultivo y de la edad del mismo, siendo este perfil del suelo muy activo biológicamente hablando. En este perfil del suelo, ocurrirán una serie de procesos que

afectarán al destino del herbicida, como el movimiento del agua y por lo tanto desplazamiento del herbicida, extracción de agua y solutos por la planta y los procesos químicos y microbiológicos de adsorción y degradación (WAGENET, R. J. & HUTSON, J. L., 1986). Todos estos procesos nos determinarán la cantidad de un herbicida que atraviesa la zona de influencia de las raíces y por lo tanto que se convierten en residuos que pueden alcanzar fácilmente acuíferos.

Es pues importante conocer bajo cada tipo de suelo y diferentes características medioambientales no solo el comportamiento de los herbicidas en el suelo sino intentar predecir su localización en el perfil del mismo en un determinado momento.

Para ello se han desarrollado una serie de modelos de predicción, que no son más que representaciones matemáticas de los diferentes procesos que un herbicida sufre en el suelo. Estos modelos nos estimarán la cantidad de residuos que se sitúan en una determinada profundidad del suelo, a partir de una aplicación de un herbicida en la superficie del suelo.

En los últimos años, se han difundido una serie de modelos de predicción del comportamiento de los fitosanitarios en el suelo con diferentes niveles de complejidad y que se pueden agrupar en las siguientes categorías que se muestran a continuación (ADDISCOTT, T. M. & WAGENET, R. J., 1985).

1.- Determinísticos: Son aquellos modelos que requieren ciertos datos de entrada que generan salidas únicas. Es decir a partir de una única combinación de características físico-químicas del suelo y del herbicida se genera una distribución y sólo una del agua y del herbicida en el perfil.

2.- Estocásticos: Son los modelos que a partir de datos de entrada acompañados de incertidumbres, generan salidas que son también probabilidades. Es decir, predicen un valor medio de la distribución del agua y del herbicida en el perfil del suelo, más una desviación de la media.

Introducción

Otra clasificación de los modelos es según los mecanismos que éste usa para hacer los cálculos a partir de los datos de entrada y pueden ser:

- 1.- Mecanicistas: Estos modelos, incorporan los principales mecanismos de los procesos que se están simulando como es el flujo del agua y del soluto (ecuaciones de Richard y de convección-dispersión).
- 2.- Funcionales: Estos modelos, explican los procesos que se están simulando, mediante tratamientos simplificados de los procesos de transporte.

Según el uso para el que han sido desarrollados, los modelos también pueden clasificarse en (YARON, B. *et al*, 1996):

- a) Modelos de investigación: Estos modelos, dan una descripción de fenómenos como retención y transporte de agua y solutos y transformación de solutos, bastante detallada. Normalmente se usan en investigación para comprobar la diferencia en funcionamiento del sistema suelo-agua-soluto, cuando se cambian parámetros del sistema. Se basan en la solución tanto de la ecuación de Darcy como en la ecuación de convección-dispersión de solutos. Ejemplo de este tipo de modelo es el LEACHM.
- b) Modelos de manejo: Estos modelos, usan simplificaciones de los procesos de transporte tanto del agua como de los solutos en el suelo. Usan parámetros de capacidad como son el concepto de humedad a capacidad de campo o la división del suelo en zonas de agua móvil y otras de agua inmóvil. Ejemplo de este tipo de modelo es el PRZM.
- c) Modelos de selección: Son modelos mucho más simples que los anteriores. Esencialmente lo que hacen es clasificar las moléculas de los fitosanitarios estudiados en diferentes sistemas suelo-clima. Ejemplo de este tipo de modelo es BAM.
- d) Modelos de enseñanza: Son también más simples que los modelos de investigación, pero tienen que dar mayor énfasis a los principales aspectos del comportamiento de un

fitosanitario en el suelo, además de ser sencillo para su uso por estudiantes. Ejemplo de este tipo de modelo es el CMLS.

Los modelos matemáticos de simulación del comportamiento de un herbicida en el suelo son programas informáticos que necesitan de unos datos de entrada para generar los resultados. Cada modelo informático requiere una serie de datos como puede verse en la tabla nº 11, donde se muestran los requerimientos de un modelo de cada uno de los tipos según su uso.

FITOSANITARIO	TIPO DE MODELO (según su uso)			
	LEACHM	BAM	PRZM	CMLS
Adsorción				
Coefficiente de adsorción normalizado (K_{oc})	+	+	+	+
Coefficiente de distribución (K_d)	-	-	-	-
Volatilización				
Constante de Henry	-	+	-	-
Densidad de vapor saturada	+	-	-	-
Solubilidad en agua	+	-	-	-
Coefficiente de difusión en fase gaseosa	+	+	-	-
Degradación				
Vida media	+	+	+	+
Vida media por hidrólisis	-	-	-	-
Vida media por oxidación	-	-	-	-
Metabolitos	-	-	-	-
Dependencia de la temperatura en la degradación	-	-	-	-
SUELO				
Coefficiente de difusión aparente	+	+	+	-
Humedad a saturación	+	-	+	+
Humedad a capacidad de campo	-	-	+	+
Humedad a punto de marchitamiento	-	-	+	+
Propiedades hidráulicas ($K-\psi-\theta$)	+	-	-	-
Condiciones frontera en límite inferior	+	-	+	-
Densidad aparente	+	+	+	+
Contenido en carbono orgánico	+	+	+	+
PH	-	-	-	-
Capacidad de intercambio catiónico	-	-	-	-
División del perfil en capas	+	-	+	+
Parámetros que definen el flujo de calor	-	-	-	-
Numeración de curvas del S.C.S.	-	-	+	+

CULTIVO				
Distribución de la densidad de las raíces	+	-	+	-
Máxima profundidad de las raíces	+	-	+	+
Relación de extracción del fitosanitario	-	-	-	-
CLIMATOLOGIA				
Lluvia diaria o cantidad de agua por riegos	+	-	+	+
Tasa de lluvia o riego	+	-	-	-
Evaporación diaria de tanque	+	-	+	-
Temperaturas máxima y mínima diarias	-	-	-	-
Evapotranspiración diaria	-	-	-	+
Fusión de la nieve				
Horas de luz solar	-	-	+	-
MANEJO				
Fitosanitario				
Día de aplicación	+	-	+	+
Tasa de aplicación	+	+	+	-
Profundidad de incorporación	+	+	+	+
Aplicaciones múltiples	+	-	+	-
Cultivo (producción)	-	-	-	-
Efectos del laboreo del cultivo	-	-	-	-

Tabla nº 11. Requisitos necesarios para el funcionamiento de cada uno de los modelos expuestos. El signo “+” indica requisito necesario y el signo “-“ indica que no se requiere ese parámetro. (WAGENET & RAO, 1990).

Los modelos deterministas mecanicistas, como ya hemos comentado generan una única solución de la posición de los residuos de un herbicida en el tiempo y en el espacio. Esto es posible gracias a que resuelven tanto las ecuaciones de transporte de agua como la de solutos, que convergen en la ecuación de convección dispersión (CDE) que se resuelve analíticamente para una serie de condiciones iniciales y frontera. Esta resolución analítica de las ecuaciones que describen los flujos de agua y solutos, se da en un tipo de modelos muy usados para simular flujos de agua constantes en estudios de lixiviación de agua en columnas en laboratorio.

En cambio, lo normal es que tanto el flujo de agua como el de solutos a lo largo de la profundidad del suelo y del tiempo varíe. Es decir que se den condiciones de flujo variable y entonces la resolución de la ecuación de difusión-convección es numérica en vez de analítica.

Con todo esto podríamos realizar la clasificación de modelos de disipación de fitosanitarios en el medio ambiente (tabla nº 12) incluyendo un ejemplo de cada una de las categorías.

Clasificación	Ejemplo
1.-Modelos deterministas	
1.1.-Mecanicistas	
1.1.1.-Régimen permanente	BAM
1.1.2.-Régimen Variable	LEACHM
1.2.-Funcionales	PRZM
2.-Modelos estocásticos	

Tabla nº 12. Clasificación de los modelos de disipación de fitosanitarios en el medio ambiente.

En el último capítulo de la presente Tesis, se estudiará la utilidad de los modelos LEACHAM y VARLEACH en la predicción del comportamiento de los herbicidas terbacil y terbutilazina en el medio ambiente.

1.- METODOLOGÍA PARA LA PUESTA A PUNTO DEL ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS EN SUELOS, AGUAS Y MATERIAL VEGETAL.

Para el análisis de los herbicidas residuales empleados en el cultivo de los cítricos, se ha seguido una metodología similar a la anterior publicada en GÓMEZ DE BARREDA, D. et al, 1993.

1.1. Análisis del herbicida terbutilazina en suelos.

Para la extracción y posterior identificación y cuantificación del herbicida terbutilazina en el suelo, se probaron varios extractantes, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla nº 13.

Extractante	Recuperaciones		
	Media (n=5)	Desviación	RSD %
Hidróxido sódico/agua (1,5%)	68,62 %	7,94	11,6
Metanol/agua (70/30 v/v)	56,70 %	13,45	23,7
Acetona/agua (80/20 v/v)	93,59 %	8,65	9,2

Tabla nº 13. Recuperaciones del herbicida terbutilazina en suelos según el extractante utilizado.
RSD: Coeficiente de variación.

Por lo tanto se decidió hacer la extracción con el extractante acetona/agua (80/20 v/v).

El método que se siguió fue el que se describe a continuación:

- 1.- Se pesan 10 g de suelo.
- 2.- Se le añaden 25 ml de extractante, acetona:agua (80:20, v/v).
- 3.- Se agita durante 30 minutos en un agitador mecánico rotatorio.

- 4.- Se centrifuga durante 10 minutos a 2.000 r.p.m.
- 5.- El sobrenadante que obtenemos de la centrifugación, se introduce en un embudo de decantación.
- 6.- Se le añade al embudo 25 ml de diclorometano.
- 7.- Se agita el embudo de decantación durante 2 minutos.
- 8.- Se decanta la fase orgánica (inferior) sobre un matraz, haciendo pasar el líquido a través de sodio sulfato anhidro.
- 9.- Se vuelven a realizar los pasos 6, 7 y 8, recogándose nuevamente el líquido en el mismo matraz que la anterior vez.
- 10.- Una vez se han hecho las dos decantaciones, el matraz se lleva al evaporador rotatorio a vacío para concentrar la muestra hasta sequedad (40 °C).
- 11.- El residuo que queda en el fondo del matraz, se redisuelve con 1 ml de acetato de etilo.
- 12.- Se agita bien y con una pipeta Pasteur se extrae el líquido y se lleva a un vial.
- 13.- El vial, se rotula y se lleva a cromatografía de gases.

Cromatógrafo de gases.

Se utilizó un HP 5890 (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA), equipado con un detector nitrógeno-fósforo (NPD); detector automático, HP 7674 y una estación de datos, Vectra QS/20HP.

Consta de una columna de 50 x 0,2 mm y un film de 0,33 μm . El gas portador es helio con un flujo de 1 ml/min. El programa de temperatura del horno es: Temperatura inicial de 100 °C durante 2 minutos, seguido de un primer ascenso de 5°C/minuto hasta alcanzar los 180 °C, en ese momento un segundo ascenso de 2 °C/min hasta llegar a los 200 °C, que será la temperatura final.

Este mismo cromatógrafo se usará para la determinación de otros plaguicidas durante el presente estudio por lo que no se volverá a describir. El límite de detección del cromatógrafo de gases es de 1 $\mu\text{g/l}$ (suelo) y 0,1 $\mu\text{g/l}$ (agua) según la matriz a partir de la cual se extraen los plaguicidas.

1.2. Análisis del herbicida terbacil en suelos.

Para la puesta a punto de la extracción de terbacil del suelo, se probaron los mismos extractantes que con el herbicida terbutilazina, decantándose por la extracción con hidróxido sódico 1%. También se realizó la identificación y cuantificación final del producto mediante cromatografía de gases. Tanto la extracción como la posterior identificación se basaron en la metodología de HOLT, R.F. & PEASE, H.L., 1977.

Los pasos que se siguieron fueron los siguientes:

- 1.- Se pesan aproximadamente 10 g de suelo en un tubo de centrífuga.
- 2.- Se añaden 25 ml de Na OH 1%.
- 3.- Se ponen las muestras en el agitador mecánico rotatorio durante 30 minutos.
- 4.- Se sacan los tubos del agitador y se pasan a la centrífuga.
- 5.- Centrifugación durante 10 minutos a 3.000 r.p.m.
- 6.- Se vierte el sobrenadante de los tubos en un embudo de decantación, previo filtrado a través de un embudo provisto con lana de vidrio.
- 7.- En el resto del suelo se añaden otros 25 ml de Na OH 1% y se repite el proceso de agitación, centrifugación y filtrado, reuniendo los dos extractos en un solo embudo de decantación.
- 8.- Se acidifica el extracto con 2 ml de ácido sulfúrico 10 N.
- 9.- Se añaden 25 ml de diclorometano.
- 10.- Se agita durante 2 minutos.
- 11.- Se deja separar la fase orgánica de la acuosa.
- 12.- Se recoge la fase inferior (orgánica) en un matraz de 100 ml a través de un embudo con lana de vidrio y sulfato sódico anhidro.
- 13.- Se añaden al embudo otros 25 ml de diclorometano y se repiten los procesos de agitación y decantación.
- 14.- Se recoge el extracto sobre el mismo matraz que la anterior vez y a través del mismo embudo.
- 15.- Se lava el embudo con un par de porciones de 5 ml de diclorometano.

- 16.- Se lleva el matraz a un evaporador rotatorio a vacío hasta sequedad.
- 17.- Se redissuelve el residuo con 1 ml de acetato de etilo.
- 18.- Se toma el residuo disuelto y se pone en un vial con ayuda de una pipeta Pasteur.
- 19.- Se lleva a cromatografía de gases.

Las recuperaciones que se obtuvieron por esta metodología fueron las que se muestran en la tabla n° 14. Con los otros extractantes experimentados, no se detectó el producto.

Extractante	Recuperaciones		
	Media (n=3)	Desviación	RSD (%)
Hidróxido sódico 1%	76,0 %	0,107	2,36

Tabla n° 14. Recuperaciones en el análisis del herbicida terbacil en suelos. A.

Posteriormente, por razones logísticas y por otras relacionadas con la labilidad de la molécula de terbacil, se decidió llevar a cabo la identificación y cuantificación del herbicida terbacil mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para ello, se cambiaron los siguientes pasos del método anteriormente expuesto, a la vista de las experiencias de ZIMDAHL, R. L. et al, 1970; de MARRIAGE, P. B. et al, 1977 y de MORA, A. et al, 1994.

1.- En vez de redissolver el residuo procedente del evaporador rotatorio a vacío con acetato de etilo, se hará ahora con la fase móvil del HPLC que fue metanol/agua (40/60, v/v).

2.- Una vez redissuelto el residuo con metanol/agua (40/60, v/v), para introducirlo en el vial, se hará a través de un filtro de nylon de 0,45 μm , con la ayuda de una jeringuilla de 2 ml.

En este caso se obtuvieron los siguientes resultados cuando el suelo libre de herbicidas se adicionó con un patrón de 1 mg/l de terbacil.

Extractante	Recuperaciones		
	Media (n=3)	Desviación	RSD (%)
Hidróxido sódico 1%	76,7 %	7,9	10,3

Tabla n° 15. Recuperaciones en el análisis del herbicida terbacil en suelos.

HPLC

Se utilizó el modelo 1090 de Hewlett Packard (Palo Alto, CA, USA) de gradiente binario, con sistema de autoinyección y detector de fotodiodos, monitorizando la señal a 250 nm con una anchura de banda de 20 nm (referencia, 390 nm, 110 nm); utilizando una columna Lichrosorb RP₁₈ de 250 x 4,6 mm y 50 µm, de la casa Merck (Darmstadt, Alemania). El flujo de la fase móvil fue de 1,3 ml/min y el volumen de inyección de 10 µl.

1.3.- Análisis de herbicidas en agua.

El método de extracción de los herbicidas del agua es el mismo para todos los productos usados y es como sigue:

- 1.- Se filtra 1 litro de agua a través de un papel de filtro y se le añaden 5 ml de metanol.
- 2.- Se acondiciona una columna C₁₈ Bond Elut (Harbour City, CA, USA) con 10 ml de acetato de etilo, se le aplica el vacío y se le añaden 5 ml de metanol. El filtrado duraba entre 30 y 60 minutos y dejándose secar la columna 30 minutos.
- 3.- La muestra se eluye entonces con 3 porciones de 7 ml de acetato de etilo mediante una bomba de vacío.
- 4.- Se recoge el extracto sobre un matraz y se lleva a un evaporador rotatorio a vacío (40 °C) hasta sequedad.
- 5.- El residuo se redisuelve con 1 ml acetato de etilo y se lleva a un vial.
- 6.- En el caso del bromacil y de las triazinas simétricas, el vial se inyecta en un cromatógrafo de gases, mientras que el diuron se lleva a cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), tras haber secado el acetato de etilo del vial en corriente de nitrógeno y haber redisuelto el residuo con metanol:agua, (70:30 v/v).

1.4.- Análisis de los herbicidas molinato y tiobencarb en suelo, agua y material vegetal.

Para el análisis de los herbicidas tiobencarb y molinato, a partir del suelo, se procederá como sigue a continuación; nótese que en este caso la extracción se realizará sin agitar el conjunto suelo más extractante, es decir, se hará una extracción estática.

- 1.- En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se pesan 10 g de suelo tamizado (2 mm).
- 2.- Se refuerza el suelo con 1 ml de solución patrón de molinato y tiobencarb a la concentración de 10 ppm.
- 3.- Se añaden también, 10 ml de acetona al matraz para que el patrón se reparta bien en el suelo.
- 4.- Se lleva el matraz al evaporador rotatorio a vacío, donde la acetona queda evaporada.
- 5.- Se añade ahora 25 ml de la solución extractante acetona/agua (70/30, v/v).
- 6.- Se deja toda la noche en maceración.
- 7.- Se filtra el sobrenadante de los matraces dejados en maceración, sobre un embudo de decantación.
- 8.- Se añaden 100 ml de agua destilada.
- 9.- Se añaden 2 g de Na Cl.
- 10.- Se agita hasta completa disolución del Na Cl.
- 11.- Se añaden 25 ml de diclorometano.
- 12.- Se agita el conjunto durante 2 minutos.
- 13.- Se decanta la fase orgánica (inferior) sobre un matraz, a través de un embudo provisto con sodio sulfato anhidro.
- 14.- Se vuelve a repetir la adicción de diclorometano, la agitación y la decantación sobre el mismo matraz.
- 15.- Se lleva el matraz al evaporador rotatorio a vacío hasta alcanzar la sequedad del extracto.
- 16.- Se redisuelve el residuo con 2 ml de la solución isooctano/tolueno (90/10,

v/v).

17.- Se encapsula en un vial.

18.- Se lleva a cromatografía de gases.

En la tabla n° 16, pueden observarse los resultados derivados de hacer las recuperaciones de los herbicidas molinato y tiobencarb por el método de extracción estático.

Extractante	Herbicida	Recuperaciones		
		Media (n=5)	Desviación	RSD (%)
Acetona/agua (70/30, v/v)	molinato	63,1 %	9,3	14,8
	tiobencarb	51,2 %	7,2	14,0

Tabla n° 16. Recuperaciones del análisis de molinato y tiobencarb en suelos por el método de extracción estático.

Al salir las recuperaciones bajas, se intentó cambiar el método de extracción de los herbicidas del suelo. Se hizo una extracción dinámica en vez de la estática, es decir, en lugar de dejar en maceración toda la noche el conjunto suelo más herbicida con el extractante, se agitó en un agitador mecánico durante 30 minutos y luego se centrifugó durante 5 minutos a 2.000 r.p.m. Se obtuvieron los resultados que se observan en la tabla n° 17.

Extractante	Herbicida	Recuperaciones		
		Media (n=4)	Desviación	RSD (%)
Acetona/agua (70/30, v/v)	molinato	94,6 %	3,7	3,9
	tiobencarb	82,7 %	2,2	2,6

Tabla n° 17. Recuperaciones del análisis de molinato y tiobencarb en suelos por el método de extracción dinámico.

Se obtienen buenos resultados, por lo que se decidió adoptar esta metodología como método de extracción, determinación y cuantificación de los herbicidas molinato y tiobencarb en suelos.

1.5.- Análisis de herbicidas en suelo.

Al obtener buenas recuperaciones de estos dos herbicidas con el método de extracción dinámico, se procedió a hacer la recuperación de 13 herbicidas en suelos para lo cual se preparó un patrón mezcla de 13 herbicidas de una concentración de 1 mg/l y se aplicó a un suelo libre de herbicidas. Las recuperaciones obtenidas se observan en la tabla n° 18.

	Recuperaciones (%) n = 4				Media	RSD
	1	2	3	4	(%)	(%)
molinato	118,9	120,0	-	115,7	118,2	1,9
trifluralina	78	68,0	78,4	98,7	80,8	15,9
simazina	84,5	86,2	80,6	70,5	80,5	8,7
atrazina	72,2	71,6	68,5	63,3	68,9	5,9
terbumetona	60,1	47,4	46,1	40,4	48,5	17,1
terbutilazina	70,9	69,2	66,7	67,6	68,6	2,7
prometrina	73,9	67,2	61,7	62,2	66,3	8,6
terbutrina	72,3	64,7	60,2	61,6	64,7	8,4
bromacil	74,1	78,6	67,7	67,3	71,9	7,6
tiobencarb	79,5	78,9	77,2	75,0	77,7	2,6
cianazina	93,9	97	76,7	73,5	85,3	13,9
butralina	79,6	75,6	76,3	76,7	77,1	2,3
dimepiperato	98	89,2	90,3	76,4	88,5	10,1

Tabla n° 18. Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de 13 herbicidas a una concentración de 1 mg/l.

1.6.- Análisis de insecticidas en suelo.

A continuación se hizo lo mismo pero con un patrón en el que había una mezcla de insecticidas clorados, piretrinas y otros fitosanitarios a una concentración de 1 mg/l. Los resultados pueden observarse en la tabla n° 19.

	Recuperaciones (%) n = 4				Media (%)	RSD (%)
	1	2	3	4		
HCB	64,7	74,2	73,7	71,5	71,3	6,5
dicloran	79,8	84,3	85,7	82,3	83,3	3,3
lindano	81	87,4	87,2	83,6	84,8	3,6
clortalonil	76,5	76	78,8	75	76,6	2,1
vinclozolina	75	80,3	80,2	72,4	79,5	4,1
heptaclor	75	82,1	81,8	79	79,5	4,1
o, p dicofol	81,9	86,3	85,7	80,7	83,7	3,3
diclofluamina	81,2	81,1	82,2	64,6	77,3	11
aldrín	73	78,6	77,9	74,9	76,3	3
p, p' dicofol	72,9	74,8	72,5	69,7	72,5	2,9
penconazol	61,6	91,8	92,3	90,3	84	17,8
tolilfluanida	72,2	76,2	76,6	65,9	72,7	6,8
triflumizol	77,1	89	90,7	88,9	86,3	7,2
endos-a	71	75,8	74,6	72	73,4	3
hexaconazol	57,4	91,2	91	88,9	82,1	20,1
imazalil	-	67,4	65,9	64,7	66	2,1
miclobutanil	51,1	85,6	83,6	80,9	75,3	21,6
bupirimato	64,6	78,1	77,4	75,5	73,9	8,5
endos-b	78,8	82,7	82,1	80,2	81	2,2
iprodiona	59,8	59,4	53,8	46,1	54,8	11,7
endos-s	77,9	83,5	82,1	79,8	80,8	3,1
nuarimol	69,7	83,2	81,9	79,8	78,7	7,8
bromopropilato	113,9	136,7	133,6	114,4	124,7	9,8
bifentrín + metoxiclor	84,3	95,6	97,7	93,8	92,9	6,4
tetradifon	76,3	80,6	79,4	76	78,1	2,9
fenarimol + l - cihalotrin	72,8	84,3	82,9	79,5	79,9	6,4
permetrín	87,3	87,3	82,8	81,3	84,7	3,7
ciflutrín (I)	72,2	84,9	83,3	80,6	80,3	7
ciflutrín (II)	81,6	90,7	89,5	86,7	87,1	4,6
ciflutrín (III)	85,5	94,9	92,1	91,2	90,9	4,3
ciflutrín (IV)	102,4	114,1	111,5	108	109	4,6
cipermetrin (I)	78,6	84,9	83,8	79,7	81,8	3,8
cipermetrin (II)	90	98,8	97,4	92,8	94,8	4,3
cipermetrin (III)	80,9	88,3	86,7	84,3	85,1	3,8
cipermetrin (IV)	108,8	119,5	116,9	113,5	114,7	4
fenvalerato (I)	76,8	95,4	94	91,6	89,5	9,6
fenvalerato (II)	80,3	87,6	86,8	84,9	84,9	3,9
fluvalinato (I)	85,3	94,5	93,6	91,7	91,3	4,5
fluvalinato (II)	105,7	117,8	116,8	114	113,6	4,8
deltametrina (I)	53,6	43,5	42,7	46,8	46,7	10,6
deltametrina (II)	80	80,2	83,9	85,4	82,4	3,3

Tabla n° 19. Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de insecticidas clorados y piretroides y otros fitosanitarios a una concentración de 1 mg/l.

Así mismo, se aplicó el mismo método para la recuperación de insecticidas fosforados en suelos, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla n° 20.

	Recuperaciones (%) n = 5					Media (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5		
diazinon	70	74,5	66,8	69,6	68	69,8	4,2
paration-metil	79,8	86,1	75,3	75,9	75,3	78,5	5,9
clorpirifos	68,8	72,2	68,1	70,5	66,1	69,1	3,4
fenitrotión	90,9	90,6	74,1	86,6	80,7	84,6	8,5
isofenfos	68,1	62,7	64,2	64	61,5	64,1	3,9
clorfenvinfos	66	73,3	68,3	69,3	72,8	69,9	4,4
fentoato	76	77,9	77,2	82,4	72,4	77,2	4,7
profenofós	59,4	64,9	68	71,1	74,5	67,6	8,6
metidatión	75,7	78,4	80,4	90,3	77,8	80,5	7,1
carbofenotión	65,4	69,3	69,2	73,1	71,8	69,8	4,2
triazofos	64,7	70,6	74,4	76	72	71,5	6,1
piridafention	71,2	78,7	76,2	80	74	76	4,7
fosmet	91,5	90,4	101,8	108	83,1	95	10,4
azinfos-metil	110,6	142,7	119,2	174,4	80,3	125,4	28,2
heptenfos	61,3	55	52,7	62,5	58,6	57,9	7,5
naled	69,9	59,2	49,8	64,5	51,6	59	14,4
tiometón	63,9	55,8	52,2	63,8	61,1	59,4	8,7
fonofos	61,6	55,9	55,5	63,9	62,2	59,8	6,4
etrinfos	70,7	62,1	59,3	62,1	66,3	64,1	7
fosfamidón (I)	59,5	55,1	51,9	56,8	67,8	58,2	10,3
fosfamidón (II)	67,3	57,7	60,1	60,1	63,2	61,7	6
clorpirifos-metil	65,2	62,6	64,8	66,1	64,3	64,6	2
pirimifos-metil	66,2	59	64,0	62,9	64,1	63,2	4,2
malatión	67	60,8	63,3	62	61,9	63	3,8
fentión	67,3	60,3	64,1	64,5	63	63,8	4
mecarbam	65,6	58	57,2	57	61,3	59,8	6,1
quinalfos	62,5	54,8	56,6	56,3	56,8	57,4	5,2
tetraclorvinfos	72,9	56,6	56,7	55,2	59,3	60,1	12,1
fenamifos	76,7	56,8	55,7	54,4	59,3	60,6	15,2
etiión	71,1	59	55,9	56,8	59,5	60,5	10,1
etil-azinfos	77,8	60,2	48,1	42,9	50	55,8	24,7
pirazofos	81,4	59,4	48,5	51,8	57,5	59,7	21,6

Tabla n° 20. Recuperaciones del reforzado del suelo con un patrón de insecticidas fosforados a una concentración de 1 mg/l.

1.7.- Microextracción en fase sólida (SPME).

Hasta ahora, todas las puestas a punto de métodos para la extracción, identificación y cuantificación de plaguicidas a partir del suelo, se hicieron mediante partición líquido-líquido. Este tipo de partición, a parte de ser muy costosa en términos

de tiempo y dinero, es también contaminante dado la gran cantidad de disolventes orgánicos que se usan en esta fase del proceso.

Últimamente, se ha desarrollado una nueva técnica de extracción de compuestos orgánicos a partir de diferentes matrices. Esta nueva técnica se llama microextracción en fase sólida (SPME) y consiste, en la exposición de una fibra directamente sobre una solución acuosa que contiene el analito que queremos determinar. Seguidamente, se alcanza el equilibrio del analito entre la fibra y la solución acuosa, momento en el cual se retira la fibra y se desorbe el analito térmicamente en un cromatógrafo donde es determinada y cuantificada la muestra. Inicialmente, se acopló esta técnica a la cromatografía de gases siendo descrita por primera vez en 1995 para HPLC (EISERT R. & PAWLISZYN, J., 1997). La fibra en cuestión, puede ser de varios tipos según sea la molécula orgánica a determinar.

Para empezar, se intentó acoplar este nuevo método para la determinación de molinato y tiobencarb en diferentes matrices que fueron agua destilada, suelo y arroz (grano). Habiendo ya sido utilizado para la determinación de un gran número de plaguicidas como son las triazinas simétricas (BARNABAS, I. & OWEN, S., 1997) el metolacoloro (GRAHAM, K.N., et al., 1996; GAYNOR, J. D., 1996), bentazona, 2, 4-D, MCPA, dicloprop, mecroprop, dinoseb (NILSSON, T., 1997), insecticidas organofosforados, organoclorados y pirétricos (SIMPLICIO, A. L. et al, 1998), fungicidas del grupo de los triazoles (CROOK, S.J., 1997) y otras sustancias tan diferentes como aceites esenciales del lúpulo (FIELD, J. A. et al., 1996) o compuestos azufrados volátiles provenientes del aroma de las trufas (PELUSIO, F. et al., 1995).

Las tres matrices fueron reforzadas con molinato y tiobencarb con la intención de alcanzar 0,01 ppm en suelo y arroz y 0,02 ppb en agua.

El reforzado del suelo y el arroz se hizo de la siguiente manera:

- 1.- 10 g de suelo seco y tamizado (2 mm) o 10 g de gramos de arroz triturados se pusieron en un matraz de fondo redondo.
- 2.- Se añadió 1 ml de un patrón mezcla de ambos herbicidas a 100 µg/l, acompañado para que se repartiera bien en toda la muestra por 10 ml de acetona.

3.- Se evaporó la acetona en un evaporador rotatorio a vacío a 35 °C.

Una vez eliminada la acetona comenzó el proceso de extracción:

- 4.- Se adicionó al matraz, el extractante acetona/agua (70/30, v/v).
- 5.- Agitación mecánica durante 30 minutos.
- 6.- Centrifugación a 2.000 r.p.m. el suelo y 3.000 r.p.m. el arroz, durante 5 minutos.
- 7.- Se toma una alícuota de 1 ml del sobrenadante y se diluye en 10 ml de agua.
- 8.- Se toman 2 ml de esa dilución y se encapsulan en un vial.
- 9.- Se introduce la fibra en el vial y se determina la concentración de molinato y tiobencarb en un cromatógrafo de gases con un espectrofotómetro de masas acoplado.

Se probaron dos tipos de fibra, la poliacrilato 85 μm y la polidimetilsiloxano 100 μm (PDMS). La agitación de la fibra dentro del vial, fue automática y duró 30 minutos, siendo el tiempo de desorción de 2 minutos.

Además, se probó el efecto de la adición de NaCl disuelto en el vial con la finalidad de comprobar si la adsorción del analito a la fibra se incrementaba. Los resultados que se obtuvieron fueron los que se muestran en la tabla n° 21.

	Poliacrilato 80 μm		Polidimetilsiloxano 100 μm	
	molinato	tiobencarb	molinato	tiobencarb
Suelo	118,5 \pm 11,9	73,7 \pm 22,0	72,5 \pm 8,7	72,5 \pm 8,7
	(10,0)	(29,8)	(12,0)	(12,0)
Arroz	118,6 \pm 18,1	57,4 \pm 22,9	55,3 \pm 8,7	95,8 \pm 3,2
	(15,3)	(39,8)	(15,7)	(3,3)

Tabla n° 21. Recuperaciones de molinato y tiobencarb por el método de la microextracción en fase sólida (SPME). Media (n = 4) \pm desviación típica (RSD).

Se observa como la elección del tipo de fibra es clave para tener una buena recuperación del herbicida, así, con la fibra poliacrilato, se obtienen buenas

recuperaciones de molinato, mientras que el tiobencarb se extrae mejor con la fibra polidimetilsiloxano. La diferencia en la mayor o menor adsorción del analito por la fibra a partir de la solución acuosa, estriba en la mayor o menor polaridad de la molécula. El molinato ($K_{OW}= 760$) al ser más polar que el tiobencarb ($K_{OW}= 2.630$) es mejor adsorbido por la fibra poliácrilato que esta recomendada para compuestos polares, mientras que la polidimetilsiloxano lo es para apolares.

El efecto de la adicción de Na Cl se puede observar en la Figura nº 7.

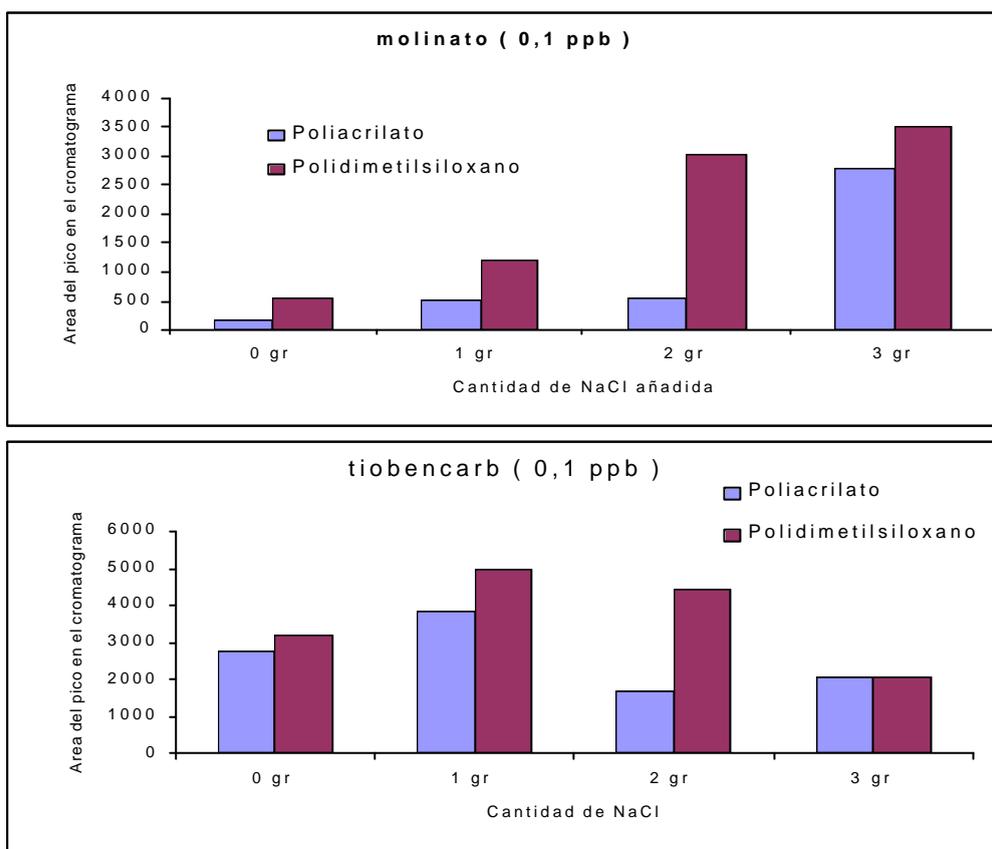


Figura nº 7. Efecto de la adicción de sal en la respuesta de la señal de un cromatógrafo mediante microextracción en fase sólida (SPME).

Se observa en el molinato una clara tendencia a la mejora en adsorción del analito en ambos tipos de fibra al adicionar NaCl, mientras que el tiobencarb acusa la adicción de grandes cantidades (> 2 g).

A continuación, se puso a punto el método para extraer fitosanitarios de muestras vegetales por el método de la microextracción en fase sólida. Los productos que se intentaron extraer fueron los fungicidas difenilamina, clortalonil y vinclozolina,

los insecticidas organofosforados malation, metil-pirimifos y clorpirifos, los insecticidas carbamatos carbofuran y propoxur y el insecticida pirétrico bifentrin. Como matrices se hizo la prueba sobre naranja, lechuga y pimiento a las concentraciones de 0,4 y de 0,02 mg/Kg.

Antes que nada se intentó averiguar cual era la fibra apropiada para la extracción de los plaguicidas mencionados, para ello se probaron 5 tipos diferentes de fibra, los que se enumeran a continuación:

- 1.- Polidimetilsiloxano 100 μm (PDMS).
- 2.- Polidimetilsiloxano/divinilbenceno 65 μm (PDMS/DVB).
- 3.- Poliacrilato 85 μm .
- 4.- Carboxano/polidimetilsiloxano 75 μm (CARBOXEN/PDMS).
- 5.- Carbowax/divinilbenceno 65 μm (CW/DVB).

Se procedió de la siguiente manera, a partir de un patrón mezcla de los 9 plaguicidas mencionados anteriormente a la concentración de 10 mg/l, se preparó otro patrón de 10 $\mu\text{g/l}$ en agua. Se añadieron también diferentes cantidades de NaCl, a dicho patrón para ver si esta adicción mejoraba la adsorción de los analitos a la fibra. Las cantidades de NaCl añadidas fueron de: 0, 1, 2 y 3 g. Estos patrones se analizaron mediante SPME y los resultados obtenidos se muestran en las figuras n° 8, n° 9 y n° 10.

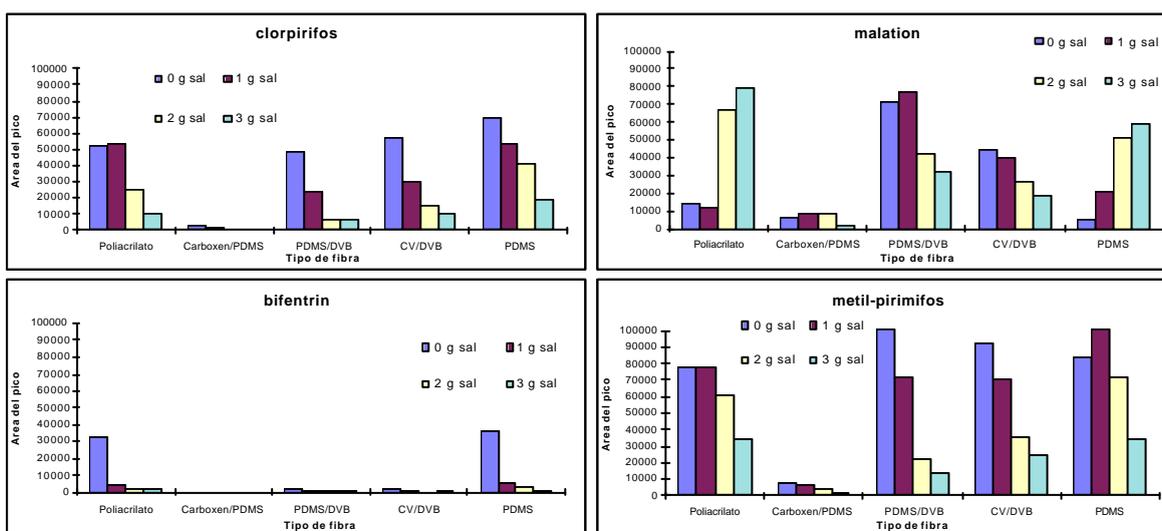
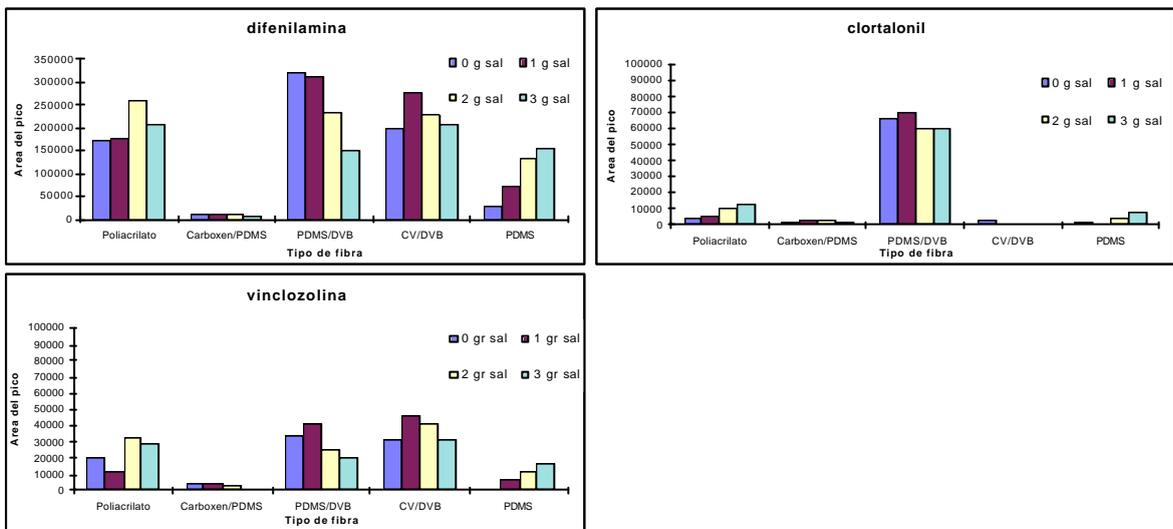
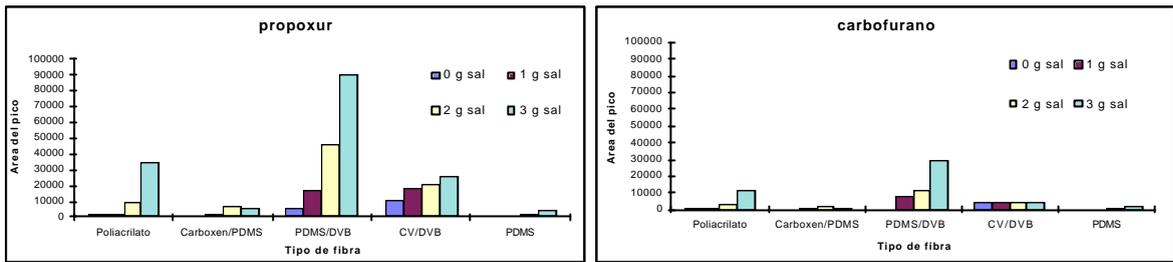


Figura n° 8. Respuesta del tipo de fibra a la adicción de un patrón de 10 $\mu\text{g/l}$ de los 9 plaguicidas estudiados. Caso n°1, insecticidas organofosforados y piretroides.



Parece ser que los insecticidas fosforados obtienen buena respuesta con casi todas las fibras salvo con la fibra Carboxano/PDMS, habría que ajustar la cantidad de NaCl que se añade para mejorar individualmente la determinación de cada molécula. Parece ser que bajas cantidades de NaCl mejoran el análisis de estos productos salvo en el caso del malation, cuya determinación se ve favorecida por la adicción de NaCl.

El insecticida pirétrico bifentrin, únicamente obtiene respuesta significativa con las fibras poliacrilato y Poldimetilsiloxano.

Los insecticidas carbamatos se comportan de forma muy parecida entre ellos, aunque el grado de respuesta es mayor en el propoxur que en el carbofuran, siendo la fibra PDMS/DBV la que mejor se comporta.

Por último lugar, hay que mencionar el caso de los fungicidas los cuales son mejor determinados por la fibra PDMS/DVB y como en casi todos los plaguicidas de esta experiencia no hay casi respuesta con la fibra Carboxano/PDMS.

Se llegó a la conclusión de que las mejores fibras para la determinación de los 9 plaguicidas estudiados eran la PDMS/DVB y la Poliacrilato.

Una vez elegida la fibra apropiada para la extracción de los plaguicidas que se estudian, y que fue la fibra poliacrilato, se hicieron las recuperaciones de los 9 plaguicidas en las tres matrices que se estudiaron. El procedimiento que se empleó fue parecido al que se empleó en el caso de la determinación de los herbicidas molinato y tiobencarb por SPME y se realizó como sigue a continuación:

- 1.- Se pesan 15 g de muestra fresca y triturada.
- 2.- Se añaden 30 ml de acetonitrilo.
- 3.- Se homogeniza la muestra con una varilla eléctrica trituradora durante 1 minuto.
- 4.- Se centrifuga a 4.000 r.p.m. durante 5 minutos.
- 5.- Se toma del sobrenadante, una alícuota de 0,5 ml.
- 6.- Dicha alícuota se diluye en 10 ml de agua, saturada (3 g de NaCl) o sin NaCl.
- 7.- Se lleva un vial de 2 ml a cromatografía de gases con espectrofotometría de masas.

	% de recuperación		0,40 mg/Kg
	Naranja (n = 2)	Lechuga (n= 4)	Pimiento (n = 4)
clortalonil	78,5 (25,6)	*	89,7 (14,3)
vinclozolina	80,0 (8,8)	83,9 (10,8)	109,3 (3,9)
carbofuran	85,8 (12,5)	93,4 (7,7)	66,3 (13,1)
propoxur	91,6 (21,1)	96,6 (2,8)	69,9 (12,2)
malation	96,1 (2,5)	80,2 (7,1)	104,1 (5,1)
clorpirifos	77,6 (31,1)	79,9 (3,0)	78,5 (7,1)
metil-pirimifos	48,8 (5,9)	82,9 (13,1)	69,2 (7,0)
difenilamina	77,1 (15,5)	75,5 (4,4)	62,5 (6,9)

Tabla nº 22. Recuperaciones de plaguicidas en naranja, lechuga y tomate a la concentración de 0,4 mg/Kg. * La muestra control contenía residuos de clortalonil

En las tablas nº 22 y nº 23 se muestran los resultados obtenidos.

	% de recuperación		Media (RSD)	0,02 mg/Kg
	Naranja (n = 2)	Lechuga (n= 4)		Pimiento (n = 4)
clortalonil	72,5 (14,7)	81,6 (9,8)		**
vinclozilina	86,1 (7,4)	76,9 (7,7)		79,0 (5,5)
carbofuran	**	**		60,9 (7,5)
propoxur	**	**		68,4 (6,6)
malation	**	**		63,6 (8,4)
clorpirifos	71,7 (18,8)	79,2 (9,8)		75,6 (13,1)
metil-pirimifos	82,9 (7,6)	89,8 (9,1)		79,8 (4,3)
difenilamina	80,3 (11,7)	73,7 (6,2)		65,2 (2,8)

Tabla nº 23. Recuperaciones de plaguicidas en naranja, lechuga y tomate a la concentración de 0,02 mg/Kg. ** El límite de determinación estaba por encima de 0,02 mg/Kg.

Como conclusión, se puede decir, que las recuperaciones son aceptables, están entre el 60-90 %, con un error estándar relativo siempre menor del 20%.

Cada grupo de plaguicidas, tiene su tipo de fibra apropiado para su extracción, incluso dentro de un mismo grupo hay compuestos que se comportan mejor con un tipo de fibra que con otro.

Por último hay que decir que la microextracción en fase sólida, es un método rápido, preciso, sensible, barato y que al usar cantidades de disolventes orgánicos tan pequeñas, es más respetuoso para el medio ambiente.

2.- DEGRADACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE LOS HERBICIDAS TERBACIL Y TERBUTILAZINA.

2.1.- Introducción.

El terbacil y la terbutilazina son dos de los herbicidas residuales más usados en los cítricos en la Comunidad Valenciana (GÓMEZ DE BARREDA, 1994; GÓMEZ DE BARREDA y col., 1996). Después de la aplicación, los residuos de estos herbicidas, pueden permanecer en el suelo varios meses e incluso lixiviar a capas más profundas con posibilidad de contaminar acuíferos (GÓMEZ DE BARREDA y col., 1993). En esta experiencia, se estudió el comportamiento de estos dos productos en el suelo (subparcelas de 6,6 m²) y se trató de averiguar el efecto que tenía una aplicación dividida en tres días distintos frente a un tratamiento convencional, en lo que respecta al nivel de residuos.

2.2.- Aplicación de los herbicidas.

Las dosis a aplicar de los dos herbicidas, fueron de 9 y 4,5 Kg/ha de terbacil y terbutilazina respectivamente en los tratamientos completos y de 3 y 1,5 Kg/ha en los tratamientos partidos.

Al ser las subparcelas de 6,6 m² de superficie, la cantidad de producto que se pulverizó para alcanzar las citadas dosis fue:

- *terbutilazina*: Para la dosis 4,5 Kg/ha, se pulverizaron 3,71 g del producto GARDOPRIM 80 WP (80% i.a.) y para la dosis 1,5 Kg/ha, se pulverizaron 1,24 g del mismo preparado comercial.

- *terbacil*: Para la dosis 9 Kg/ha, se pulverizaron 7,42 g del producto comercial SINBAR WP (80% i.a.) y para la dosis 3 Kg/ha, se pulverizaron 2,48 g del mismo producto.

La selectividad del herbicida terbacil en los cítricos es superior a las de las triazinas simétricas (GOMEZ DE BARREDA, D., 1973), sobre todo a la de los herbicidas simazina y terbutilazina. Es pues un herbicida que se suele usar a pesar de su elevado precio, en viveros y plantaciones jóvenes (GOMEZ DE BARREDA, D., 1994). Es por esta razón y por la de servir a esas elevadas dosis para el control de perennes (*Cynodon dactylon*, *Sorghum halepensis*) por la que la dosis de terbacil es doble de la de terbutilazina.

Ambos herbicidas, se aplicaron con una mochila eléctrica con batería, a presión constante y boquilla de abanico, disueltos en dos litros de agua. Una vez aplicado el producto uniformemente sobre la subparcela, se procedió a lavar la mochila, con otro litro de agua que también se pulverizó sobre la subparcela.

La aplicación se hizo a las 8 de la mañana y en ausencia de viento para asegurar que la máxima cantidad del herbicida alcanzaba la subparcela y que no hubiera deriva hacia las subparcelas colindantes. La aplicación se realizó a finales del mes de abril y la experiencia finalizó a finales del mes de julio.

En total, se trataron 16 subparcelas, la mitad con terbacil y la otra con terbutilazina. Además, la mitad de las subparcelas tratadas con cada uno de los 2 herbicidas, tuvieron el tratamiento completo (9 ó 4,5 Kg/ha, según el herbicida) y la otra mitad tan solo la tercera parte (3 ó 1,5 Kg/ha, según el herbicida). A los 26 días después del tratamiento, las subparcelas que tan solo habían recibido la tercera parte de la dosis, se pulverizaron con otros 3 ó 1,5 Kg/ha. Lo mismo se hizo 46 días después del tratamiento inicial, de forma que en ese momento, las 8 subparcelas tratadas con un mismo herbicida, habían soportado la misma cantidad del fitosanitario.

2.3.- Manejo de la parcela experimental.

La parcela experimental, compuesta por las 16 subparcelas, tenía una red de canales de riego, que permitía regarlas a manta e individualmente. Todas las subparcelas recibieron riegos cuando el evaporímetro de cubeta clase "A" de la Estación Meteorológica del IVIA (situada a menos de 100 m de la parcela experimental) acumulaba 50 mm de evaporación.

Se dieron un total de 10 riegos a todas las parcelas. Salvo el primer riego de 87 mm, que fue más abundante que los otros (la parcela había estado sin trabajar bastante tiempo) los demás fueron de 53-69 mm de agua. El volumen de agua que recibía cada parcela, se calculó gracias a un caudalímetro (marca A.OTT-Kempton tipo C2 “10.150” N° 84152) situado en la acequia principal.

Una vista general de la parcela experimental, se observa en la figura n° 11.

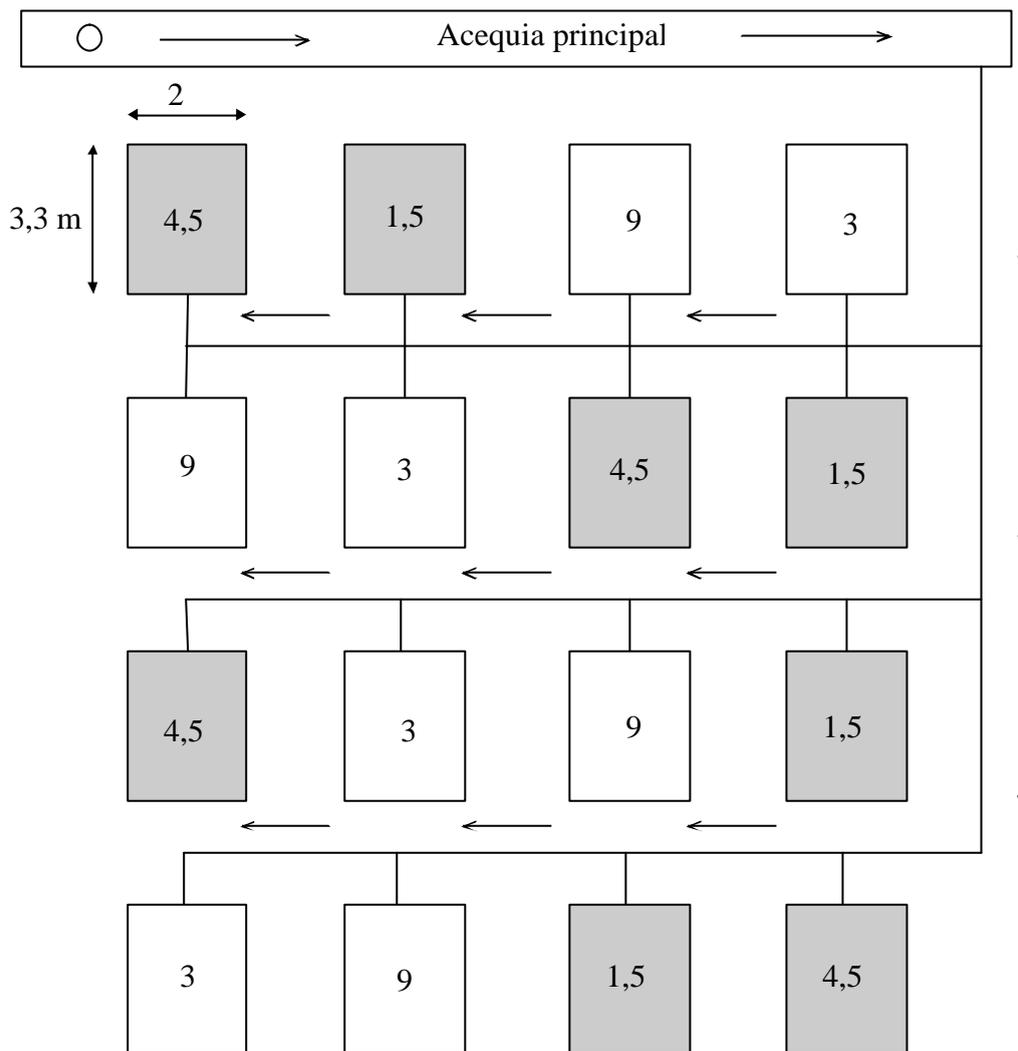


Figura n° 11. Vista general de la parcela experimental. Las subparcelas sombreadas corresponden al herbicida terbutilazina y la subparcelas sin sombreado al herbicida terbacil. Las dosis de aplicación están expresadas en Kg i.a./ha y representan las inicialmente aplicadas.

2.4.- Muestreos.

Se hicieron 5 muestreos del suelo a lo largo de la experiencia, los días 1, 27, 47, 69 y 96 después del tratamiento, con una barrena metálica en la cual se introducía un tubo de plástico de 45 cm de longitud y 2 cm de diámetro. Al introducir la barrena con el tubo de plástico en el suelo, se extraía un cilindro de suelo de al menos 30 cm de longitud, el cual era inmediatamente congelado a -32 °C. En cada subparcela se tomaron 6 muestras distribuidas al azar en toda su superficie.

Para procesar las muestras, posteriormente, se sacaban del cilindro de plástico y se cortaban en 6 porciones de 5 cm cada una que representaban los siguientes perfiles del suelo: 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 y 25-30 cm desde la superficie del mismo. Todos los perfiles pertenecientes a la misma profundidad de cada subparcela, se juntaban, para así tener un valor más homogéneo de los posibles residuos que contuviesen. Seguidamente, la muestras eran puestas a secar al aire y cuando estaban secas, se tamizaban con un tamiz con apertura de malla de 2 mm, congelándose nuevamente hasta su posterior análisis.

Las características del suelo tanto de la parcela experimental del IVIA (utilizada en la presente experiencia) como de la parcela experimental del Tancat de Malta (utilizada en la experiencia de los capítulos nº 5 y nº 8) se exponen en la tabla nº 24.

	IVIA	Tancat de Malta
Materia orgánica (%)	1,23	3,58
Arena (%)	63,4	26,2
Limo (%)	24,6	34,0
Arcilla (%)	12,0	39,8
Carbonato cálcico (%)	21,1	35,8
pH (1/2,5 suelo/agua)	7,8	7,75
Conductividad hidráulica saturada (mm/día)	440	-

Tabla nº 24. Características del suelo de la parcela experimental situada en el I.V.I.A (Moncada) y en el Tancat de Malta.

2.5.- Análisis de los suelos.

El procedimiento de extracción de los herbicidas del suelo y posterior análisis, viene reflejado en los apartados 1.1. y 1.2. del capítulo n° 1 titulado: “Análisis y puesta a punto de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

La descripción de los aparatos que se usaron para la determinación y cuantificación de los herbicidas terbutilazina y terbacil en los suelos muestreados está reflejada en los apartados 1.1. y 1.2. del capítulo n° 1.

2.6.- Resultados

En la figura n° 12, puede verse el comportamiento del terbacil según las dosis empleadas. Cada rectángulo de la gráfica es la suma en Kg/ha de los residuos encontrados en los primeros 30 cm del suelo, representando la media de las cuatro subparcelas que se trataron de la misma manera. Se aprecia, como el herbicida terbacil manifiesta una alta persistencia en el suelo, quedando residuos del mismo 100 días después del tratamiento. También puede observarse como la aplicación partida mantiene un nivel de residuos más elevado que la aplicación completa, a partir del momento en que se igualan las dosis.

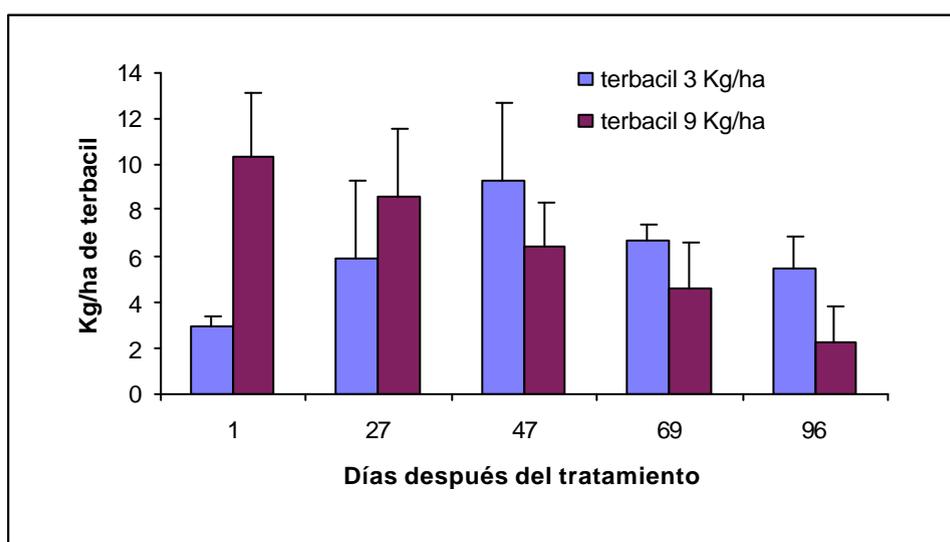


Figura n° 12. Comportamiento del herbicida terbacil en campo. Tratamiento completo frente a tratamiento partido del total de residuos en el perfil de 0-30 cm.

En la figura nº 13, se muestra la degradación del herbicida terbutilazina a partir de una aplicación de 4,5 Kg/ha completa o dividida en tres tratamientos a lo largo del experimento. También este herbicida se comporta como muy persistente, quedando a los 96 días después del tratamiento un considerable nivel de residuos en el suelo. La aplicación partida, consigue mantener una elevada cantidad del herbicida al menos durante los primeros 50 días después de la aplicación en comparación con el tratamiento normal.

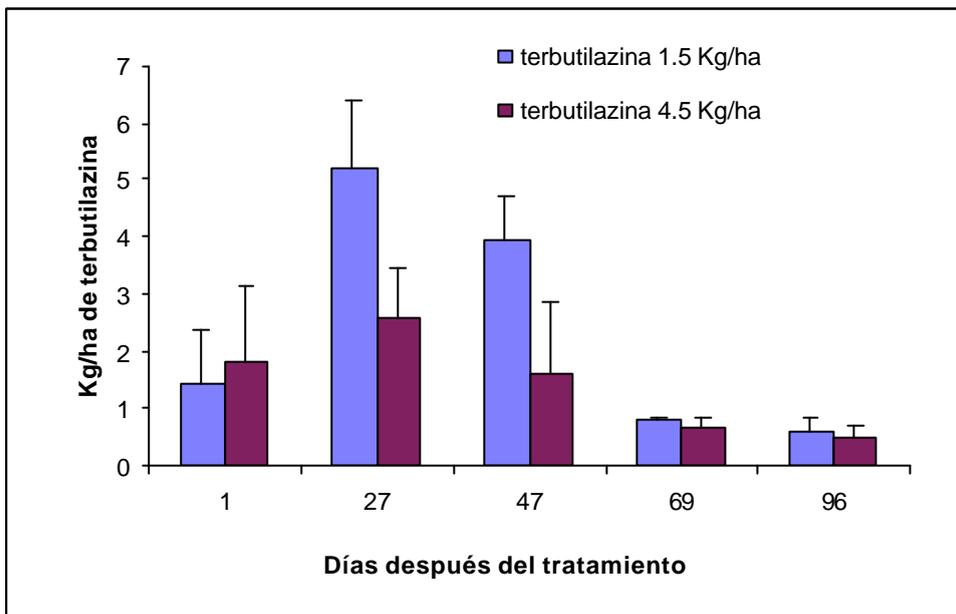


Figura nº 13. Comportamiento del herbicida terbutilazina en campo. Tratamiento completo frente a tratamiento partido del total de residuos en el perfil de 0-30 cm.

La distribución de los residuos de ambos herbicidas en el perfil muestreado no es igual en todas las profundidades. En las figuras nº 14, 15, 16 y 17 se pueden apreciar los residuos encontrados de terbacil y terbutilazina en el perfil muestreado, según su profundidad y el momento en el cual se realizó el muestreo. Se observa, en el caso del terbacil, como los residuos de este herbicida se acumulan en su mayor parte en los primeros cm de profundidad del suelo, concretamente en los primeros 10 cm, siendo los residuos en lo que resta del perfil mucho menores.

Si acaso, se observa, que con el transcurso del tiempo, parte del producto va lixivando hacia el perfil 10-15 cm, pero nunca lo hace en grandes cantidades a partir

del mencionado perfil. En el caso del tratamiento completo (figura n° 15), el mayor grado de lixiviación se observa durante el primer mes después del tratamiento.

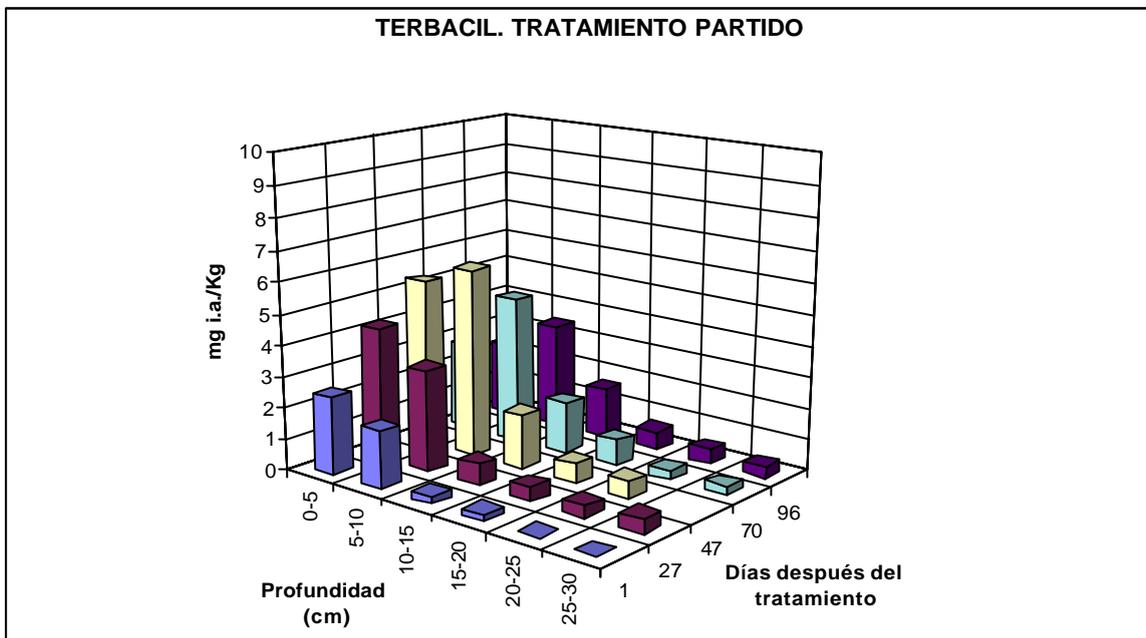


Figura n° 14. Residuos (mg/Kg) del herbicida terbacil en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación partida (3 + 3 + 3 Kg/ha).

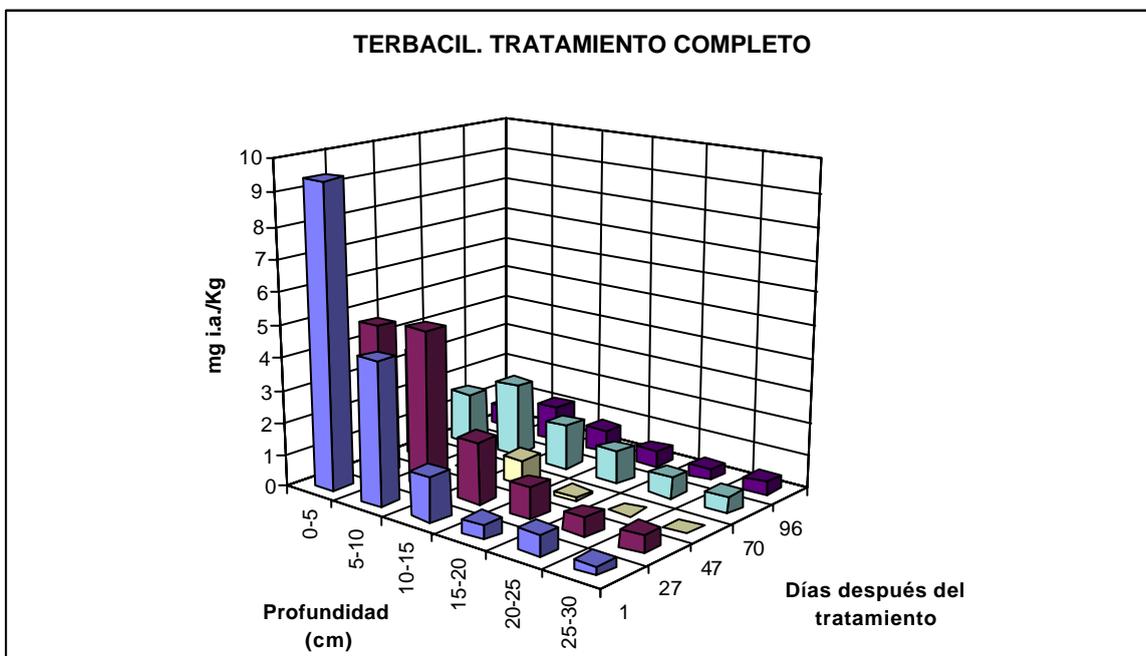


Figura n° 15. Residuos (mg/Kg) del herbicida terbacil en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación inicial de la dosis completa 9 Kg/ha.

En cuanto al herbicida terbutilazina cuando se aplica su dosis dividida en tres momentos, parece que la distribución de sus residuos en el perfil es algo distinta al caso anterior ya que lixivian un poco más, encontrándose la mayor parte de ellos en la capa entre los 10 y 20 cm a partir de la superficie. El caso del tratamiento completo es similar en cuanto a lixiviación y acumulación de residuos.

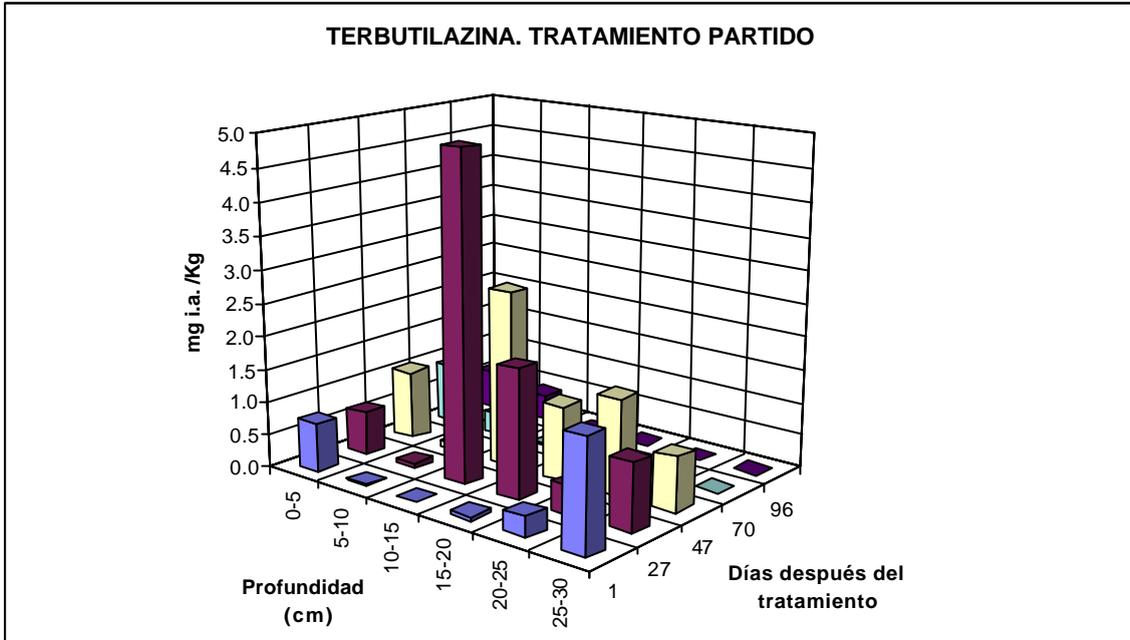


Figura n° 16. Residuos (mg/Kg) del herbicida terbutilazina en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación partida (1,5 + 1,5 + 1,5 Kg/ha).

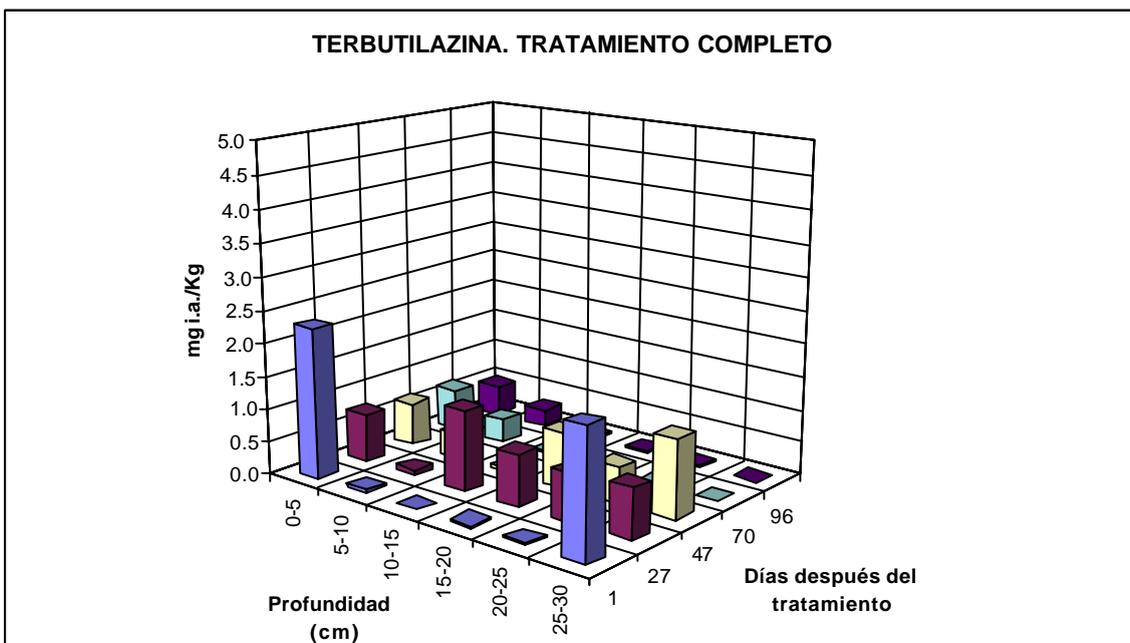


Figura n° 17. Residuos (mg/Kg) del herbicida terbutilazina en los primeros 30 cm del suelo después de una aplicación inicial de la dosis completa 4,5 Kg/ha.

En las dos figuras anteriores, se observa como existen residuos del herbicida terbutilazina anormalmente altos en capas inferiores lo que nos hace sospechar de algún error en el manejo de las subparcelas tratadas con dicho herbicida.

El objetivo de esta experiencia era comparar el comportamiento en el suelo de los herbicidas estudiados en un tratamiento convencional frente a otro de la misma dosis pero aplicada en tres momentos diferentes. Es decir ¿en qué cantidad? y ¿en qué lugar del perfil del suelo se encontrará el producto 96 días después del tratamiento? ¿será mejor desde el punto de vista de la posible contaminación de acuíferos un tratamiento partido en vez de la aplicación convencional?.

Además, se pretendía demostrar que una aplicación partida concentra más herbicida, al menos en los niveles superiores del perfil, que una única, con dos herbicidas de conocida persistencia aunque con distinto grado de penetración en el suelo.

En la figura nº 18, se pueden apreciar la cantidad de residuos que permanecen 96 días después del tratamiento, tanto en el perfil superior como en los dos últimos del suelo estudiado, para los dos herbicidas.

Se puede comprobar en el caso del terbacil como tres meses después de la aplicación el tratamiento partido mantiene un buen nivel del herbicida en los primeros cm del suelo que es donde germinan y desarrollan más sus raíces la mayoría de las malas hierbas. Además, mantiene un nivel de residuos en el final del perfil, similar al del tratamiento completo.

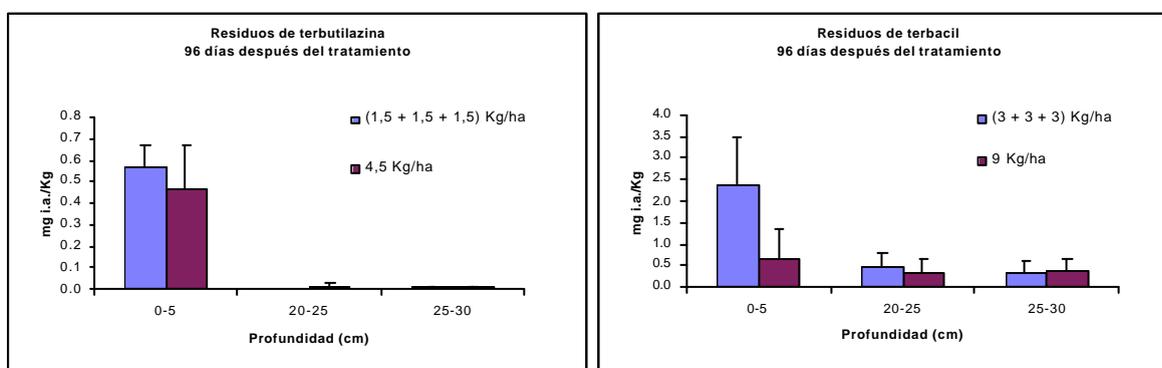


Figura nº 18. Residuos de los herbicidas terbutilazina y terbacil al final del experimento en tres perfiles distintos del suelo.

El herbicida terbutilazina tiene un comportamiento distinto en los primeros cm del suelo ya que no existen diferencias entre los dos tipos de aplicación. Por lo que a lixiviación se refiere, no parece que esta sea importante a los tres meses del inicio de la experiencia.

2.8.- Conclusión.

Ambos herbicidas y sobre todo el terbacil, se adsorben fuertemente en los primeros cm del suelo por lo que no lixivian en gran cantidad hacia capas inferiores y por lo tanto no son potenciales contaminantes de acuíferos. Aun teniendo el herbicida terbacil una solubilidad en agua mucho mayor que la del herbicida terbutilazina (710 frente a 8,5 mg/l), no se encuentran más residuos de terbacil en capas profundas del perfil estudiado que de terbutilazina, lo que nos hace sospechar que la adsorción del terbacil al suelo es mayor que la de la terbutilazina y que prima este efecto sobre la solubilidad en el agua y posterior transporte hacia capas inferiores.

La irregular distribución de los residuos del herbicida terbutilazina en las distintas capas del suelo en que fue dividido el suelo, nos hace pensar en algún posible error en el manejo de dicho herbicida o en la existencia de caminos preferenciales.

En cuanto a persistencia, son dos herbicidas que permanecen en el suelo bastante tiempo después de la aplicación.

La aplicación partida, sobre todo en el caso del terbacil, acumula más herbicida en el primer nivel del suelo siendo el nivel de residuos en los perfiles más profundos equiparables para ambos tipos de incorporación del herbicida. Esto nos lleva a pensar que la aplicación partida del terbacil pudiera ser menos contaminante y más eficaz contra las malas hierbas.

Niveles similares de residuos de terbutilazina se encontraron en dos experiencias similares llevadas a cabo en 1989 y 1990 (GÓMEZ DE BARREDA y col, 1996), 3

meses después de una aplicación similar (3 Kg i.a./ha). Se da la peculiaridad de que en la segunda experiencia se aplicó el herbicida en Septiembre encontrándose un nivel de residuos mucho más alto que en la primera experiencia iniciada en Abril (en la misma época que se realizó el presente experimento) lo que indica la dependencia de este herbicida residual con la temperatura del suelo.

En las experiencias realizadas entre los años 1989 (Verano) y 1990 (Otoño) citadas anteriormente, también se aplicó al suelo el herbicida bromacil a una dosis de 10 Kg i.a./ha, este herbicida es estructuralmente muy similar al terbacil. Se obtuvieron resultados muy similares en el ensayo de Verano con el bromacil a los encontrados en nuestra experiencia con el herbicida terbacil, encontrándose un mayor nivel de residuos en Otoño, lo que nos hace sospechar que si bien el terbacil es un herbicida que se disipa rápidamente en el suelo en Verano, habría que estudiar los efectos que la temperatura y humedad tienen sobre él, puesto que aplicaciones en épocas frías pueden llegar a ser más peligrosas para la contaminación de aguas subterráneas.

3.-PENETRACIÓN Y DEGRADACIÓN DEL HERBICIDA TERBUTILAZINA EN EL SUELO. EFECTOS DEL RIEGO DE INCORPORACIÓN.

3.1.- Introducción.

El herbicida terbutilazina, como se comentó en el capítulo nº 2, es un herbicida selectivo en los cítricos y de carácter remanente. Su aplicación en huertos de agrios se realiza, bien solo o en mezclas con otros herbicidas (atrazina, terbumetona, terbutrina, glifosato, etc...).

Después de realizar un tratamiento con este herbicida, lo racional es incorporarlo hasta los niveles del suelo donde se sitúen las raíces de las principales plántulas de las malas hierbas para que pueda ser absorbido con facilidad. Pero ¿cómo se debería incorporar?, ¿en que momento?

En esta experiencia, se trataron unas subparcelas de 8 m² de superficie con el mencionado herbicida y se sometieron a distintas formas de incorporar el producto. En total se dieron 6 diferentes tipos de manejo:

- a) Riego de la subparcela 1 hora después del tratamiento. (Tratamiento normal).
- b) Riego de la parcela 1 hora antes del tratamiento (Tratamiento pre-sazón).
- c) Tratamiento en oscuridad y riego al día siguiente por la mañana (Sin fotodegradación).
- d) Herbigación por la mañana (Aplicación del herbicida en el agua de riego).
- e) Tratamiento y riego posterior al acumularse 50 mm de evaporación, en un tanque evaporimétrico clase "A".
- f) Tratamiento y riego posterior al acumularse 100 mm de evaporación, en un tanque evaporimétrico clase "A".

3.2.- Aplicación del herbicida.

La dosis que se aplicó fue de 4,5 Kg/ha (GS 13529, FW 500), que equivalen a 8,1 ml de terbutilazina en los 8 m² que mide cada subparcela. El herbicida, se aplicó con una mochila de presión constante, debido a la energía eléctrica de una batería y disuelto en dos litros de agua. Una vez aplicado el producto uniformemente sobre la subparcela, se procedió a lavar la mochila con otro litro de agua que también se pulverizó. Todas las subparcelas se trataron de esta manera, excepto en la que se llevo a cabo la herbigación, en la cual se aplicó directamente el chorro de salida del herbicida de la mochila, a la entrada del agua de riego en la subparcela.

3.3.- Manejo de la parcela experimental.

La parcela experimental, compuesta por las 24 subparcelas (4 repeticiones de cada uno de los 6 tipos de manejo), tenía una red de canales de riego, que permitían regarlas a manta e individualmente. Todas las subparcelas recibieron riegos cuando el evaporímetro de cubeta clase “A” de la Estación Meteorológica del IVIA acumulaba 50 mm de evaporación, excepto aquellas que debían esperar a que la evaporación del tanque fuese de 100 mm, para que le fuera dado su primer riego.

Se dieron un total de cuatro riegos, el día del tratamiento y cada vez que se acumulaban 50 mm de evaporación en el tanque evaporimétrico clase A: 12 de Marzo, 2 de Abril y 16 de Abril (109, 130 y 144 días después del tratamiento). Las cantidades de agua aplicadas a las subparcelas en cada riego, fueron de 85 mm en el primer riego y de 50 mm en los otros tres (Figura n° 19).

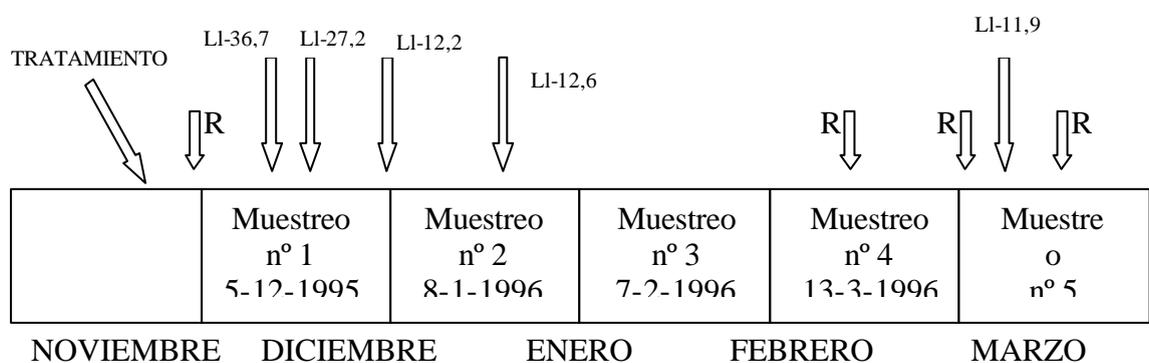


Figura n° 19. Manejo de la parcela experimental. **LI:** Lluvias de más de 10 mm. **R:** Riegos aplicados.

En la figura nº 20, se puede ver una representación de la parcela experimental, con las 24 subparcelas y la red de distribución de agua a cada una de ellas.

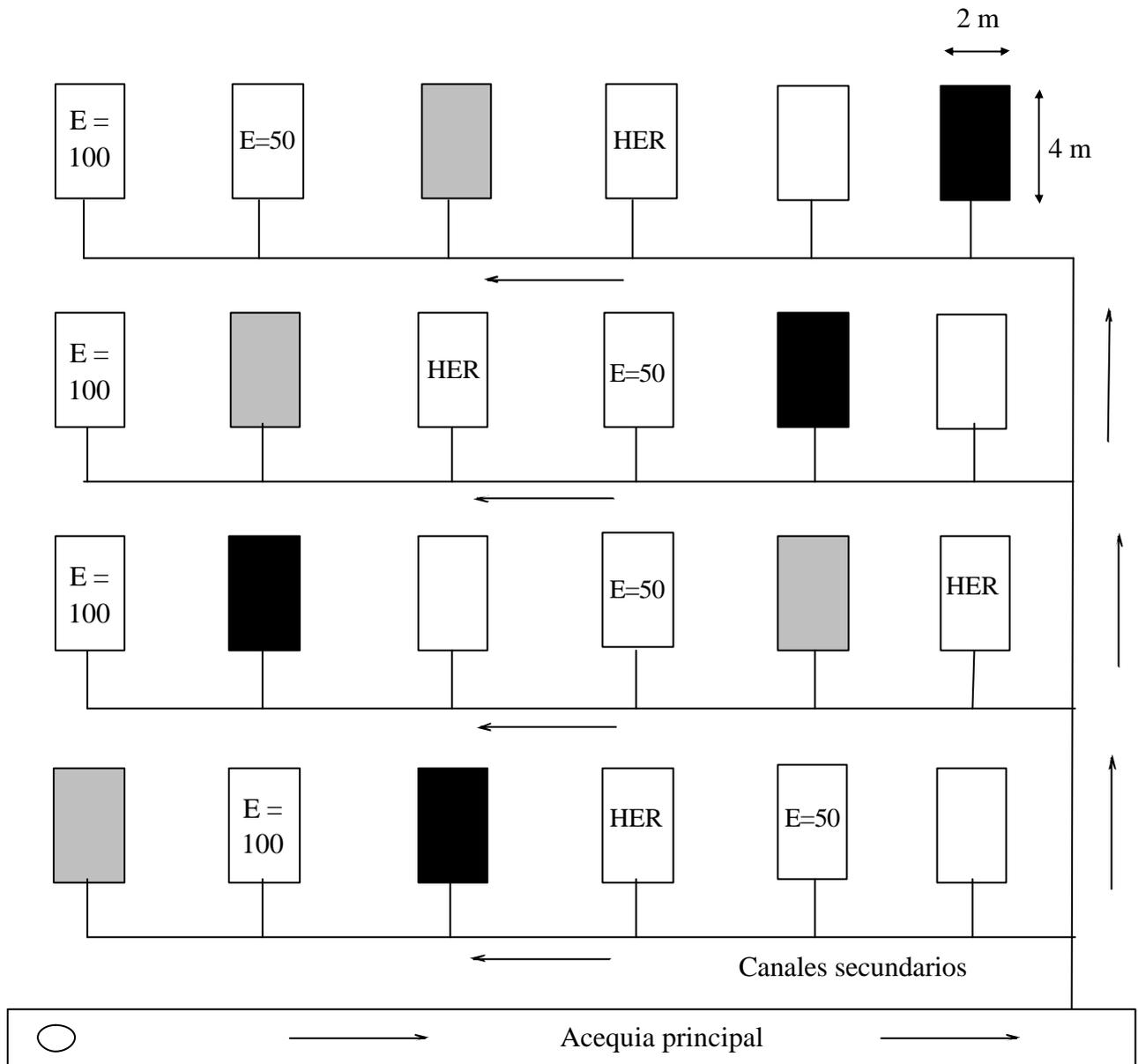


Figura nº 20. Vista general de la parcela experimental.

HER: herbigación, E=50 y E=100: riego al acumularse 50 y 100 mm de un tanque evaporimétrico clase A, : tratamiento normal, : tratamiento sin luz, : tratamiento pre-sazón,

3.4.- Muestreos.

Se hicieron 5 muestreos del suelo a lo largo de la experiencia, los días 6, 35, 75, 110 y 152 después del tratamiento, con una barrena metálica en la cual se introducía un tubo de plástico de 45 cm de longitud y 2 cm de diámetro. Al introducir la barrena con el tubo de plástico en el suelo, se extraía un cilindro de suelo de al menos 30 cm de

longitud el cual era inmediatamente congelado a -32 °C. En cada subparcela se tomaron 6 muestras distribuidas al azar en toda su superficie.

Posteriormente, las muestras se sacaban del cilindro de plástico y se cortaban en 6 porciones de 5 cm cada una que representaban los siguientes perfiles del suelo: 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 y 25-30 cm desde la superficie del mismo. Todos los perfiles pertenecientes a la misma profundidad de cada subparcela, se mezclaban, para así tener un valor más representativo de los posibles residuos que contuviesen las unidades experimentales. Seguidamente, las muestras se ponían a secar al aire y cuando estaban secas, se tamizaban con un tamiz con apertura de malla de 2 mm, congelándose nuevamente hasta su posterior análisis.

3.5.- Análisis de los suelos.

El procedimiento de extracción del herbicida del suelo y posterior análisis, viene reflejado en el apartado 1.1. del capítulo nº 1 titulado: “Análisis y puesta a punto de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

3.6.- Aparatos.

La descripción de los aparatos que se usaron para la determinación y cuantificación del herbicida terbutilazina en los suelos muestreados está reflejada igualmente en el apartado 1.1. del capítulo nº 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

3.7.- Resultados.

A continuación se muestran en la figura nº 21. las representaciones de la acumulación de residuos en los primeros 30 cm del suelo a lo largo del experimento y en cada uno de los diferentes manejos de la combinación tratamiento-riego, a los que fueron sometidas las mencionadas subparcelas.

Se puede apreciar, como en términos generales, la cantidad de producto acumulado en los 30 primeros cm del suelo, no supera en el primer muestreo (6 días después del tratamiento) la mitad de la cantidad de terbutilazina teóricamente aplicada (4,5 Kg/ha). Tan solo existe un tipo de combinación tratamiento-riego (herbigación) en la cual si que se pueden apreciar una cantidad de residuos en el perfil por encima de la mitad de lo que se aplicó. Además, también se puede apreciar como las combinaciones tratamiento-riego que siguen a la herbigación en cuanto a cantidad de residuos acumulados en el perfil estudiado son aquellas que o entran rápidamente en contacto con el agua (tratamiento pre-sazón) o que el tratamiento se realizó en ausencia de luz. Los demás tratamientos (en ausencia de agua hasta un cierto tiempo) acumulan menos residuos en el perfil.

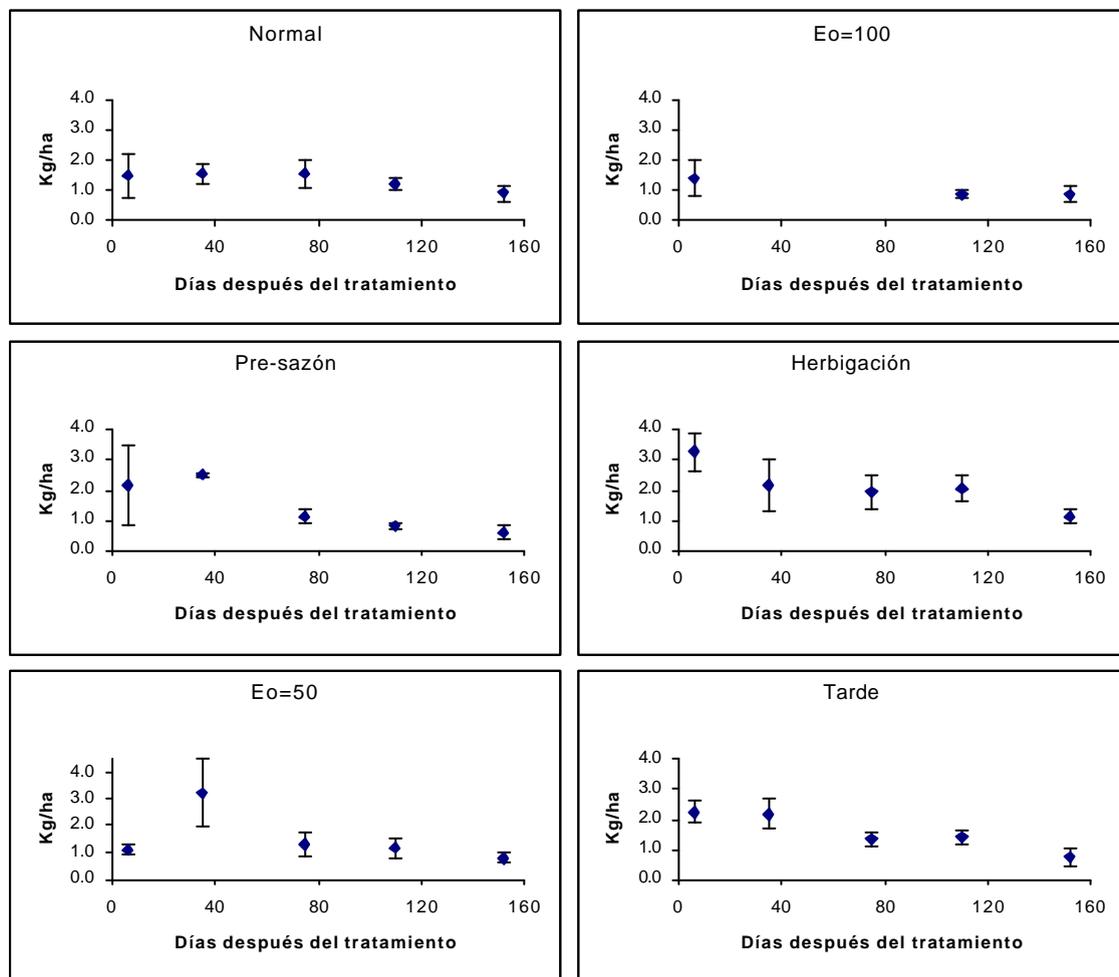


Figura n° 21. Residuo total de terbutilazina en los primeros 30 cm. del suelo. **Normal:** Tratamiento y riego inmediato; **Eo=50 y Eo=100:** Tratamiento y riego al acumular un tanque evaporimétrico 50 y 100 mm. de evaporación respectivamente; **Herbigación:** Herbicida incorporado al agua de riego; **Tarde:** Tratamiento sin luz solar y riego a la mañana siguiente; **Pre-sazón:** Tratamiento sobre suelo previamente regado.

Ante estas observaciones nos haríamos las siguientes preguntas: ¿Qué ocurre con la diferencia entre el herbicida aplicado, (4,5 Kg/ha) y el que encontramos a los 6 días después del tratamiento (1,9 Kg/ha de media de los 6 tratamientos)?. ¿Ayuda el agua a incorporar el producto evitando pérdidas por evaporación?. ¿Existe fotodegradación de la terbutilazina?. ¿En que lugar del perfil del suelo queda acumulado el herbicida?.

Con respecto a la primera cuestión, cabría pensar que desde que se hizo la aplicación hasta que se tomaron las primeras muestras (6 días después del tratamiento) ha transcurrido un tiempo vital para que el herbicida se degrade, sin embargo, una experiencia realizada en unas subparcelas semejantes a estas, tratándolas con el mismo herbicida a la misma dosis, pero muestreándose tan solo 1 hora después del tratamiento nos revela que la cantidad de residuos encontrados en los primeros 10 cm del suelo (2,2 Kg/ha) es muy semejante a la encontrada 6 días después del tratamiento en el experimento principal, siendo muy inferior (mitad) de la dosis aplicada. Por lo tanto, la disipación inicial de la terbutilazina se produce en el momento de la aplicación (principalmente por deriva, evaporación o fotodegradación, aunque se evita tratar en presencia de viento para impedir la deriva), o en el proceso de secado de la muestra previo al análisis.

Posiblemente el agua sea el mejor vector de incorporación del producto como así lo demuestra tanto la herbigación como el tratamiento sobre suelo previamente regado (Pre-sazón). Probablemente, el hecho de que se encuentren mayor cantidad de residuos cuando el herbicida ha sido aplicado sobre agua indica que éste al ser incorporado bien sea por arrastre (herbigación) o por difusión de las moléculas del producto en el agua (tratamiento en pre-sazón), se ha protegido de agentes disipadores como son el sol (luz y temperatura) y el viento (evaporación).

¿Qué ocurre en el caso del tratamiento por la tarde sin luz solar?. En este caso, no existe la acción disipadora del sol. ¿Obedece la diferencia entre los residuos encontrados en este tratamiento (2,23 Kg/ha) y los encontrados en el tratamiento normal (1,48 Kg/ha) a la acción solar?, ¿Existirá fotodegradación? O ¿tan solo efecto temperatura?.

Se realizó una experiencia en laboratorio, para comprobar la existencia o no de fotodegradación de la terbutilazina en el suelo. Para ello se dispuso de un suelo tamizado (2 mm) el cual se trató con el mencionado herbicida a una dosis con la cual el suelo quedaba a 4,2 mg/Kg. Después del tratamiento (a oscuras) se distribuyó el suelo en dos bandejas, una de ellas forrada con papel de aluminio para impedir tanto la evaporación como que la luz solar alcanzase el suelo y la otra forrada con plástico transparente para impedir la evaporación pero no el paso de luz. Las bandejas se dejaron en el exterior en lugar bien iluminado y se realizaron muestreos del suelo nada más ser tratadas, 1 hora y media después, 5 horas después y 1, 4, 11 y 33 días después del tratamiento, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura n° 22.

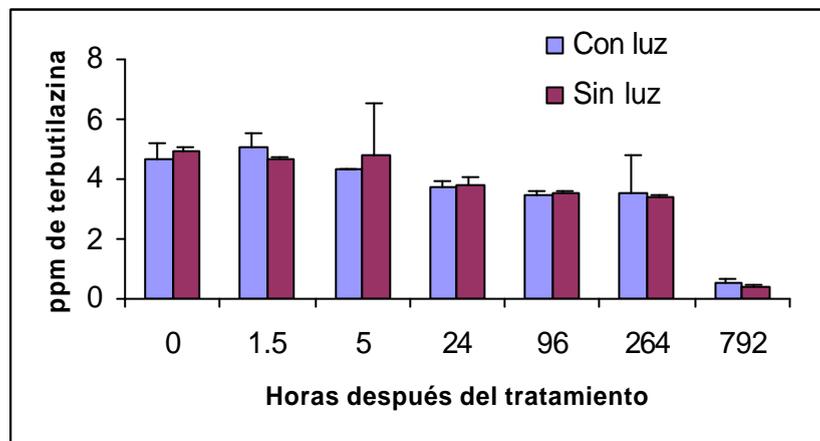


Figura n° 22. Fotodegradación del herbicida terbutilazina.

Se puede observar en la figura n° 22, que no existen diferencias significativas entre ambas fuentes de variación (con o sin recepción de luz solar), por lo tanto se puede deducir que la fotodegradación no es una vía de degradación importante del herbicida terbutilazina y el hecho de que exista una mayor cantidad de residuos en el tratamiento normal que en el realizado por la tarde en ausencia de sol puede ser explicado, en parte, por la variabilidad experimental o por la diferencia de temperatura existente en ese momento.

Otro hecho que se observa en la figura n° 21, es la elevada persistencia de este herbicida. 150 días después del tratamiento, es decir 5 meses después, como media de las 6 combinaciones tratamiento-riego, aun queda un 20% de la cantidad inicial

aplicada. No observándose diferencias significativas entre los diferentes tipos de manejo al final del experimento.

Por supuesto que el herbicida no queda distribuido uniformemente en el perfil estudiado (30 cm). En las figuras n^{os} 23, 24, 25, 26, 27 y 28, se pueden observar la distribución de los residuos de terbutilazina cada 5 cm de profundidad en los 5 muestreos realizados a lo largo del tiempo.

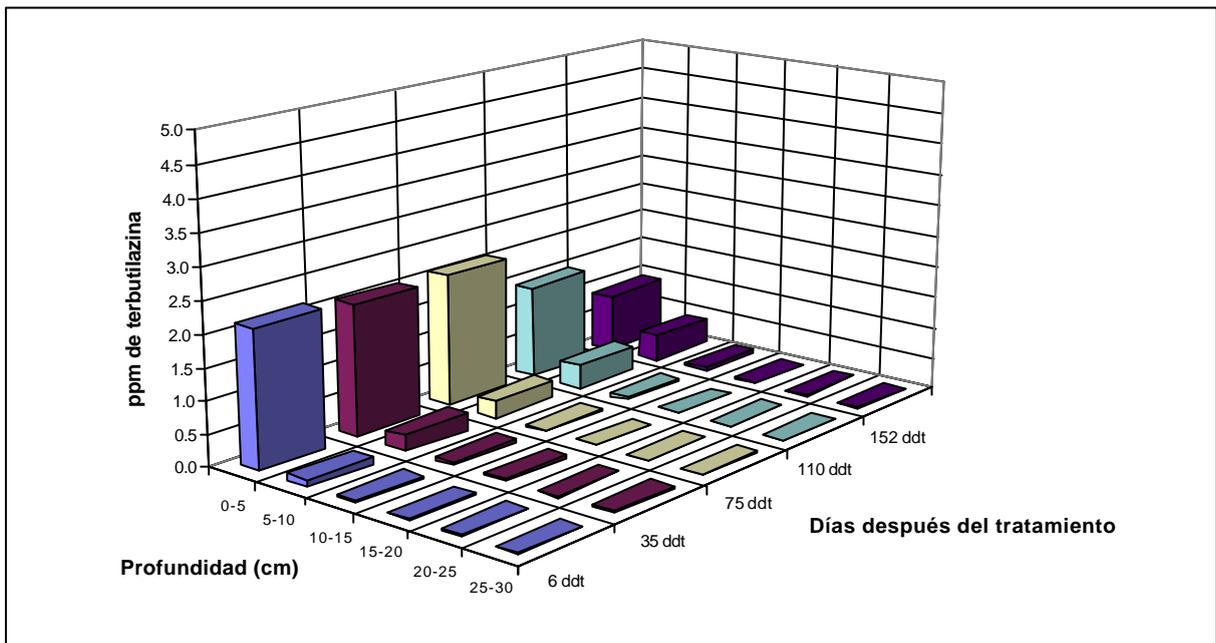


Figura n^o 23. Tratamiento y riego inmediato.

Se aprecia en la figura n^o 23, como este herbicida queda adsorbido preferentemente en los primeros 5 cm del perfil del suelo, no encontrándose apenas residuos en los perfiles inferiores, lo que nos indica que la posible vía de disipación de la terbutilazina por lixiviación es mínima.

Lo mismo se observa en los otros cinco manejos del experimento, incluso en el tratamiento por herbigación que el agua lleva disuelto en ella el herbicida desde el primer momento, no se consigue arrastrar al producto hacia capas inferiores quedándose nuevamente adsorbido en el primer perfil del suelo como se aprecia en la figura n^o 24.

Si que se puede observar un ligero arrastre de los residuos del herbicida terbutilazina a lo largo del tiempo desde el perfil 0-5 hacia el 5-10. Pero este arrastre producido por las lluvias caídas y los riegos aplicados es lento y transporta poca cantidad de producto.

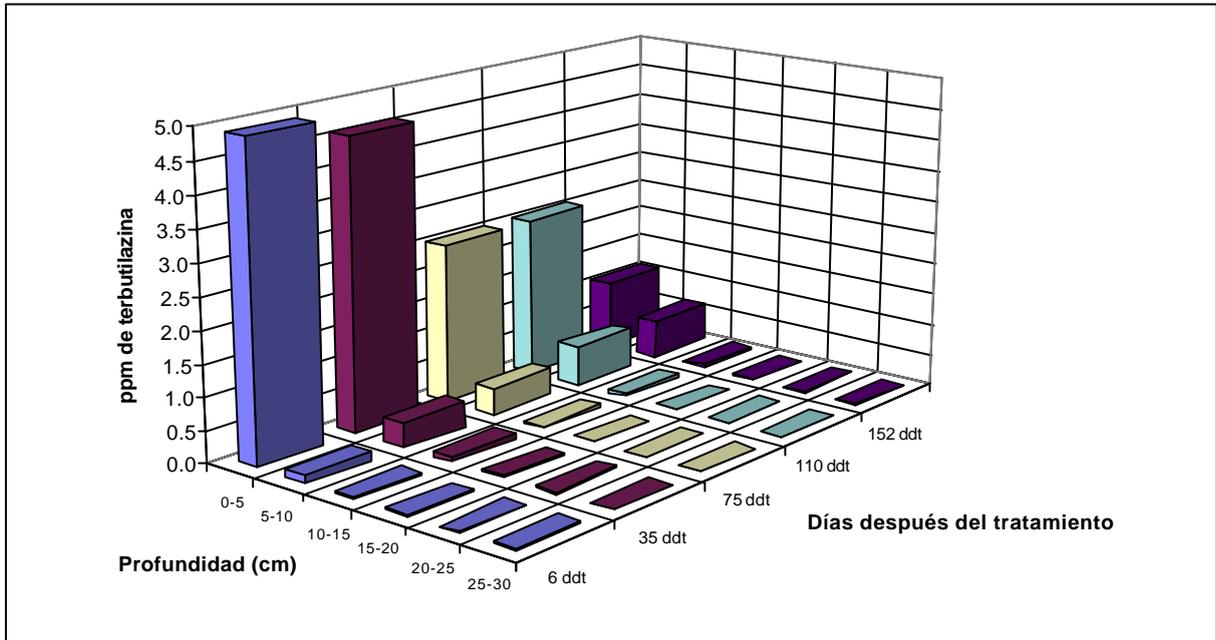


Figura n° 24. Herbicación.

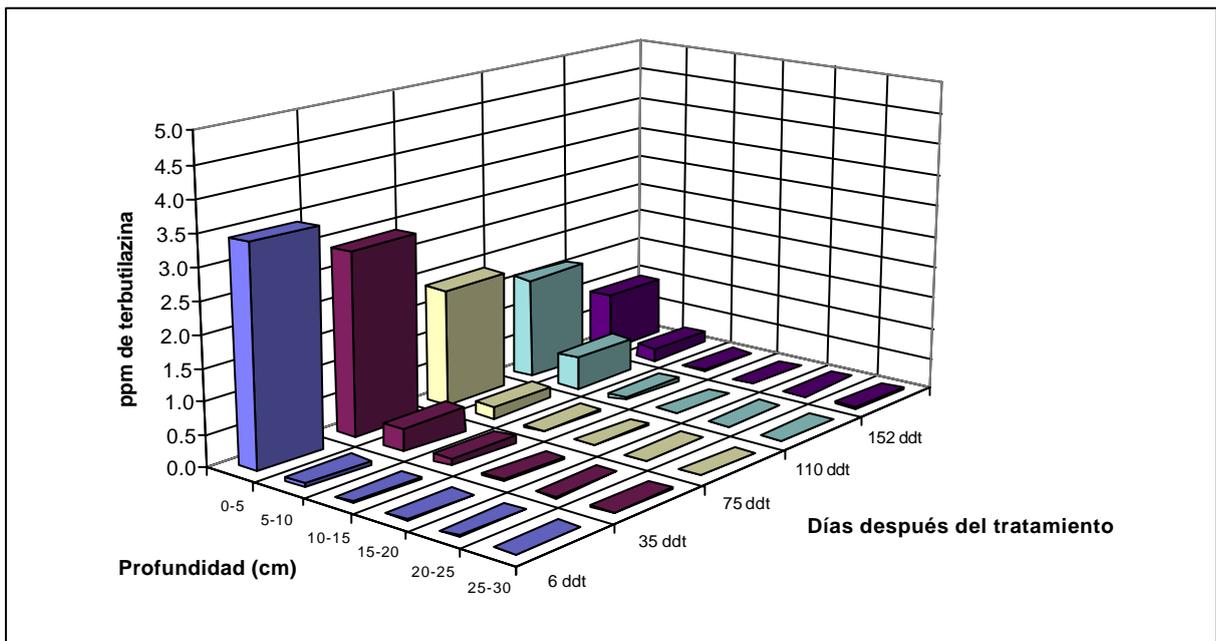


Figura n° 25. Tratamiento en seco por la tarde y riego por la mañana del día siguiente.

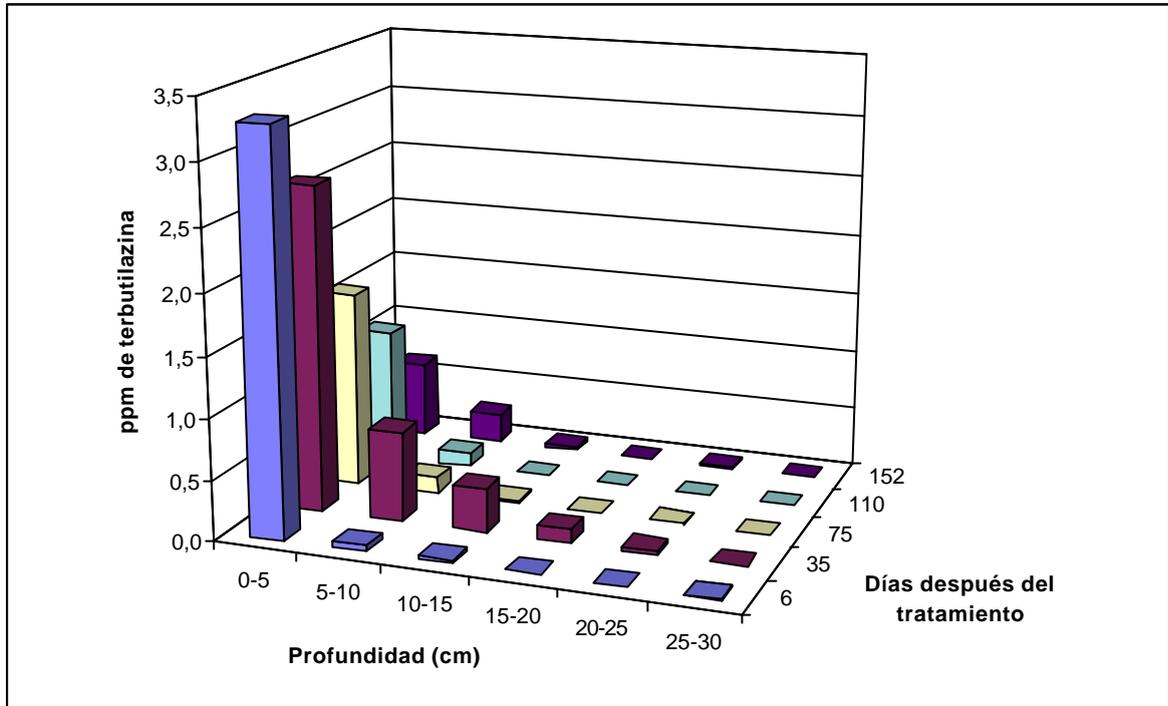


Figura n° 26. Tratamiento sobre suelo previamente regado (Pre-sazón).

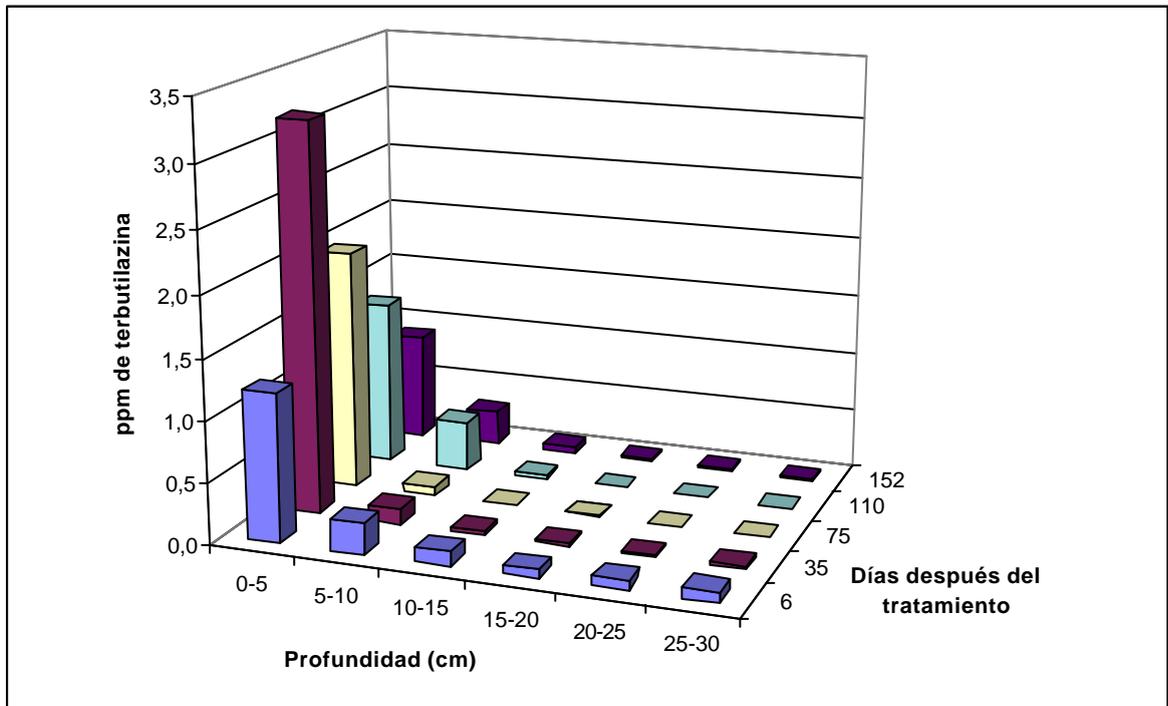


Figura n° 27. Tratamiento en seco y riego al acumularse 50 mm. de evaporación en un tanque evaporimétrico clase A.

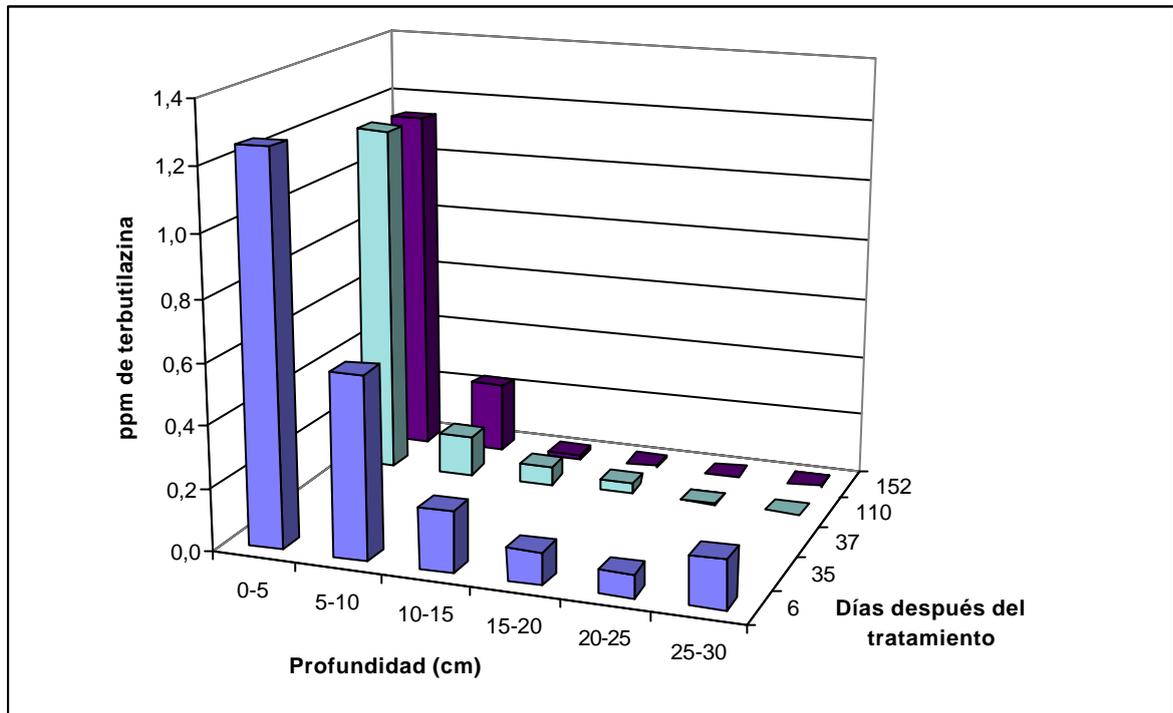


Figura n° 28. Tratamiento en seco y riego al acumularse 100 mm. de evaporación en un tanque evaporimétrico clase A.

3.8. Conclusiones.

El herbicida terbutilazina, presenta una dispersión inicial bastante importante, que parece ser que es debida tanto a disipación hacia la atmósfera durante la aplicación (aun evitando tratar en presencia de viento) como a degradación en el suelo en la primera semana tras la aplicación.

Es un herbicida que se adsorbe fuertemente al suelo, sobre todo en los primeros centímetros del mismo. En consecuencia tiene una pauta de disipación por lixiviación hacia perfiles más profundos muy baja.

Queda descartada la fotodegradación. Los residuos encontrados tratando sin luz solar y regando al día siguiente, son mayores que los que se encuentran en el tratamiento convencional, es decir en el que se aplica el herbicida y se riega a

continuación; posiblemente esto se debe a que en el primer caso, el herbicida tiene suficiente número de horas para adsorberse, antes del lógico movimiento vertical del producto debido al agua de riego.

Aun así, es un herbicida bastante persistente en el suelo. En el último muestreo (152 días después del tratamiento) como media de las 6 diferentes combinaciones tratamiento-riego, queda un 30% del producto con respecto al primer día (GOMEZ DE BARREDA FERRRAZ y col., 1997). Aunque por el hecho de no lixiviar, se puede considerar como un producto que pulverizado en suelos con cierta capacidad de intercambio iónico, al menos como los de esta experiencia, no debe contaminar fácilmente acuíferos.

Por último hay que decir que este herbicida se incorpora mejor con aquellos tratamientos en los que entra en contacto rápidamente con el agua, es decir con la herbigación y con el tratamiento sobre suelo previamente regado.

4.- DISIPACIÓN DE ALGUNOS HERBICIDAS RESIDUALES DE LOS CÍTRICOS EN UN POZO DE RIEGO.

4.1.- Introducción.

En esta experiencia se estudiaron los siguientes herbicidas residuales de los cítricos: diuron, bromacil y las triazinas simétricas, atrazina, simazina, terbutilazina, terbumetona y terbutrina. En los huertos de cítricos, estos herbicidas, se aplican solos o más frecuentemente en mezclas para así controlar mayor espectro de malas hierbas. En general estos herbicidas, tienen solubilidades en agua bajas, excepto el bromacil que alcanza los 815 mg/l, este hecho junto a que tiene una constante de adsorción al suelo baja ($K_{oc}=32$ ml/g) y es persistente, hace que el herbicida bromacil sea un buen candidato para lixiviar a través del suelo y contaminar acuíferos fácilmente, pero además hay que decir que las triazinas simétricas y el diuron son herbicidas de gran persistencia y por tanto también potenciales contaminantes de acuíferos, aun teniendo bajas solubilidades en agua (GOMEZ DE BARREDA FERRAZ, D. y col., 1998).

En suelos y acuíferos, el destino de los compuestos orgánicos se rige por el transporte hidráulico el cual está influenciado por los procesos de adsorción, desorción y degradación (MOREAU-KERVEVAN C. y MOUVET C., 1998). Además de la posible contaminación de acuíferos debido a la lixiviación de fitosanitarios por las aguas de riego o lluvia, existe la posibilidad de que algunos pozos, se contaminen accidentalmente debido al manejo de los productos cerca de estos (llenado de tanques, formación de papillas, limpieza de maquinaria, abandono de recipientes, etc...). Por estos últimos motivos se hizo una simulación de una contaminación accidental de un pozo, aplicando herbicidas a dosis concretas y haciendo un seguimiento de su comportamiento en el agua del pozo. Es decir se trata de valorar la contaminación puntual frente a la difusa.

Se eligió un pozo antiguo, ya que al ser muy amplia la perforación, las operaciones tanto de aplicación de los herbicidas como de muestreo eran más asequibles. El pozo seleccionado tiene un diámetro de 3 m donde se hizo una primera

perforación hasta 46 m de profundidad, cortando un acuífero de gravas. Posteriormente, debido a que el nivel de este acuífero bajó mucho, se realizó una segunda perforación hasta los 64 metros de profundidad con el fin de cortar a otro acuífero, también de gravas. Esta vez la perforación fue de 0,25 m de diámetro. Mas tarde el acuífero primitivo se recuperó y actualmente el nivel del agua dentro del pozo se sitúa a 28 m de profundidad. Una representación del pozo se puede ver en la figura nº 29.

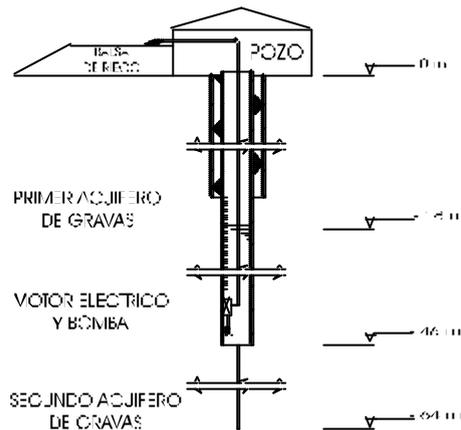


Figura nº 29. Pozo de riego.

4.2.- Aplicación.

Se hicieron dos aplicaciones de los 7 herbicidas en distintas épocas y con dos dosis diferentes. La primera aplicación se hizo el 31 de Marzo de 1995 y la concentración que se procuró alcanzar en el agua del pozo fue de 10 $\mu\text{g/l}$. La segunda aplicación fue hecha el 7 de Septiembre de 1995 y se procuró alcanzar una concentración en el agua del pozo de 1 $\mu\text{g/l}$.

Se dice “se procuró alcanzar”, porque el cálculo del volumen de agua que tenía el pozo fue estimativo. En el momento de la aplicación existía una altura de agua de 40 m y sabiendo que el diámetro del pozo es de 3 m, nos dio un volumen de agua de 283 m^3 . Posteriormente, se averiguó, como indica la figura nº 29, que la columna de agua existente era de 18 m y que por lo tanto el volumen de agua en el pozo era de 64 m^3 aproximadamente.

Las cantidades de producto que se aplicaron en ambas experiencias se pueden observar en la tabla n° 25.

Productos comerciales	Herbicida aplicado	
	Experiencia n° 1	Experiencia n° 2
KROVAR (diuron 40 % + bromacil 40 %)	7,06 g	0,71 g
GESATOP (simazina, 50 % p/v)	5,65 ml	0,5 ml
atrazina 50 % (formulación especial)	5,95 ml	0,6 ml
CARAGARD VERANO (terbutrina 20 % p/v + terbutilazina 15 % p/v + terbumetona 15 % p/v)	18,85 ml	1,88 ml

Tabla n° 25. Herbicidas aplicados al agua del pozo de riego.

La aplicación se hizo, diluyendo las cantidades de los herbicidas de la tabla n° 25, en un cubo lleno de agua del propio pozo y mediante una cuerda, se introdujo el cubo cuidadosamente en el pozo hasta los primeros cm del nivel del agua, mezclando los herbicidas a base de subir y bajar varias veces, mediante la cuerda, el cubo dentro del agua.

4.3.- Muestreos.

En los dos experimentos, se hicieron muestreos del agua a lo largo del tiempo. Así, en el primer experimento, se muestrearon las aguas del pozo, 0, 4, 8, 36, 63 y 96 días después del tratamiento y en el segundo, 0, 6 horas, 4, 8, 38, 91 y 174 días después de la aplicación.

El muestreo se hizo, bajando con ayuda de una cuerda el cubo metálico hasta el agua del pozo y recogiendo aproximadamente unos 20 l. Se llenaron dos botellas de cristal de 1 l de capacidad y se guardaron en cámara frigorífica hasta su análisis.

4.4.- Análisis de las aguas.

El método de extracción de los herbicidas del agua es el mismo para todos los productos usados y se realizó como se indica en el apartado 1.3. del capítulo n°1 titulado: Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos,

aguas y material vegetal”. La descripción del cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) que se usó para la determinación y cuantificación de los 7 herbicidas en las aguas muestreadas está reflejada en el apartado 1.2. del capítulo nº 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

4.5.- Resultados.

A continuación y en las tablas nº 26 y nº 27, se presentan los resultados (μg i.a./l) de los residuos de los herbicidas aplicados al pozo de riego de las experiencias 1 y 2 respectivamente. Se puede apreciar en ambas tablas, como la concentración inicial alcanzada no fue la esperada de 10 y 1 μg i.a./l respectivamente, debido a que el pozo contenía menos agua de la estimada en un principio. En todo caso se puede apreciar como una semana después de la aplicación de los 7 herbicidas al agua, estos se han disipado en gran medida, aunque se detectan varios meses después.

mg i.a./l	Días después del tratamiento					
	0	4	8	36	63	96
bromacil	191,5	191,0	11,8	6,1	1,1	1,4
diuron	425,5	290,1	7,1	4,1	1,9	4,5
atrazina	128,6	3,6	0,5	0,1	0,1	<1.d.
simazina	463,8	25,4	1,6	0,6	0,3	0,2
terbumetona	258,8	8,9	-	0,3	0,2	0,1
terbutilazina	273,6	10,1	1,1	0,3	0,2	<1.d.
terbutrina	290,1	10,8	1,1	0,1	0,1	<1.d.
desetilatrazina	3,7	0,1	-	0,1	0,1	-
desisopropilatrazina	-	0,1	0,2	-	0,1	-
desilterbutrina	-	0,1	-	0,2	-	-

Tabla nº 26.. μg i.a./l de los 7 herbicidas aplicados en la primera experiencia y algunos de sus metabolitos. ld: Límite de determinación.

	Días después del tratamiento						
	0	0,25	4	8	38	91	174
bromacil	11,00	5,55	0,95	0,50	1,05	0,50	-
diuron	16,80	3,95	1,10	0,50	0,75	0,45	0,30
atrazina	8,30	0,45	0,10	0,10	-	-	-
simazina	9,30	1,00	0,08	0,05	-	-	-
terbumetona	5,55	0,20	0,20	0,10	-	-	-
terbutilazina	3,70	0,70	0,15	0,15	0,30	< l.d.	-
terbutrina	4,70	0,25	0,15	0,10	-	-	-

Tabla n° 27. $\mu\text{g i.a./l}$ de los herbicidas aplicados en la segunda experiencia. Ld.: límite de determinación.

En ambos casos también se puede observar como la disipación de los herbicidas triazínicos es mucho más rápida, desapareciendo casi completamente al cabo de un mes siendo el bromacil y el diuron mucho más persistentes.

En las figuras n° 31 y n° 32, se pueden observar los gráficos correspondientes a la disipación de cada uno de los herbicidas usados en la primera y en la segunda experiencias respectivamente en las aguas del pozo. Los resultados, para que la representación gráfica pudiese resultar legible, han sido multiplicados por 100 y se les ha aplicado el logaritmo decimal.

En ambas figuras, se puede observar como los herbicidas bromacil y diuron, persisten más que las triazinas simétricas, o al menos, la concentración de estos productos en el último muestreo permanece casi constante con respecto a la toma anterior.

En la segunda experiencia en la que la adicción de los herbicidas al pozo se hizo a una concentración menor, se observa como las triazinas simétricas al cabo de una semana se han disipado casi en su totalidad, desapareciendo completamente al mes (tan solo se encuentran residuos de terbutilazina). En cambio, si que aparecen concentraciones altas de bromacil y diuron a los 2 meses y de diuron a los tres meses.

Aparecen en la primera experiencia, metabolitos de las triazinas simétricas, exactamente la desetilterbutrina, proveniente del herbicida terbutrina, la desetilatrazina y desisopropilatrazina, provenientes tanto del herbicida atrazina como del herbicida simazina como se muestra en la figura n° 30, no se detectaron hidroxitriazinas, cuyo método de detección en muestras de aguas se puede ver en SAEZ, A. y col., 1996.

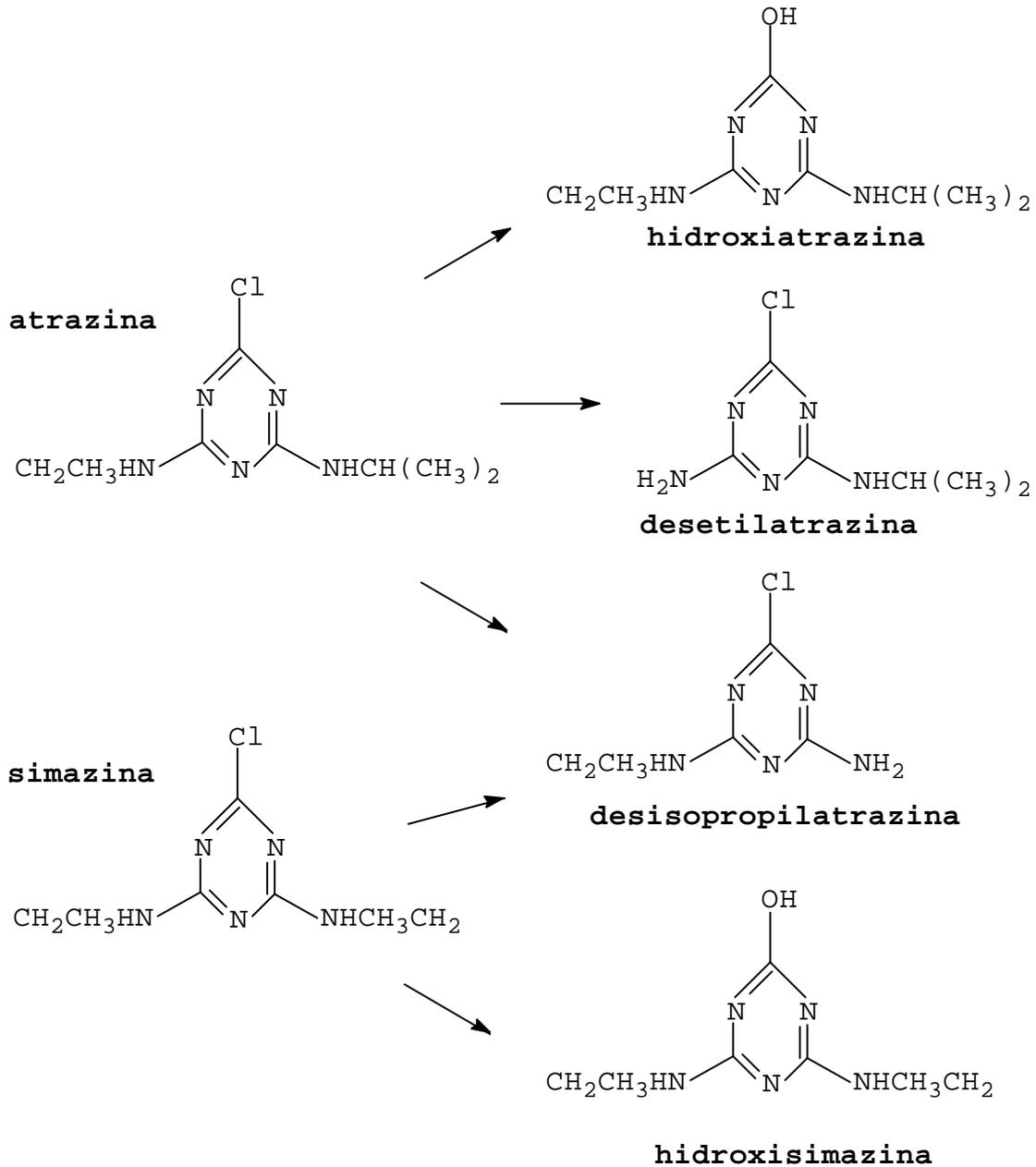


Figura n° 30. Principales metabolitos de los herbicidas triazínicos atrazina y simazina.

Disipación de algunos herbicidas residuales de los cítricos en un pozo de riego.

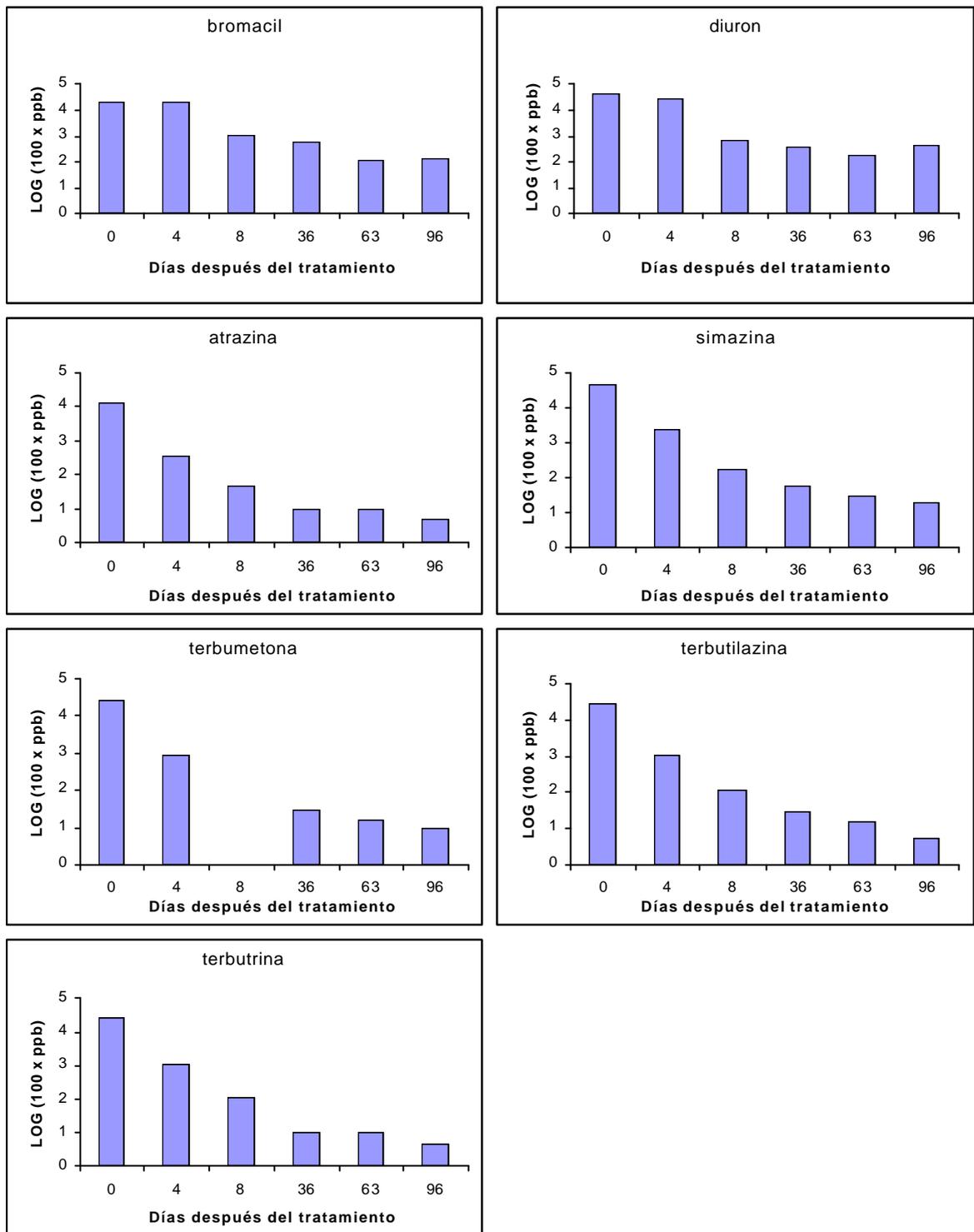


Figura n° 31. Disipación de herbicidas residuales en aguas de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 10 µg i.a./l

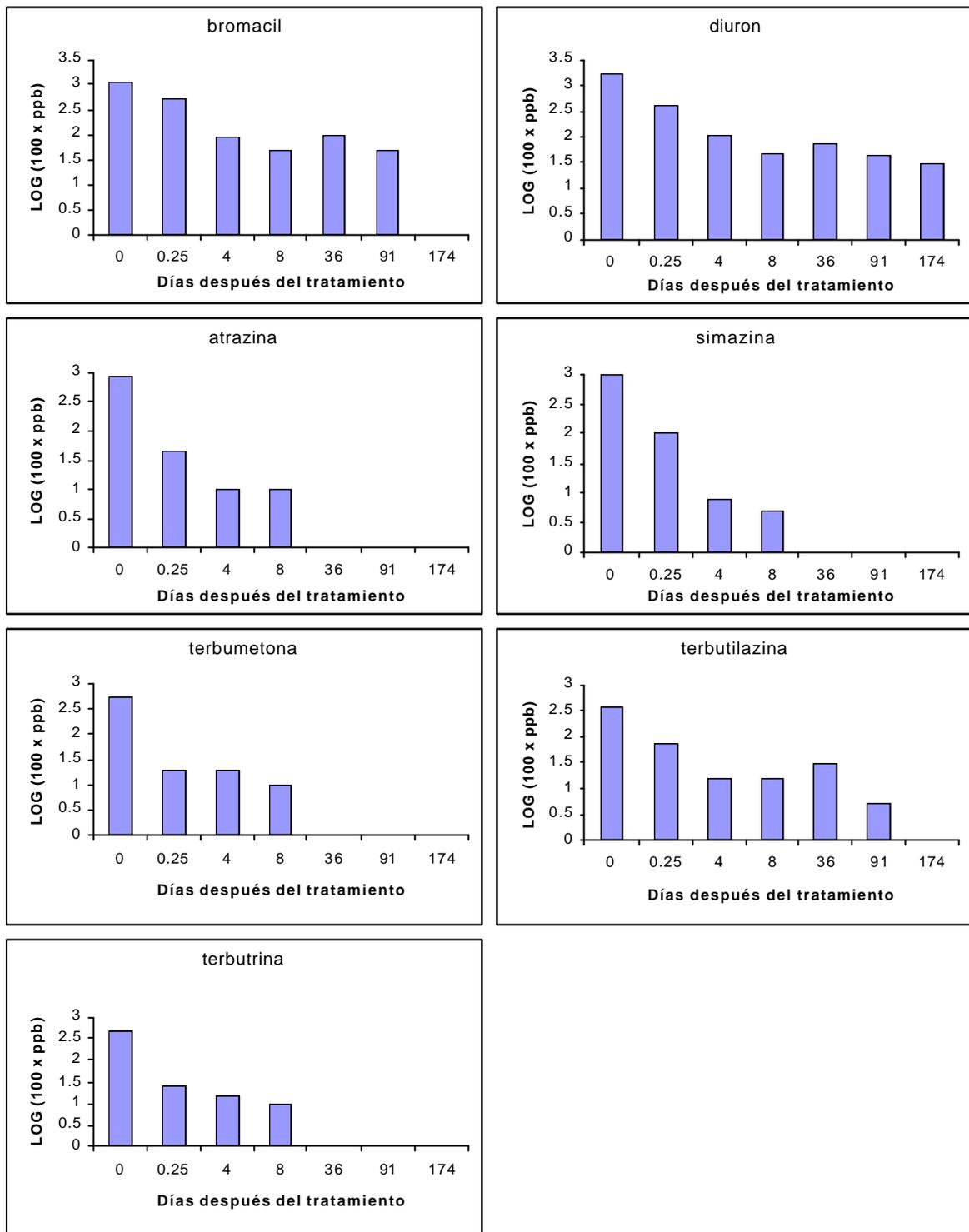


Figura n° 32.. Disipación de herbicidas residuales en aguas de un pozo de riego. Concentración inicial teórica 1 µg i.a./l.

4.6.- Conclusiones.

Existe una rápida disipación inicial de los 7 herbicidas en el agua. En ambos experimentos, al cabo de una semana la concentración de los fitosanitarios ha bajado en gran medida. Se observa que los herbicidas bromacil y diuron se degradan más lentamente que las triazinas simétricas. En muestreos de pozos próximos a huertos tratados continuamente con los herbicidas experimentados en este estudio y muestreados por GOMEZ DE BARREDA, D. y col., 1991 en la Comunidad Valenciana, el bromacil es uno de los que se encuentran en mayores concentraciones.

El hecho de que existan concentraciones mayores al final del experimento del herbicida bromacil que de las triazinas simétricas, siendo el derivado del uracilo un herbicida mucho más móvil que los anteriores, nos hace pensar que la vía de disipación debida al arrastre de los herbicidas por las corrientes subterráneas es baja y que sobre esta vía, prima la degradativa en el agua. Por otra parte, el agua de este pozo se encuentra a una temperatura de 11 ± 1 °C y en ausencia total de luz solar, por lo que la presencia de microorganismos en el agua será mínima y la degradación de los 7 herbicidas deberá ser principalmente química.

Aun habiendo una rápida degradación inicial, al cabo de 3 meses, siguen existiendo residuos de algunos de estos herbicidas que hacen las aguas de este pozo inviables para el consumo humano, es decir sobrepasan los límites permitidos de sustancias tóxicas en aguas potables ($0,1 \mu\text{g i.a./l}$ para una sustancia individual ó $0,5 \mu\text{g i.a./l}$ de suma de varios productos).

5.- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS HERBICIDAS MOLINATO Y TIOBENCARB EN COLUMNAS DE SUELO INALTERADO.

5.1.- Introducción.

Se estudió en esta experiencia el comportamiento de los herbicidas residuales del arroz molinato y tiobencarb tanto en la lámina de agua que inunda el arrozal como en los suelos donde son aplicados.

Para ello se usaron columnas de suelo inalterado. El suelo fue tratado con ambos herbicidas y se hizo un seguimiento de su disipación, tanto en condiciones de inundación del suelo, como manteniendo el suelo libre de la lámina de agua antes mencionada. De esta forma, se podrán analizar tanto los lixiviados de las aguas que atraviesan las columnas como la lámina de agua que permanezca cubriendo el suelo y así poder hacernos una idea del destino de dichos herbicidas en los arrozales del Parque Natural de la Albufera ya que el suelo que rellena las columnas, proviene de una parcela experimental situada en dicho lugar.

5.2.-Material y métodos.

Las columnas que se usaron para esta experiencia eran de acero y su forma y dimensiones se muestran en la figura nº 33. Se usaron un total de 12 columnas, de las cuales la mitad se destinaron a simular las condiciones de inundación. Es decir, 6 columnas se inundaron con el objetivo de analizar la lámina de agua a lo largo del tiempo y las otras 6 se dejaron sin inundar, regándose periódicamente y recogiendo los lixiviados para su análisis.

Las 12 columnas de suelo se obtuvieron de un arrozal situado dentro de los límites del Parque Natural de la Albufera (PNA), introduciendo la columna de acero en el suelo y extrayendo el suelo inalterado. Este muestreo se realizó a finales del mes de

Febrero, cuando ya se había retirado la lámina de agua que inundan los arrozales para empezar las labores preparatorias que preceden a la siembra del arroz.

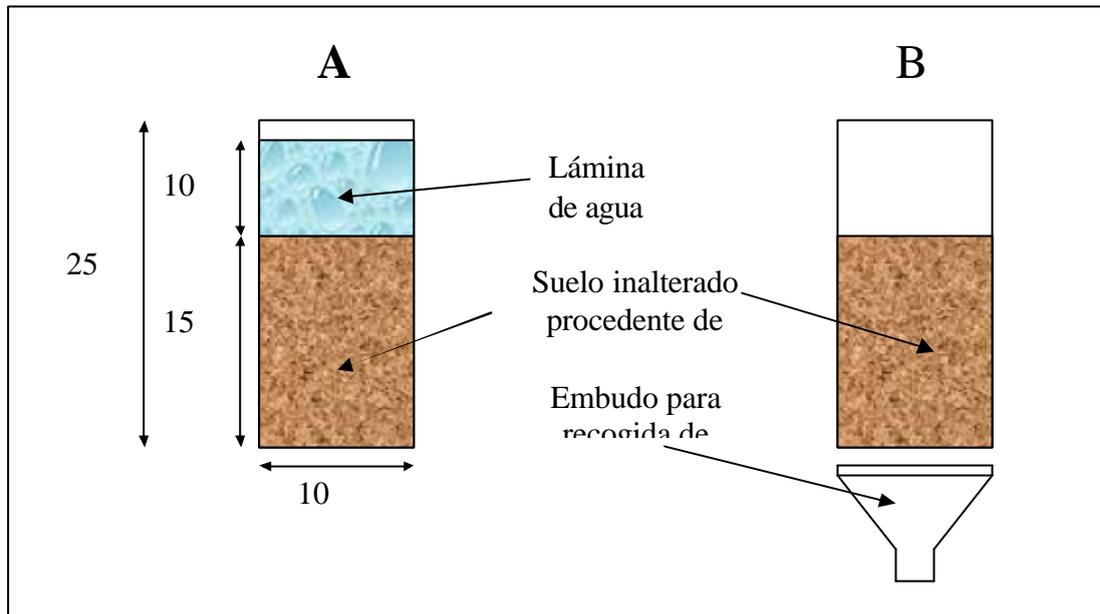


Figura n° 33. Columnas de acero con suelo inalterado procedente de arrozal. **A:** Simulación de inundación. **B:** Simulación de suelo no inundado.

5.3.- Simulación de inundación.

6 de las columnas de suelo inalterado, fueron saturadas con agua para que la lámina de agua se mantenga en la parte superior de la columna. Posteriormente se selló la columna por la parte inferior.

5.3.1.-Aplicación.

Antes de crear una lámina de agua en la superficie de la columna, se aplicó el herbicida. Se disolvió en 50 ml de agua 86,2 mg del herbicida comercial Saturn-S (molinato 4,5% + tiobencarb 4,5%) que corresponden a una dosis de 110 Kg/ha, doble de la dosis normal recomendada. Una vez aplicado el herbicida, se añaden 350 ml de agua (mediante una pipeta) que quedan estancados en la superficie de la columna, siendo la concentración teórica inicial de 9,7 mg i.a./l de agua (9,7 ppm).

5.3.2.-Muestreos.

Los muestreos se realizaron extrayendo con una jeringuilla el agua acumulada en la parte superior de la columna e introduciéndola en un recipiente de cristal que se guardaba inmediatamente a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis.

No se hicieron los muestreos de suelo de las seis columnas a la vez; se hizo por parejas tal y como se muestra en la tabla nº 28. Por lo tanto hay que decir que los resultados que se obtengan de los muestreos de la lámina de agua, serán en la primera ocasión la media de las 6 columnas o de cuatro columnas en la segunda ocasión, puesto que las dos restantes se van inutilizando para muestrear el suelo; o por último media de las dos columnas que quedaron.

Muestreos de agua y suelo						
Días después del tratamiento	Columna nº1	Columna nº2	Columna nº3	Columna nº4	Columna nº5	Columna nº6
5	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua
8	Agua y suelo	Agua y suelo	-	-	-	-
16	-	-	Agua y suelo	Agua y suelo	-	-
22	-	-	-	-	Agua	Agua
27	-	-	-	-	Agua	Agua
33	-	-	-	-	Agua y suelo	Agua y suelo

Tabla nº 28. Muestreos de agua y suelo en las columnas de suelo inalterado simulando inundación.

Así, en las columnas n° 1 y 2, tan sólo se hicieron dos muestreos de agua ya que a los 8 días después del tratamiento, se sacó la columna de suelo, que permanecía dentro de la de acero, se dividió en dos porciones (0-10 y 10-20 cm) y se analizó el contenido en herbicidas del suelo. También se hicieron análisis en las columnas 3 y 4 y en la 5 y 6, además de los correspondientes muestreos de agua, como indica la tabla n° 28.

5.3.3.-Análisis.

Los análisis tanto de las aguas como del suelo para detectar y cuantificar los posibles residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb se realizaron tal y como se describe en el apartado 1.4. del capítulo n° 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

5.3.4.- Aparatos.

La descripción de los aparatos que se usaron para la determinación y cuantificación de los herbicidas molinato y tiobencarb está reflejada en el apartado 1.1. y 1.2. del capítulo 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

5.3.5.-Resultados.

En la figura n° 34, están representadas las concentraciones de ambos herbicidas en la lámina de agua acumulada en la parte superior de las columnas frente al tiempo.

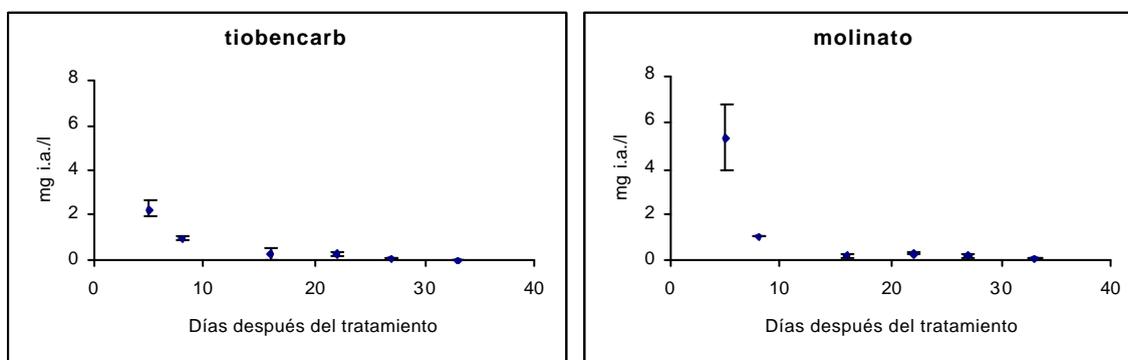


Figura n° 34. Disipación de los herbicidas molinato y tiobencarb en agua. Los dos primeros muestreos son media de las 6 columnas, los dos siguientes son media de 4 de las columnas y los dos últimos muestreos son media tan solo de dos columnas.

Se puede ver en primer lugar como en el primer muestreo (5 días después del tratamiento) de la lámina de agua existen concentraciones de los herbicidas muy distintas y a su vez diferentes de la concentración inicial teórica que fue de 9,7 mg de ingrediente activo de herbicida por litro de agua (9,7 ppm).

La disipación de estos productos en la lámina de agua fue por degradación durante estos 5 días en el agua, por volatilización hacia la atmósfera o por simple difusión de los herbicidas hacia el suelo donde se quedan adsorbidos o disueltos en las capas de agua adyacentes a las partículas del suelo.

El molinato, parece ser que tiene una mayor persistencia que el tiobencarb en el primer muestreo, quizás debido a que el tiobencarb tenga un coeficiente de adsorción al suelo mayor que el molinato y por lo tanto este último se encuentra disuelto en mayor cantidad que el tiobencarb en el agua.

En el segundo muestreo (8 días después del tratamiento) y en los sucesivos, parece ser que las concentraciones de ambos herbicidas en la lámina de agua se igualan. Al ser renovada la lámina de agua después de cada muestreo, los residuos de estos dos productos en la lámina sólo pueden provenir del suelo, lo que confirma que si que hubo al principio de la experiencia disipación de los herbicidas del agua hacia el suelo.

Ambos productos, siguen pasando del suelo hacia las láminas de agua renovadas (libres de herbicidas) en prácticamente todos los muestreos realizados, aunque se encuentran siempre a concentraciones muy bajas, siendo la persistencia del herbicida molinato ligeramente superior en el agua que la del herbicida tiobencarb o que la adsorción de este producto al suelo es menor que la del tiobencarb y por lo tanto se difunde en mayor cantidad del suelo hacia el agua libre estancada en la superficie de la columna al hacerse el equilibrio.

En la figura nº 35, se puede ver la acumulación de residuos de molinato y tiobencarb en el suelo, en tres momentos diferentes del experimento (8, 16 y 33 días después del tratamiento) y distinguiendo 2 perfiles del mismo (0-10 y 10-20 cm). Se puede comprobar en primer lugar como la cantidad de residuos de tiobencarb es

superior siempre a la de molinato, aunque parece ser que la distribución de los mismos es diferente según el herbicida. Así, el tiobencarb concentra la mayor parte de los residuos en los primeros 10 cm del perfil, en cambio en el caso del molinato se observa mayor tendencia de las moléculas de dicho producto a difundirse hacia capas inferiores. Esto quizás pueda ser debido, como ya se ha comentado anteriormente, a que el coeficiente de adsorción del herbicida tiobencarb sea mayor que el del molinato.

La cantidad de residuos en el suelo debería de descender a lo largo del tiempo, ya que a medida que se le van añadiendo láminas de agua en la superficie de la columna, se hace el equilibrio entre el suelo y el agua y se extrae el agua con algo de herbicida disuelto en ella. Además de esta vía de disipación, también hay que indicar la vía degradativa de estos productos en el suelo. Sería por lo tanto lógico que disminuyera la cantidad de residuos en el tiempo, el hecho de que en algún caso existan más residuos en fechas posteriores que en anteriores, puede ser debido tanto al tipo de formulación granular de los herbicidas como a que cada muestreo implica a una pareja diferente de columnas, pudiendo haber acumulado alguna columna algún error de manejo, bien sea de dosis de aplicación, aporte de agua a la lámina, mal acondicionamiento de la columna, etc...

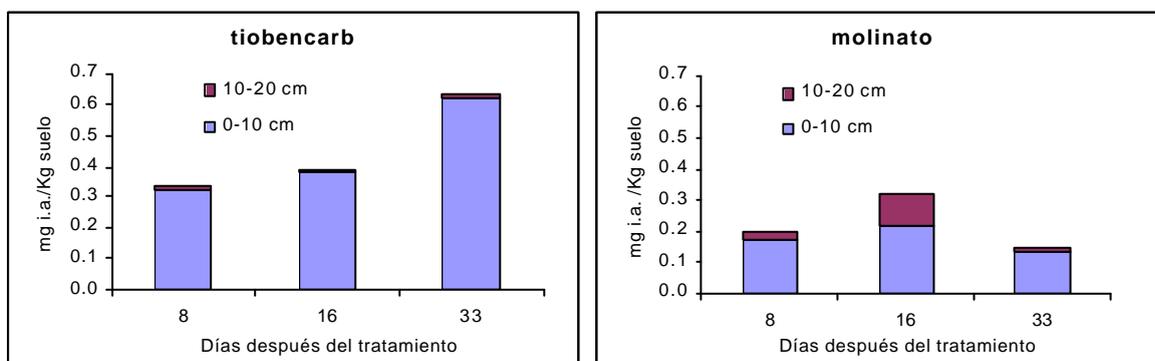


Figura n° 35. Residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado, simulando inundación. Columnas acumuladas, cada columna representa a los dos perfiles en que fue dividido el suelo.

En la figura n° 36, se observa la gráfica en la cual se representa el % de ingrediente activo de ambos herbicidas que queda en el conjunto de la columna (suelo + agua) a lo largo del tiempo que dura la experiencia. Lo primero que llama la atención es

la rápida disipación de ambos herbicidas, en tan solo 8 días, únicamente el 10% con respecto al total aplicado, queda en la columna, bien sea adsorbido al suelo o disuelto en el agua. Aún desapareciendo tan rápido al principio de la experiencia, la disipación posterior es lenta. Por otra parte, parece ser que el herbicida tiobencarb es más persistente que el molinato debido sobre todo a su coeficiente de adsorción al suelo.

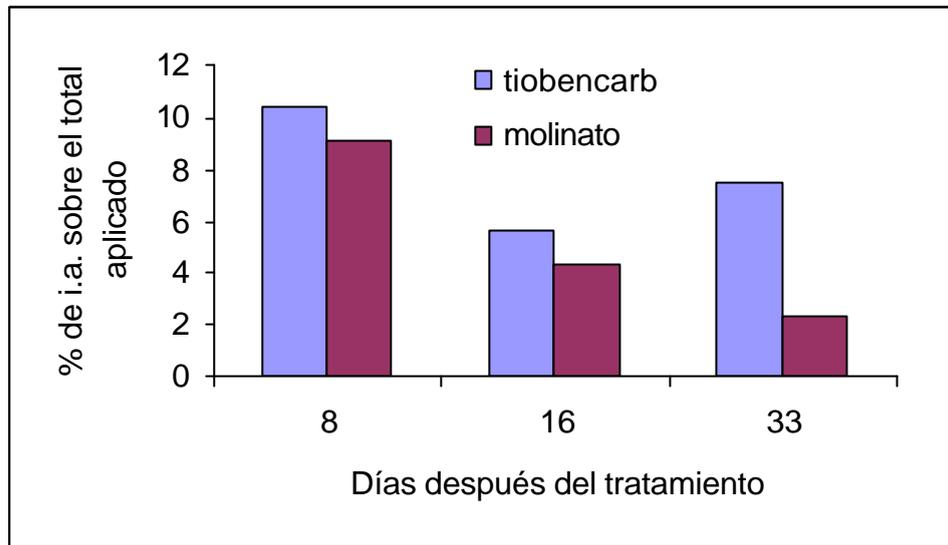


Figura n° 36.. Residuo total de los herbicidas molinato y tiobencarb en la columna (suelo y agua)

5.4.- Simulación de suelo no inundado.

Las 6 columnas de suelo inalterado que se van a usar en esta experiencia fueron previamente acondicionadas, saturándose con agua. Luego se le acopló a su base un embudo para recoger los lixiviados ya que estas columnas se regaban periódicamente para simular lluvias y así poder determinar su comportamiento en estas condiciones.

5.4.1.-Aplicación.

Se aplicó el herbicida comercial Saturn-S (molinato 4,5% + tiobencarb 4,5%) a la dosis de 110 Kg/ha, disueltos en 50 ml de agua. A partir de entonces se dieron una serie de riegos cada 2 días aproximadamente con 150 ml de agua equivalentes a 19 mm de agua.

5.4.2.-Muestreos.

Cada vez que se dio un riego, se recogieron lixiviados en un recipiente de cristal colocado debajo del embudo. La muestra era inmediatamente congelada para su posterior análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

A parte, se hicieron 3 muestreos de suelos, de manera que como en el caso anterior cada pareja de columnas era muestreada por separado.

En la tabla n° 29, se muestran los días de muestreo tanto de suelo como de agua en las 6 columnas del experimento. Hay que hacer notar que una vez cada pareja de columnas era inutilizada, debido al muestreo de suelo, ya no se regaba y por lo tanto no se recogían lixiviados de estas columnas, por lo que los resultados de los lixiviados son o media de las 6 columnas o de 4 de ellas o al final tan sólo de 2.

Muestreos de agua y suelo						
Días después del tratamiento	Columna n°1	Columna n°2	Columna n°3	Columna n°4	Columna n°5	Columna n°6
5		Agua	Agua	Agua	Agua	Agua
6	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua
8	Suelo	Suelo	Agua	Agua	Agua	Agua
9			Agua	Agua	Agua	Agua
13			Agua	Agua	Agua	Agua
15			Agua	Agua	Agua	Agua
16			Suelo	Suelo	Agua	Agua
19					Agua	Agua
22					Agua	Agua
26					Agua	Agua
28					Agua	Agua
30					Agua	Agua
33					Suelo	Suelo

Tabla n° 29. Muestreos de agua y suelo en las columnas de suelo inalterado simulando suelo no inundado.

Así, las columnas 1 y 2, tan solo fueron recogidos dos veces sus lixiviados ya que 8 días después del tratamiento, se hizo un muestreo del suelo. En las columnas 3 y 4 se recogieron lixiviados 6 veces y 12 veces en las columnas 5 y 6, ya que los muestreos de suelo se realizaron 16 y 33 días después del tratamiento respectivamente.

5.4.3.-Análisis.

Los análisis tanto de las aguas como del suelo para detectar y cuantificar los posibles residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb se realizaron tal y como se describe en el apartado 1.4. del capítulo nº 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

5.3.4.- Aparatos.

La descripción de los aparatos que se usaron para la determinación y cuantificación de los herbicidas molinato y tiobencarb está reflejada en el apartado 1.1. y 1.2. del capítulo 1 titulado: “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

5.3.5.-Resultados.

En la figura nº 37, se muestran las gráficas en las cuales están representadas las concentraciones de los lixiviados de molinato y tiobencarb frente a la acumulación de agua aplicada en la superficie de la columna. Como se puede observar, el herbicida molinato lixivía en mayor cantidad que el tiobencarb, desapareciendo los residuos de este último en los lixiviados aproximadamente cuando se habían aplicado 100 mm de agua a la columna. El molinato en cambio, tarda más en desaparecer de los lixiviados. Lo primero que podría pensarse es que al no existir tiobencarb en los lixiviados quisiera decir que ya no quedan residuos en la columna, que han sido totalmente lixiviados, pero lo que realmente ocurre es que están fuertemente adsorbidos a los coloides del suelo. Ambos herbicidas se adsorben fuertemente al suelo, haciéndolo con mayor fuerza el tiobencarb como se verá en el análisis de los residuos en los suelos.

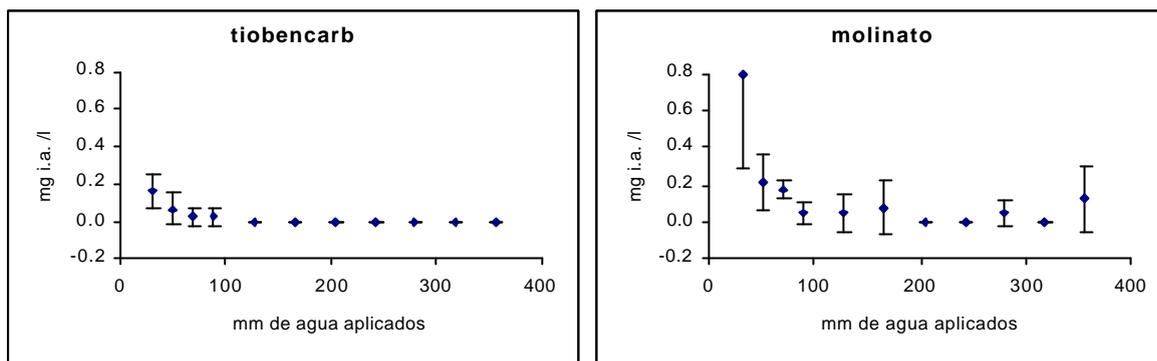


Figura n° 37. Lixiviación de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado.

En la figura n° 38, se pueden apreciar los residuos de los herbicidas estudiados en el suelo. Llama la atención, el que existan aun residuos del herbicida tiobencarb en el segundo muestreo hecho 16 días después del tratamiento, ya que se según veíamos en la figura n° 37, cuando se le habían aplicado un volumen de aproximadamente 125 mm de agua (correspondientes a 13 días después del tratamiento) ya no se detectaba el herbicida en las aguas lixiviadas y sin embargo, se puede ver en la figura n° 38 como si que existe herbicida adsorbido al suelo, incluso siguen habiendo residuos 33 días después del tratamiento, lo que nos indica que prima la degradación como vía de disipación antes que la desorción de los coloides del suelo y posterior lixiviación. En cuanto al herbicida molinato, parece ser que si que lixivía en mayor medida que el tiobencarb, no adsorbiéndose tanto como el anterior, aunque siguen apareciendo residuos de molinato, incluso al mes de haberse hecho el tratamiento. En el caso del molinato, parece ser que si que prima en la disipación el efecto de desorberse y lixiviar frente a la propia degradación de las moléculas del herbicida adsorbidas al suelo.

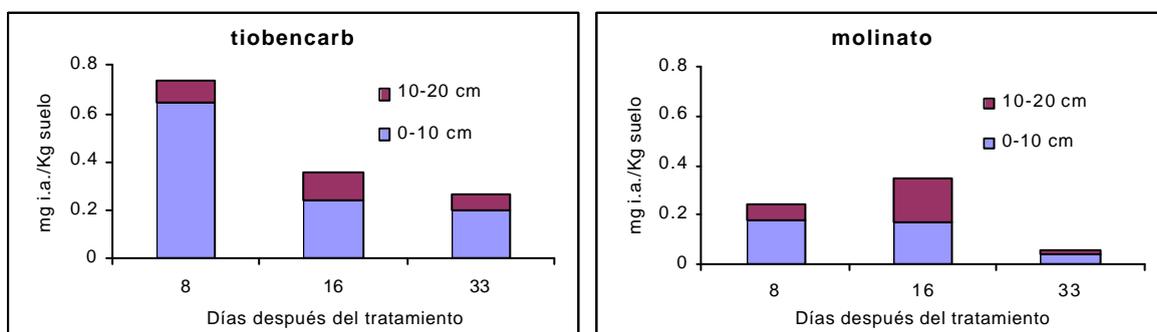


Figura n° 38. Residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb en columnas de suelo inalterado, simulando suelo no inundado. Columnas acumuladas, cada columna representa a los dos perfiles en que fue dividido el suelo.

A continuación, en la figura n° 39, se puede observar el porcentaje de residuos tanto de molinato como de tiobencarb que quedan en el conjunto suelo y agua lixiviada en tres fechas a lo largo de la experiencia. Se puede comprobar como la disipación ha sido muy rápida en la primera semana, quedando tan solo alrededor del 9% (media de ambos herbicidas) de la cantidad aplicada inicialmente. También se puede observar, que a partir de entonces la disipación es mucho más lenta y que el molinato se disipa más rápidamente que el tiobencarb.

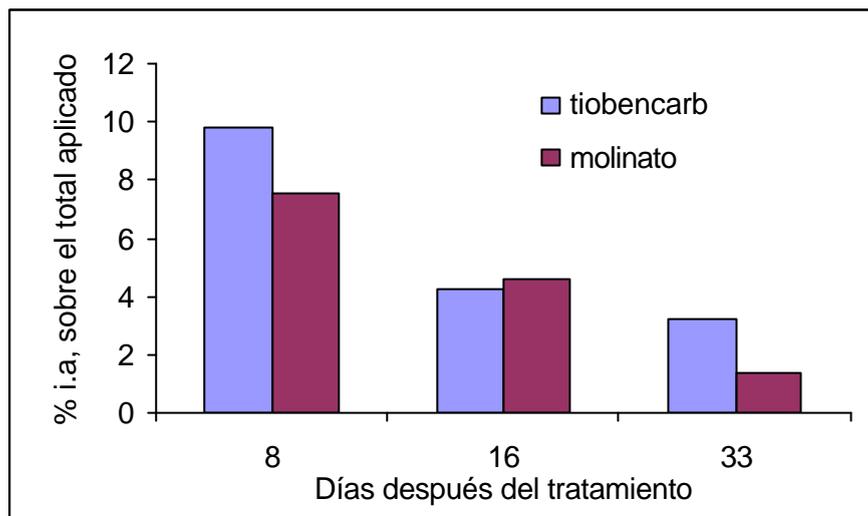


Figura n° 39. Residuo total de los herbicidas molinato y tiobencarb en la columna (suelo y agua).

5.5.- Conclusión.

Con el estudio realizado aplicando los herbicidas residuales del arroz, molinato y tiobencarb sobre columnas de suelo inalterado procedentes de un arrozal, se pueden sacar las siguientes conclusiones.

Ambos herbicidas, presentan una rápida disipación en la primera semana tras la aplicación, aunque después tardan mucho más en desaparecer completamente.

El herbicida tiobencarb se adsorbe más fuerte al suelo que el molinato, razón por la cual este último lixivía en mayor cantidad, alrededor de cinco veces más que el primero.

Como puede observarse en la figura n° 40 (combinación de las figuras n° 36 y n° 39) el comportamiento de ambos productos cuando son sometidos tanto a condiciones de inundación como cuando se dan riegos periódicos es muy similar. La disipación parece ser que no importa tanto si el suelo está inundado como si no lo está.

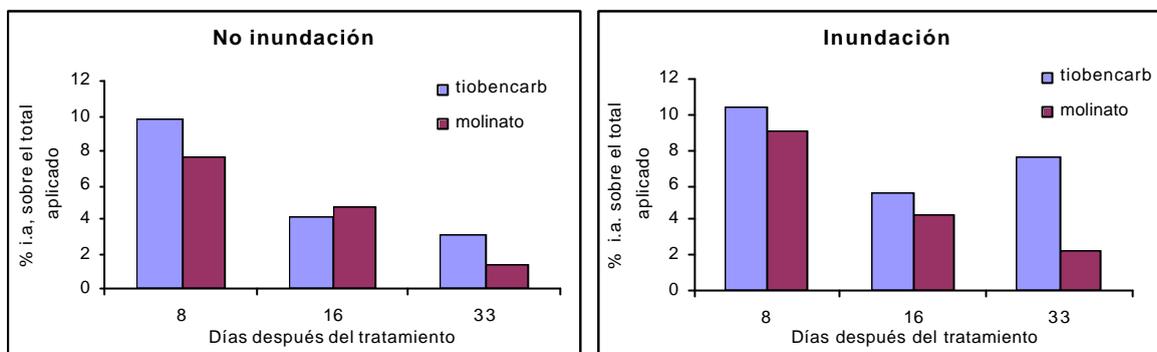


Figura n° 40. Comparación de los residuos de los herbicidas molinato y tiobencarb, según permanezca el suelo inundado o no.

Lo que en esta experiencia no se estudia es el seguimiento real del herbicida en la lámina de agua, es decir: ¿Cuanto tiempo tardan en disiparse los herbicidas molinato y tiobencarb del agua que inunda un arrozal?. En esta experiencia tan sólo se ha llegado a la conclusión de que 5 días después del tratamiento, existe una cantidad determinada de ambos fitosanitarios en el agua, puesto que en los muestreos sucesivos el agua de relleno esta libre de herbicidas. Será pues en la siguiente experiencia donde se tratará de ver la persistencia real de estos herbicidas en el agua de inundación.

Si estos herbicidas fueran persistentes en la lámina de agua, se podría decir que en condiciones de inundación, el arrozal (suelo + agua superficial) retiene más cantidad de residuos que si este fuese cultivado con riegos frecuentes y periódicos.

6.- DISIPACIÓN DE LOS HERBICIDAS MOLINATO Y TIOBENCARB. SIMULACIÓN DEL CULTIVO DEL ARROZ EN SUBPARCELAS DE 8 m².

6.1.- Introducción.

Los herbicidas molinato y tiobencarb, son dos herbicidas residuales usados para combatir las malas hierbas en el cultivo del arroz. Se pueden aplicar sobre la lámina de agua que encharca los campos de arroz, solos o en mezclas con otros herbicidas como son el mefenacet, bensulfuron y tiocarbacilo.

Son herbicidas volátiles (molinato: $5,6 \times 10^{-3}$ mm Hg a 25 °C y tiobencarb: $1,48 \times 10^{-6}$ mm Hg a 20 °C), por lo que se formulan recubiertos de sustancias inertes para evitar las pérdidas iniciales del producto por evaporación y se utilizan también incorporándolos mecánicamente después de la aplicación.

En esta experiencia, se tratará de comprobar en parcelas experimentales de 8 m² el comportamiento de los citados herbicidas, después de haberlos aplicado tanto sobre terreno inundado como en suelo sin inundar, es decir, simulando el cultivo del arroz inundado y el regado.

6.2.- Descripción de la parcela experimental.

Se trabajo sobre 24 subparcelas de 8 m² de las cuales la mitad se impermeabilizaron mediante una lámina de plástico enterrada a 40 cm de manera que al añadirle una lámina de agua, ésta se queda estancada en la subparcela, simulando así las condiciones de inundación de un arrozal. Las restantes subparcelas se dejaron en su estado normal para poder comprobar en ellas el comportamiento de los herbicidas en condiciones aeróbicas.

Para impermeabilizar una subparcela, se procedió a retirar con la ayuda de un tractor, los primeros 50 cm de suelo, posteriormente se extendió un plástico negro de

doble grosor en toda la superficie de la subparcela y se volvió a reponer el suelo retirado apelmazándolo para que recuperase su aspecto inicial.

Todas las subparcelas parcelas fueron sometidas al mismo tratamiento herbicida que fue el de la aplicación de 50 g del herbicida comercial Saturn-S (molinato 4,5% + tiobencarb 4,5% GR), correspondientes a una dosis en esa superficie de 60 Kg/ha.

Antes de la aplicación, todas las subparcelas fueron regadas, quedándose como era de esperar, todas las que tenían plástico impermeabilizante, inundadas. Posteriormente y como ya hemos dicho, se procedió a aplicar el herbicida sobre el suelo y luego se hizo una siembra de semillas de arroz previamente germinadas.

A lo largo de todo el experimento, en aquellas parcelas inundadas que perdían agua bien sea por evaporación o por pérdidas debidas a posibles infiltraciones a través de grietas en la lámina de plástico, se procedió a regar y a mantener siempre una misma altura de agua en la subparcela. A parte, se dieron una serie de riegos cada 2 ó 3 días a las subparcelas no inundadas.

Con todo ello se simula lo que sucede en el Parque Natural de la Albufera (PNA), donde el agricultor muchas veces y por motivos de no mantener el agua estancada, a partir de una pequeña pendiente cambian el agua de sus campos.

En la figura nº 41, puede verse un esquema de la parcela experimental, en la que se distinguen 4 filas de subparcelas 2 filas impermeabilizadas con un plástico negro y las otras dos filas sin plástico.

Asimismo, se puede ver en la misma figura, la red de canales de riego que permitían regar cada subparcela individualmente según sus necesidades.

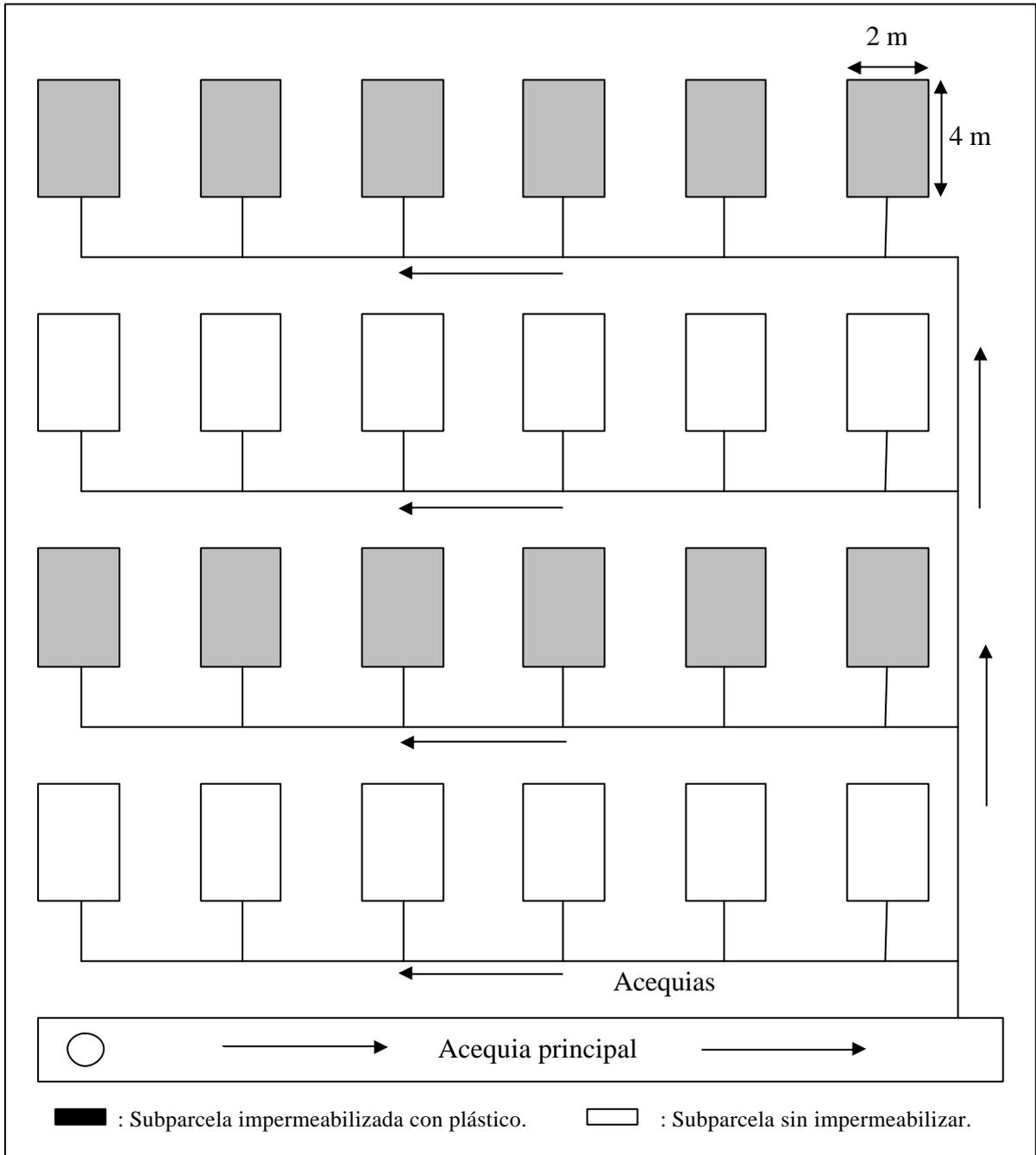


Figura n° 41. Vista general de la parcela experimental.

6.3. Muestreos.

A lo largo del tiempo que duró la experiencia, se hicieron 5 muestreos tanto de agua en las subparcelas inundadas, como de suelo en la totalidad de las subparcelas, distinguiendo en este último caso, 3 perfiles, 0-10, 10-20 y 20-30 cm de profundidad. Los muestreos se hicieron 1, 21, 49, 83 y 124 días después del tratamiento.

En los muestreos de agua, se cogieron de cada subparcela sometida a inundación dos botellas de 1 l, mientras que los muestreos de suelo consistieron en 6 muestras de cada subparcela y profundidad. Las muestras de suelo, fueron secadas al aire, tamizadas (2 mm) y congeladas hasta su análisis.

6.4. Análisis.

El procedimiento de extracción de los herbicidas del suelo y agua y posterior cuantificación de los residuos existentes, se describe en el apartado 1.4. del capítulo nº 1 titulado: ‘Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal’.

6.5.- Aparatos.

La descripción de los aparatos que se usaron para la determinación y cuantificación de los herbicidas molinato y tiobencarb está reflejada en el apartado 1.1. y 1.2. del capítulo 1 titulado: ‘Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal’.

6.6.- Resultados.

En la figura nº 42, se pueden observar los resultados de los muestreos de la lámina de agua realizados, evidentemente en las subparcelas inundadas.

Se puede apreciar que las concentraciones de ambos herbicidas en el agua presentan unos datos el día después de la aplicación de aproximadamente la mitad del día que se aplicó, es decir, se trato con 50 g de Saturn-S (2,25 g de tiobencarb + 2,25 g de molinato) en aproximadamente 800 l de agua, lo que daba una concentración inicial teórica de 2.800 ppb. Por lo tanto, lo primero que habría que preguntarse es ¿Cuáles han sido los caminos de disipación de ambos herbicidas en el agua?.

Además de la posible y más que probable volatilización de estos productos (con presiones de vapor altas, sobre todo en el caso del molinato) parte de los fitosanitarios

podrían haber pasado al suelo por difusión. Lo que si parece claro, es que estos herbicidas se disipan rápidamente en el agua, bien sea degradándose o pasando a otros sistemas como puedan ser la atmósfera (evaporación) o el suelo (difusión).

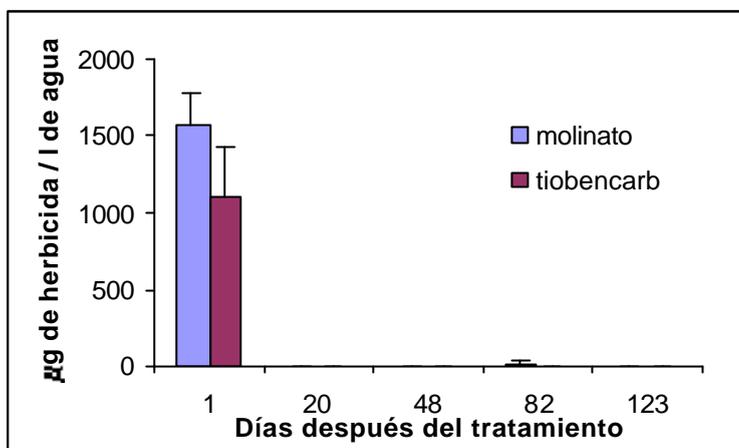


Figura n° 42. Disipación de los herbicidas molinato y tiobencarb en aguas estancadas.

Como ya hemos dicho anteriormente también se muestrearon suelos de estas subparcelas inundadas así como de las que se tuvieron en condiciones aeróbicas. A continuación y en las figuras n° 43 y n° 44 se muestran las cantidades de residuos de ambos herbicidas encontrados en los primeros 15 cm del suelo de los dos tipos de subparcelas.

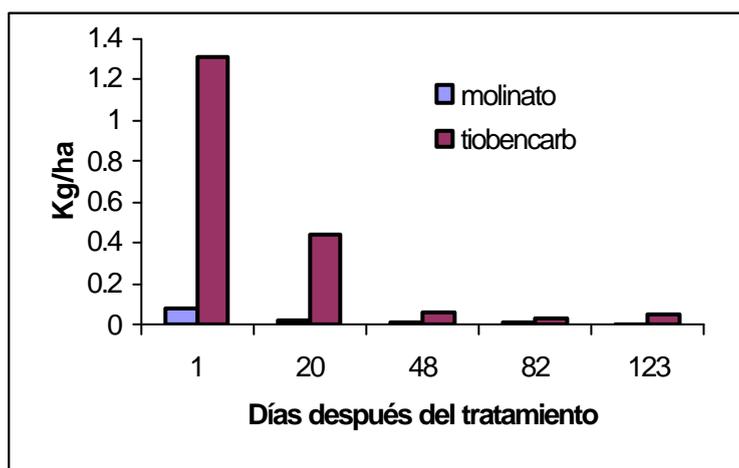


Figura n° 43. Residuos de los herbicidas residuales molinato y tiobencarb en suelo inundado.

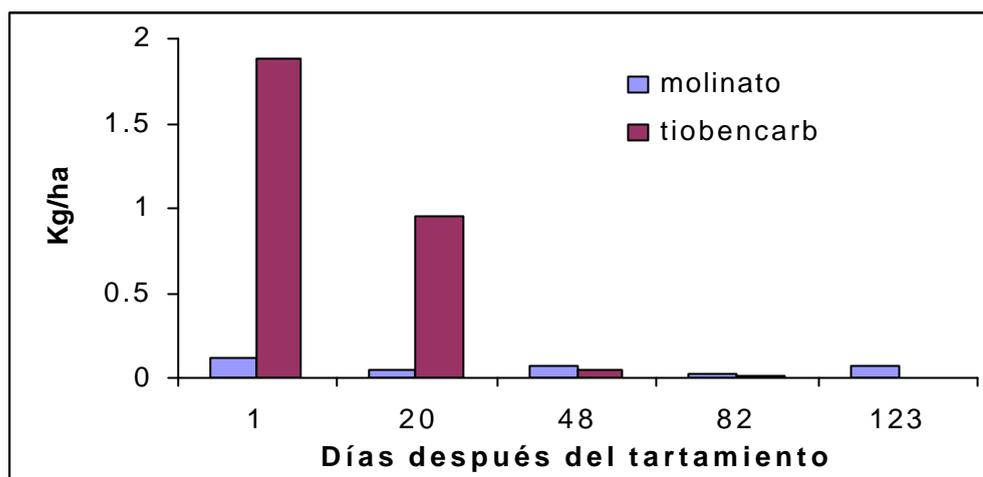


Figura n° 44. Residuos de los herbicidas residuales molinato y tiobencarb en suelo no inundado.

Se puede observar en la figura n° 43, como de la cantidad de herbicida aplicado 50 g de Saturn-S en 8 m² (3 Kg/ha de molinato y 3 Kg/ha de tiobencarb) al día siguiente del tratamiento, el tiobencarb se ha difundido hacia el suelo quedando aproximadamente la mitad de lo aplicado que junto con la otra mitad que habíamos mencionado que quedaba disuelta en la lámina de agua, nos hace sospechar que la disipación de este producto es hacia el suelo en vez de evaporarse a la atmósfera o degradarse inicialmente, mientras que en el caso del molinato, se observa que no existe casi residuos en el suelo lo que nos permite deducir que una de las vías más importantes de disipación de este producto es el paso hacia la atmósfera por volatilización. Se debe recordar que la presión de vapor del molinato es de $5,6 \times 10^{-3}$ mm de Hg mientras que la del tiobencarb es de $1,48 \times 10^{-6}$ mm de Hg.

En cuanto a las subparcelas en las que no se simuló la inundación, los resultados son comparables, es decir sucede una rápida degradación del molinato, mientras que el tiobencarb si que se encuentra en el suelo en cantidades cercanas a los 2/3 de la aplicada y de 1/3 de la aplicada, 1 y 20 días después del tratamiento respectivamente.

Ambos herbicidas, a los 48 días después del tratamiento, ya no presentan cantidades apreciables de residuos aunque hay que decir que estas cantidades mínimas, son muy persistentes, quedando cantidades del mismo orden 123 días después del tratamiento.

En cuanto a la distribución de los residuos en el perfil del suelo estudiado, se puede apreciar en la figura n° 45 la observada en las subparcelas en las que se simuló la inundación de un arrozal, comprobándose que existe una mayor tendencia a ser adsorbidos ambos herbicidas en los primeros 5 cm del suelo aunque el molinato parece que lixivias un poco más que el tiobencarb.

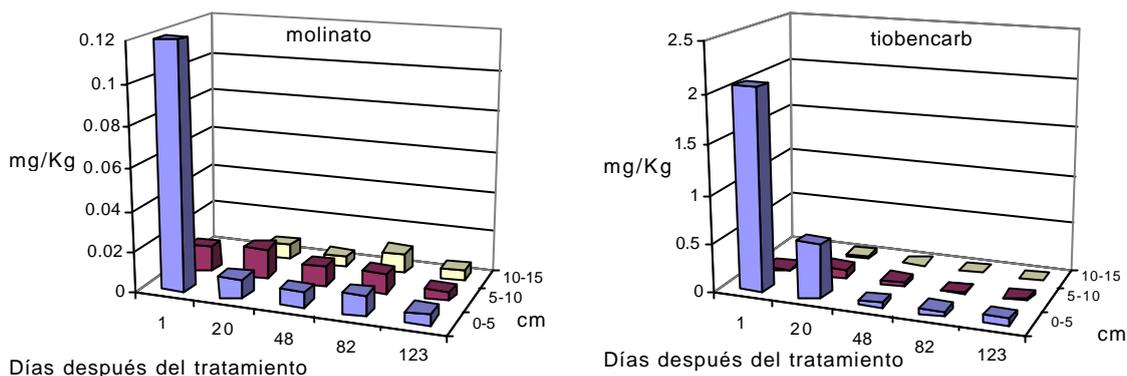


Figura n° 45. Distribución de los residuos de molinato y tiobencarb en el perfil del suelo estudiado de las subparcelas que simulan inundación.

En la figura n° 46, se aprecia la distribución de los residuos de ambos herbicidas en las subparcelas regadas. Se observa un efecto de arrastre de los residuos sobre todo del molinato, lo que puede hacernos deducir que este producto puede perderse por lixiviación en estas condiciones, aunque las cantidades lixivias parecen ser mínimas.

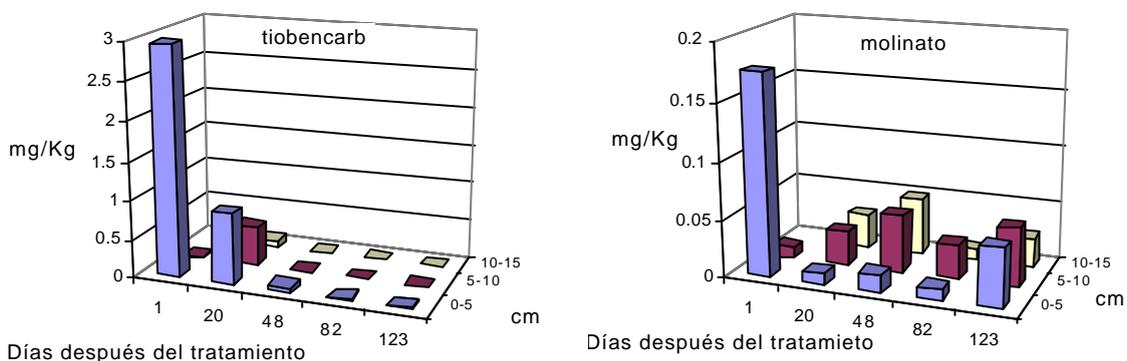


Figura n° 46. Distribución de los residuos de molinato y tiobencarb en el perfil del suelo estudiado de las subparcelas regadas.

6.7.- Conclusiones.

Se puede indicar que estos herbicidas se disipan rápidamente en el medio ambiente, en el plazo de un mes, aunque queda un cierto residuo mínimo, que no se disipa tan fácilmente, quedando adsorbido al suelo al menos 4 meses después de una aplicación.

El herbicida molinato, desaparece más fácilmente que el tiobencarb siendo la vía más importante de disipación del primero la volatilización. También parece tener una cierta tendencia a lixiviar, por lo menos más que el tiobencarb. Estos resultados, se pueden confirmar a tenor de los valores de K_{OC} calculados con el mismo tipo de suelo de la parcela experimental y que son de 233 cm³/g para el molinato y de 2.289 cm³/g para el tiobencarb, como se verá en el capítulo nº 8 titulado: “Adsorción de herbicidas residuales al suelo”.

En cuanto a la diferencia de comportamiento de ambos herbicidas según las condiciones de inundación o no del suelo, hay que decir que se degradan más fácilmente durante el primer mes tras una aplicación en condiciones de inundación y además concentran los residuos en los primeros centímetros del perfil del suelo, mientras que en condiciones aeróbicas tienden a lixiviar un poco más y les cuesta más degradarse, aunque al cabo de un periodo largo de tiempo (123 días), la cantidad de residuos encontrados es muy parecida en ambos casos.

En cuanto a la disipación de los dos fitosanitarios en la lámina de agua, cuestión que no había podido ser correctamente estudiada en el capítulo anterior referente al estudio de estos productos en columnas de suelo inalterado, se puede comprobar que en el segundo muestreo realizado (20 días después del tratamiento) ambos herbicidas han desaparecido del agua casi por completo bien sea principalmente por evaporación (molinato) o por difusión y posterior adsorción al suelo (tiobencarb).

De esto último se concluye que manteniendo estancada el agua durante al menos tres semanas, no existiría ningún problema de contaminación de campos adyacentes o de parajes naturales debido al arrastre de la lámina de agua superficial que inunda los arrozales.

7.- INCUBACIONES DE SUELO CON HERBICIDAS RESIDUALES DE LOS CÍTRICOS Y DEL ARROZ.

7.1.- Introducción.

Hasta ahora, se ha estudiado el comportamiento de varios herbicidas residuales de los cítricos (triazinas, terbacil, bromacil y diuron) y del arroz (molinato y tiobencarb) en aguas y suelos en experimentos de campo y columnas de suelo.

A continuación, se va a estudiar la degradación de varios de los herbicidas anteriormente citados (terbacil, terbutilazina, molinato y tiobencarb) en suelos, pero en experimentos realizados en laboratorio. Se hará hincapié en la degradación de estos herbicidas debido a los efectos de la temperatura y de la humedad del suelo y se calculará la vida media de estos fitosanitarios, en suelos concretos, incubados a diferentes temperaturas y humedades.

Además se intentará cuantificar los efectos que la humedad y la temperatura tienen sobre la degradación de estos herbicidas, es decir, se calcularán los coeficientes E_a (energía de activación de Arrhenius) que nos determinará el efecto de la temperatura en la degradación y A y B, que nos determinarán el efecto de la humedad en la degradación. El cálculo de dichos coeficientes ya ha sido ampliamente aplicado a la degradación de muchos plaguicidas en el suelo (WALKER, A., 1978; WALKER, A. & ZIMDAHL, R. L., 1981; WALKER, A., et al., 1992; OBRADOR, A. y col., 1993; ROCHA, F. & WALKER, A., 1994; MARTINEZ, L. y col., 1994).

7.2.- Concepto de vida media.

Se asume, que la degradación de los herbicidas que vamos a estudiar, siguen cinéticas de primer orden, es decir, que la velocidad de desaparición del herbicida es proporcional a la concentración del mismo elevada a un exponente.

$$dc / dt = - k.c^n \quad (1)$$

Donde “c” es la concentración del herbicida, “k” es la constante de degradación, “t” es el tiempo y “n” es el orden de la reacción. Al asumir que la degradación de un herbicida en el suelo es una reacción de primer orden, el valor de “n” es la unidad y por lo tanto:

$$dc / dt = - k.c \quad (2)$$

Integrando la ecuación anterior, obtendremos:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (3)$$

Donde, “C” (mg/Kg) es la concentración del herbicida a tiempo “t” (días), “C₀” (mg/Kg) es la concentración inicial y “k” (días⁻¹) es la constante de degradación.

Operando en la ecuación (3) se puede obtener la siguiente expresión:

$$\ln C - \ln C_0 = -k.t \Rightarrow \ln C = \ln C_0 - k.t \quad (4)$$

Ecuación lineal del tipo $y = ax + b$ en la cual la pendiente de la recta es la constante de degradación. Una vez sabemos la constante de degradación “k”, podremos calcular la vida media.

Se entiende por vida media ($t_{1/2}$) de un herbicida el tiempo (normalmente expresado en días) que transcurre hasta que la concentración del mismo se reduce a la mitad de la inicial, es decir $C_0/2$.

Particularizando la ecuación (4) para el tiempo igual a $t_{1/2}$ (vida media), obtendremos la siguiente expresión:

$$\ln \frac{C_0}{2} = \ln C - k \cdot t_{1/2} \Rightarrow \ln C_0 - \ln 2 = \ln C - k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

Representando gráficamente el logaritmo neperiano de la concentración del herbicida frente al tiempo, obtendremos la recta (4) cuya pendiente será la constante de degradación “k”, que sustituida en (5) nos dará la vida media del herbicida.

7.3.- Efecto de la temperatura.

La temperatura actúa de manera que un aumento de la misma acelera las reacciones, es decir aumentan los procesos degradativos de cualquier fitosanitario. Esta dependencia de la temperatura que existe en la degradación de los herbicidas está descrita por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Donde “k” es la constante de degradación del herbicida, “E_a” es la energía de activación (Kcal/mol), “R” es la constante universal de los gases (1,987 cal/mol °K), “T” es la temperatura absoluta (°K) y “A” es una constante.

Con las ecuaciones (5) y (6), se puede calcular el efecto de la temperatura en la vida media del herbicida, quedando:

$$\frac{\ln 2}{t_{1/2}} = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \frac{0,693}{t_{1/2}} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Operando en ambos lados de la ecuación (7), obtendremos la siguiente expresión:

$$\ln 0,693 - \ln t_{1/2} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow -\ln t_{1/2} = \ln A - \ln 0,693 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Y agrupando las constantes nos quedaría la ecuación:

$$\ln t_{1/2} = C + \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Ecuación lineal del tipo $y = ax + b$, cuya pendiente será igual al cociente entre la energía de activación “ E_a ” y la constante de los gases “ R ”.

Por lo tanto representando gráficamente el logaritmo neperiano de las vidas medias frente a la inversa de la temperatura multiplicada por 1.000 en grados Kelvin nos dará una recta de pendiente positiva de la que podremos averiguar la energía de activación “ E_a ”.

Cuanto mayor sea la energía de activación, mayor será la dependencia de la temperatura en la degradación de un herbicida.

7.4.- Efecto de la humedad.

A mayor humedad los procesos degradativos se aceleran. Walker en 1974, propuso una relación empírica para explicar la dependencia de la humedad en la vida media de un fitosanitario. Propuso la siguiente expresión:

$$t_{1/2} = A \cdot M^{-B} \quad (10)$$

Donde $t_{1/2}$ es la vida media del fitosanitario en cuestión, M es el contenido en humedad y A y B constantes.

Operando en la ecuación (10), tendremos la expresión:

$$\ln t_{1/2} = \ln A - B \cdot \ln M \quad (11)$$

Que representa la ecuación de una recta del tipo $y = -ax + b$, cuya pendiente (negativa) es el valor de la constante “ B ” y cuyo corte con el eje de ordenadas es “ $\ln A$ ”. Por lo tanto representando gráficamente el logaritmo neperiano de las vidas medias de

un fitosanitario frente al logaritmo neperiano de la humedad, se podrán calcular ambas constantes “A” y “B”.

Cuanto mayor sea el valor de “B”, mayor será la dependencia de la humedad en la degradación.

7.5.- Metodología.

Para la determinación de las constantes (E_a , A y B) que nos cuantifican la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación de un fitosanitario, procederemos de la siguiente manera:

En primer lugar se tomó suelo de la parcela experimental del I.V.I.A., cuyas características se muestran en la tabla nº 30.

Materia orgánica (%)	1,0
Arena (%)	63,4
Limo (%)	24,6
Arcilla (%)	12,0
Carbonato cálcico (%)	21,1
pH (1/2,5 suelo/agua)	7,8
Contenido de agua a saturación (%)	44
Capacidad de intercambio iónico (meq/100 g)	13
Capacidad de campo (%)	17,5
Densidad aparente (g/cm ³)	1,3
Conductividad hidráulica saturada (mm/día)	440

Tabla nº 30. Características del suelo de la parcela experimental.

El suelo, es secado al aire y tamizado (2 mm), teniendo un contenido en humedad después del secado de 2,7 %.

Se determina asimismo el contenido de humedad a capacidad de campo del suelo experimentado dándonos de 16,1 %.

Se cogieron 10 Kg del suelo y se pulverizaron 5 Kg con terbutilazina y los otros 5 Kg con terbacil con las cantidades y concentración final que se indica en la tabla n° 31.

	Herbicida aplicado (mg i.a.)	Concentración teórica final alcanzada
terbutilazina	77,8	15,5 mg/Kg
terbacil	68,6	13,7 mg/Kg

Tabla n° 32. Tratamiento del suelo.

Una vez tratado el suelo, se homogenizó bien y se dejó durante 24 horas para que llegara el herbicida al equilibrio.

El total del suelo se dividió en 24 porciones de 400 gr que se humectaron con diferentes cantidades de agua y se incubaron a diferentes temperaturas. Así, los diferentes tratamientos que se hicieron del suelo fueron los que se indican en la tabla n° 32.

	% humedad con respecto a la capacidad de campo	Humedad a	Humedad %	Temperatura (°C)
Tratamiento 90-30	90		14,5	30
Tratamiento 90-20	90		14,5	20
Tratamiento 90-10	90		14,5	10
Tratamiento 60-20	60		9,7	20
Tratamiento 40-20	40		6,4	20
Tratamiento 17-20	17		2,7	20

Tabla n° 32. Tratamientos efectuados.

La humectación del suelo se hizo de tal forma que el suelo quedaba homogéneamente humectado y las pérdidas de agua por evaporación dentro de los contenedores eran reemplazadas cada dos o tres días por diferencia de pesadas.

Se hicieron 6 tipos distintos de tratamientos con una repetición y al ser dos los herbicidas, resultan los 24 contenedores que se usaron.

Se hicieron los siguientes muestreos a lo largo del tiempo: un muestreo del suelo antes de ser dividido en porciones de 400 g y luego, a cada uno de los contenedores los días 0, 1, 3, 9, 17, 27, 41, 59, 79, 139 y 259 después del tratamiento.

Los muestreos se hicieron cogiendo 30 g de suelo de forma representativa y congelándolo (-32 °C) hasta el momento del análisis. El análisis del suelo se hizo como se indica en los apartados 1.1. y 1.2 del capítulo nº 1 titulado “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

Posteriormente se hizo la misma experiencia pero con los herbicidas residuales usados en los arrozales, molinato y tiobencarb. Las cantidades de herbicida aplicadas, concentraciones alcanzadas en el suelo, así como los diferentes tipos de tratamientos, que se hicieron del suelo se pueden apreciar en las tablas nº 33 y nº 34.

En este caso, se usó suelo también de la parcela experimental del I.V.I.A. La humedad a capacidad de campo es del 18,1 % y en este caso se pulverizaron ambos productos a la vez sobre 3,5 Kg de suelo a partir del producto comercial Saturn-S (molinato 4,5% + tiobencarb 4,5%).

	Herbicida aplicado (mg i.a.)	Concentración teórica final alcanzada
molinato	28,1	8 mg/Kg
tiobencarb	28,1	8 mg/Kg

Tabla nº 33. Tratamiento del suelo.

	% humedad con respecto a capacidad de campo	Humedad %	Temperatura (°C)
Tratamiento 90-30	90	16,3	28
Tratamiento 90-20	90	16,3	22
Tratamiento 90-10	90	16,3	8
Tratamiento 60-20	60	10,9	22
Tratamiento 40-20	45	8,1	22
Tratamiento 17-20	7	1.3	22

Tabla n° 34. Tratamientos efectuados.

En este caso tan sólo tenemos 6 contenedores ya que no se realizaron repeticiones y los dos herbicidas se pulverizaron sobre el mismo suelo. Se realizaron los siguientes muestreos a lo largo del tiempo: 0, 2, 3, 7, 17, 27, 50, 76, 100, 125 y 149 días después del tratamiento. El análisis de las muestras se hizo tal como se indica en el apartado 1.4. del Capítulo n° 1, titulado “Metodología para la puesta a punto del análisis de plaguicidas en suelos, aguas y material vegetal”.

7.6.- Resultados.

A continuación, se presentan en la figura n° 47, las 6 gráficas correspondientes a los 6 tratamientos a los que fue sometido el suelo tratado con terbutilazina. Se representa la degradación del herbicida a lo largo del tiempo. Se puede comprobar como las condiciones de 30 °C de temperatura y 90 % de humedad del suelo con respecto a la capacidad de campo son las que inducen a una degradación más rápida del fitosanitario, siendo las más lentas aquellos tratamientos en los cuales la humedad del suelo era más baja.

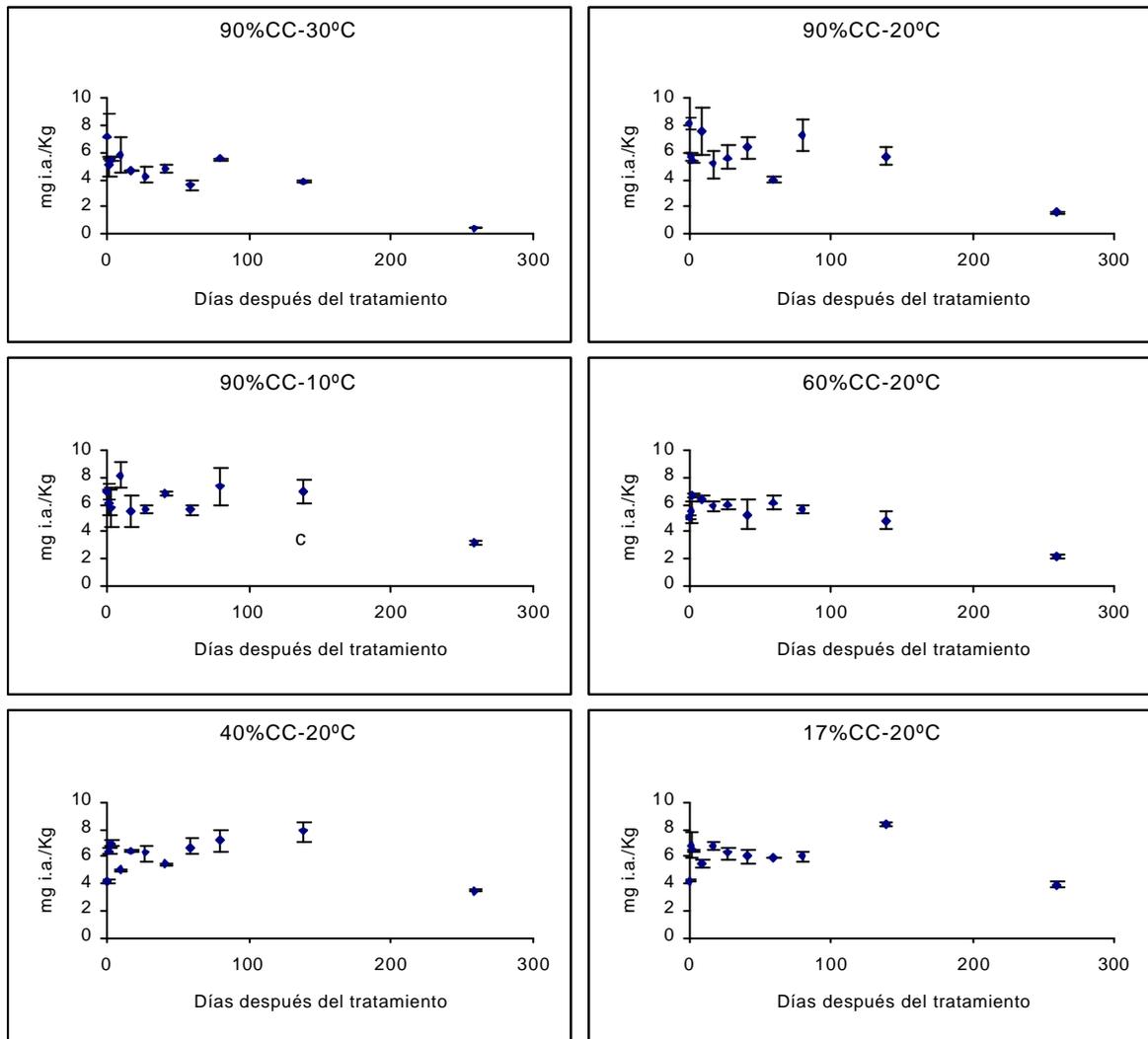


Figura n° 47. Degradación del herbicida terbutilazina a diferentes condiciones de humedad y temperatura.

En la figura n° 48, se pueden ver las líneas de tendencia de cada tratamiento junto con la ecuación de dicha recta. Como se ha dicho anteriormente, la pendiente de dichas rectas es la constante de degradación de la terbutilazina en cada condición de humedad y temperatura. Con la ecuación (5) se puede pues calcular la vida media de dicho producto para cada condición. Un resumen de las vidas medias de los cuatro herbicidas estudiados para cada condición de temperatura y humedad del suelo puede verse al final del capítulo en la tabla n° 36.

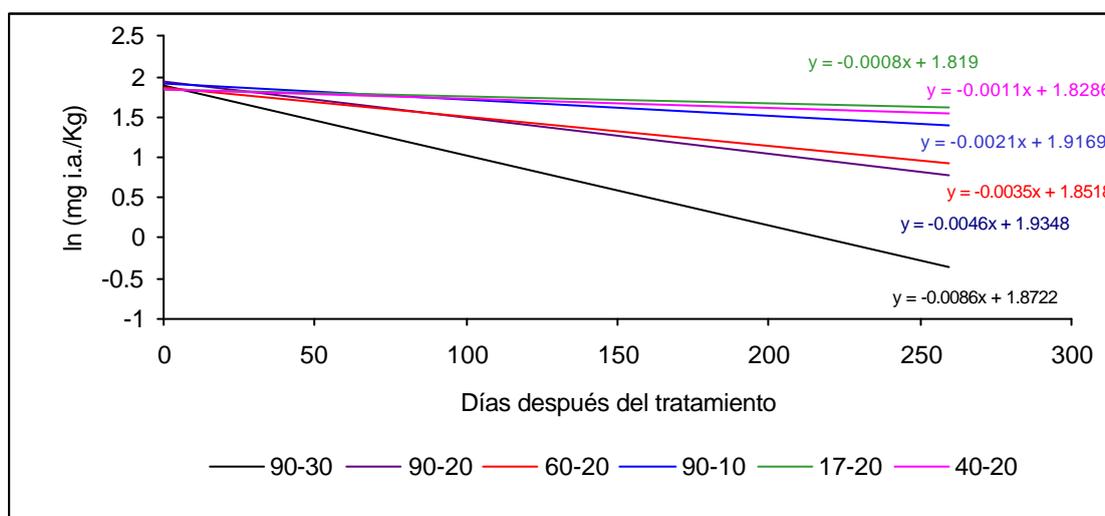


Figura n° 48. Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida terbutilazina

En la figura n° 49, se aprecian los 6 gráficos correspondientes a la degradación del herbicida terbacil en el suelo. En este caso se puede apreciar como no existe gran diferencia entre los tratamientos en cuanto a pauta de degradación. Hay que hacer notar que el tratamiento del suelo sometido a las condiciones de 22 °C y 17% no se degrada aparentemente en el periodo de tiempo estudiado, teniendo incluso su recta de regresión en la figura n° 50 pendiente positiva. Por lo tanto este tratamiento no ha sido considerado a la hora de estudiar los efectos de la temperatura la humedad del suelo en la degradación del terbacil.

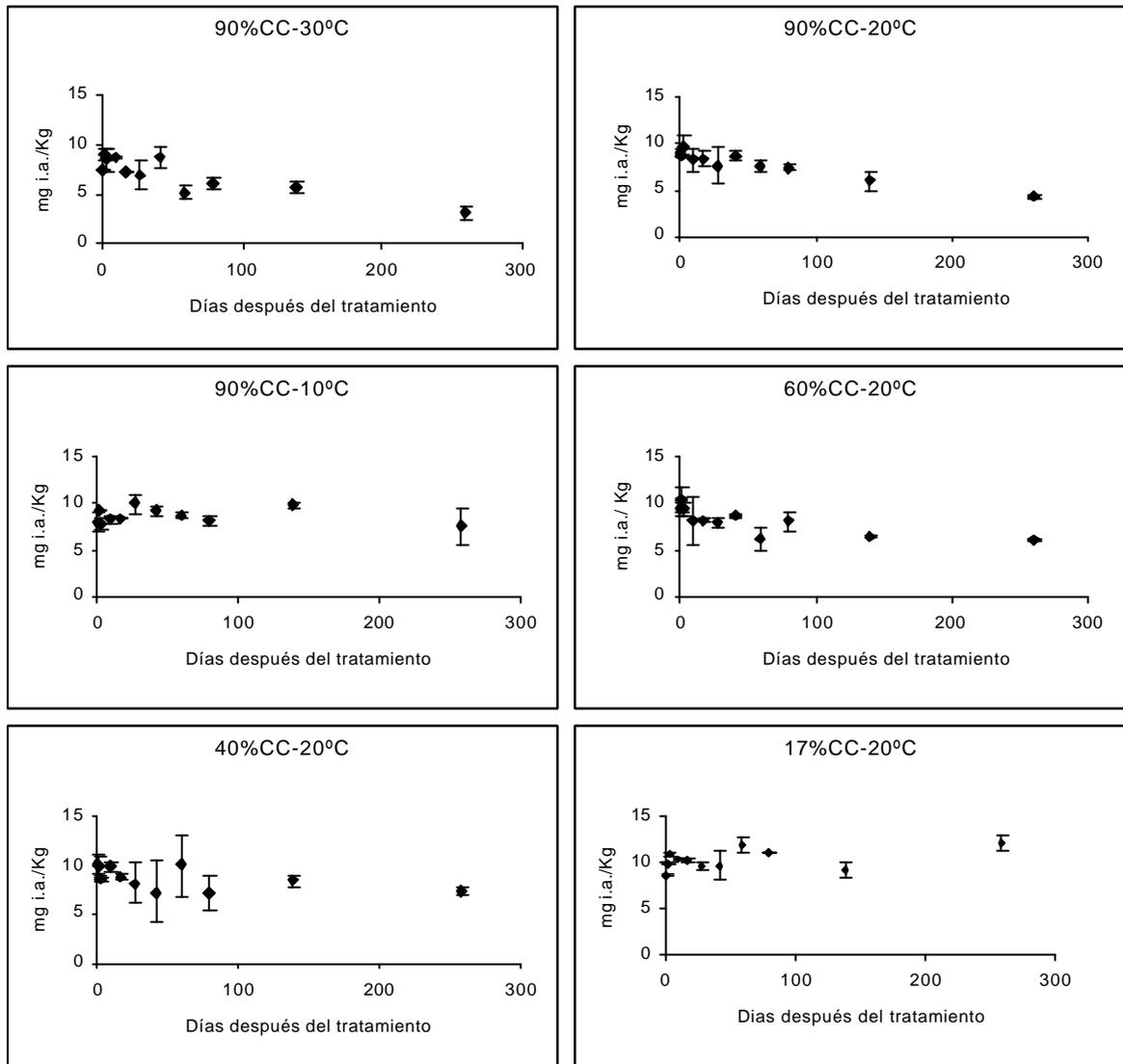


Figura n° 49. Degradación del herbicida terbacil bajo diferentes condiciones de humedad y temperatura.

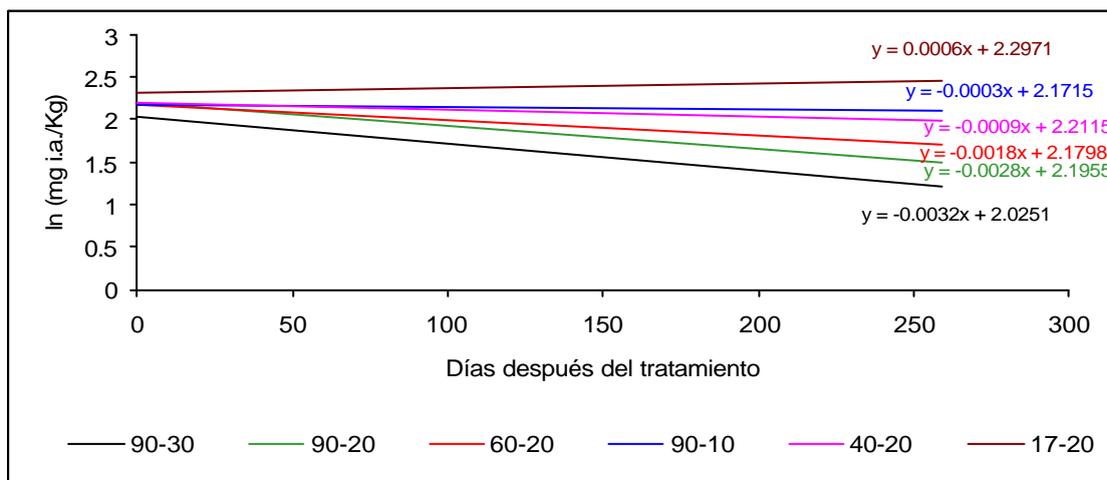


Figura n° 50. Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida terbacil.

En la figura n° 50, se han podido observar, las rectas de regresión correspondientes a los distintos tratamientos del suelo con el herbicida terbacil.

En la figura n° 51, se aprecian las 6 gráficas de degradación del tiobencarb. Como ocurrió en el caso del herbicida terbacil, el tratamiento del suelo a temperatura de 22 °C y 7% de humedad no presenta degradación significativa y por lo tanto no será utilizado en los cálculos del efecto de la temperatura y humedad en la degradación.

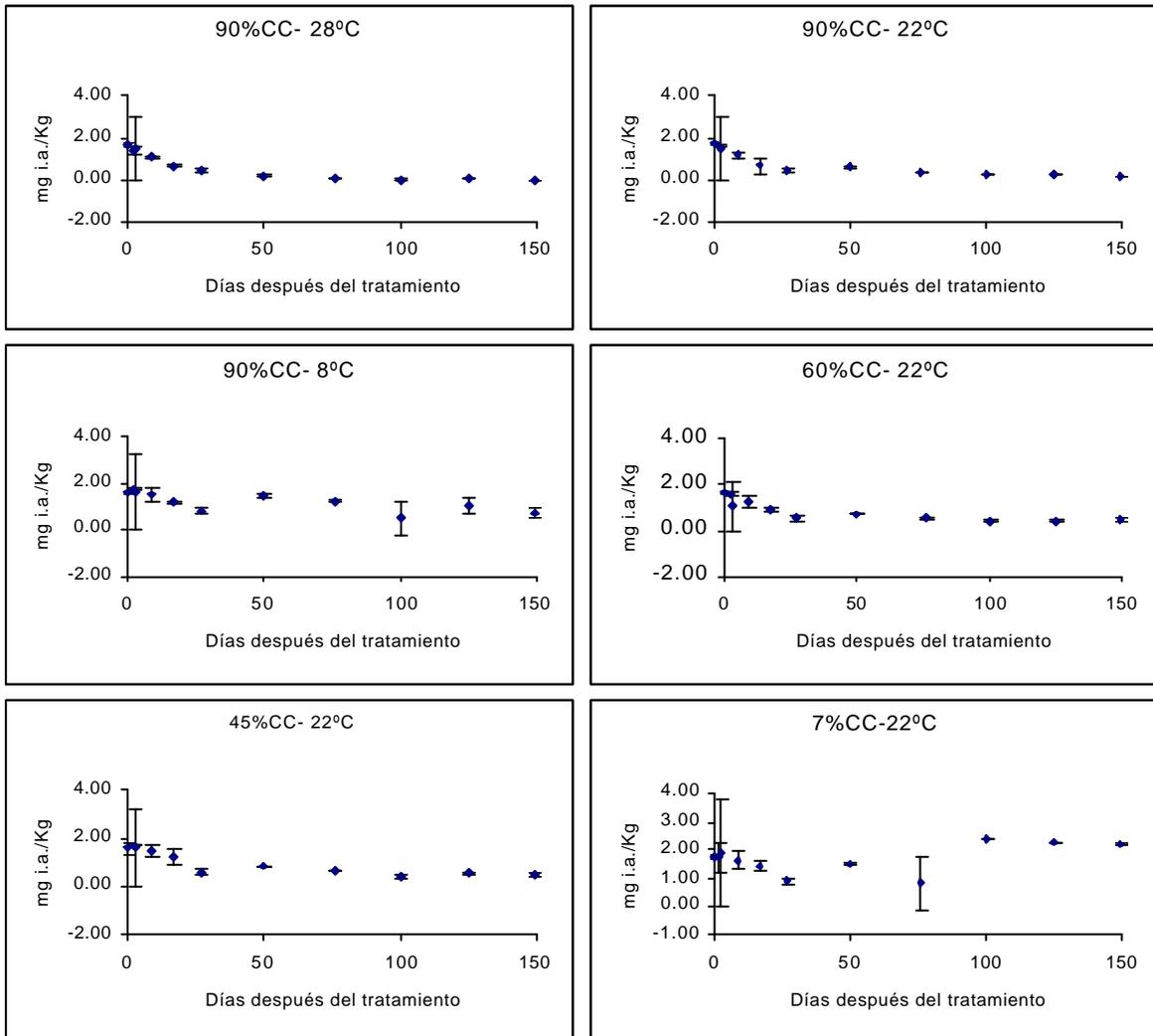


Figura n° 51. Degradación del herbicida tiobencarb bajo diferentes condiciones de humedad y temperatura.

En la figura n° 52, se puede observar el conjunto de las 6 rectas de regresión para el herbicida tiobencarb. Como siempre las pendientes de las rectas son las constantes de degradación de cada tratamiento con las cuales se puede calcular la vida media del fitosanitario.

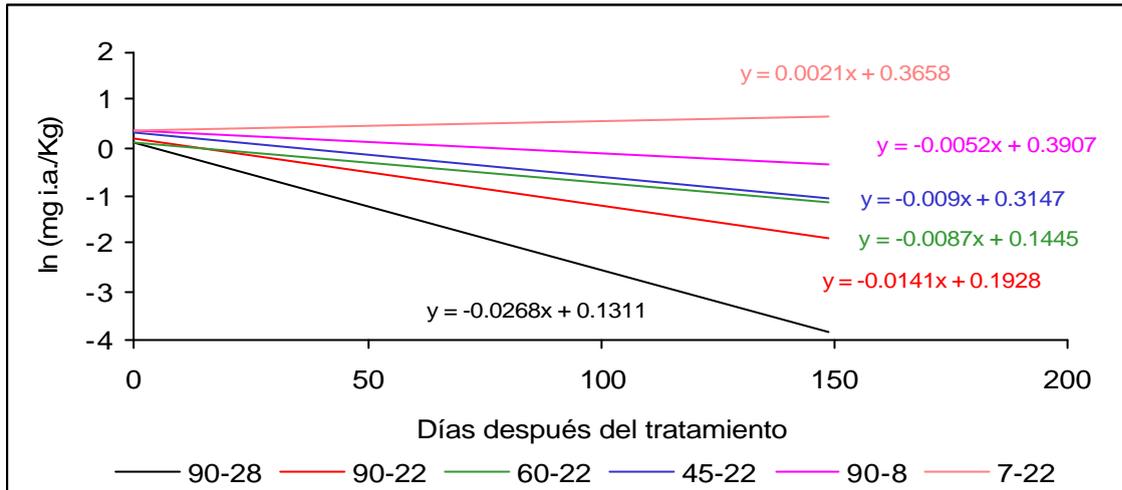


Figura n° 52. Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida tiobencarb.

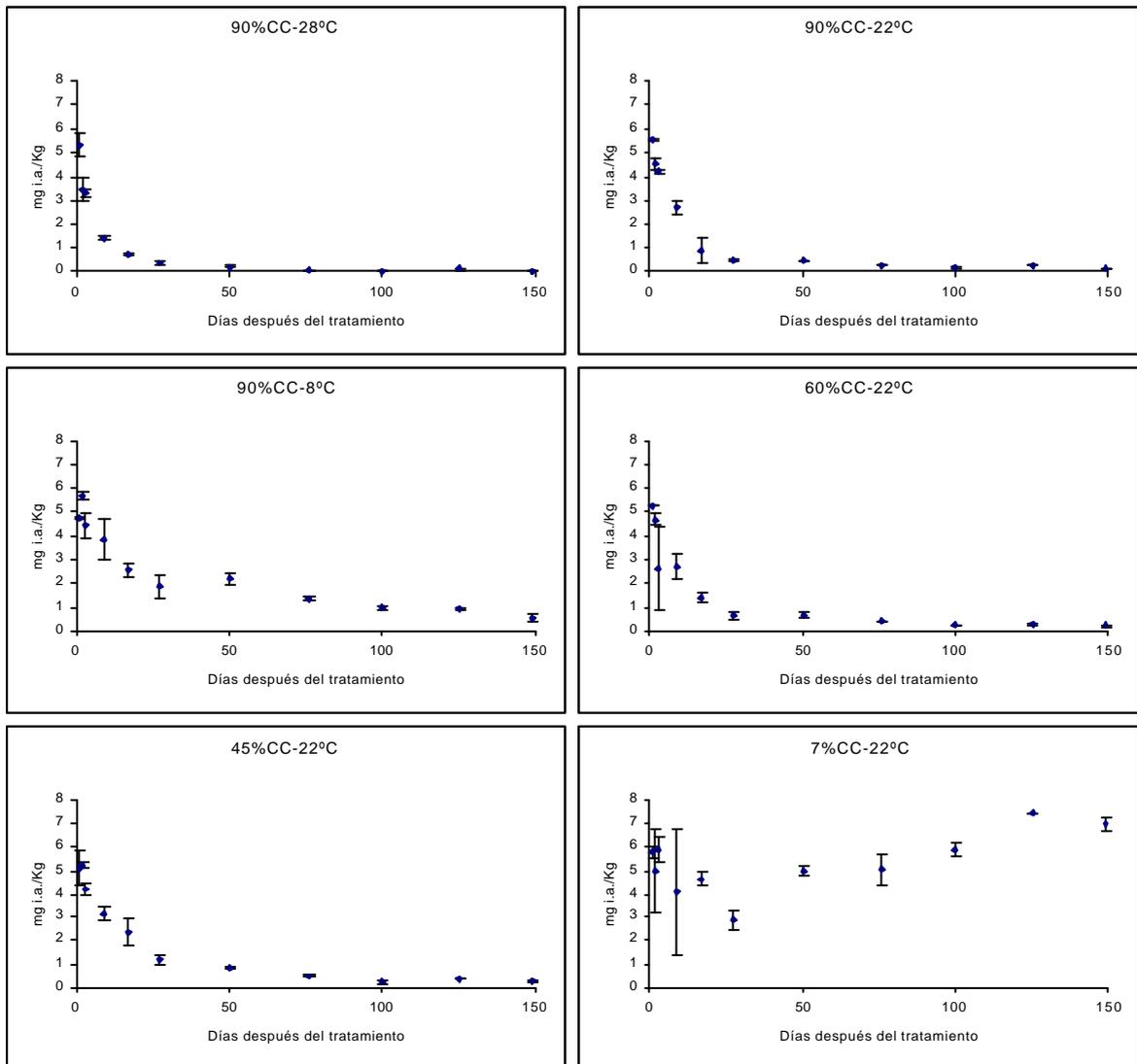


Figura n° 53. Degradación del herbicida molinato bajo diferentes condiciones de humedad y Temperatura

En las figuras n° 53 y n° 54, se pueden apreciar las gráficas de degradación del herbicida molinato bajo cada una de las condiciones de incubación.

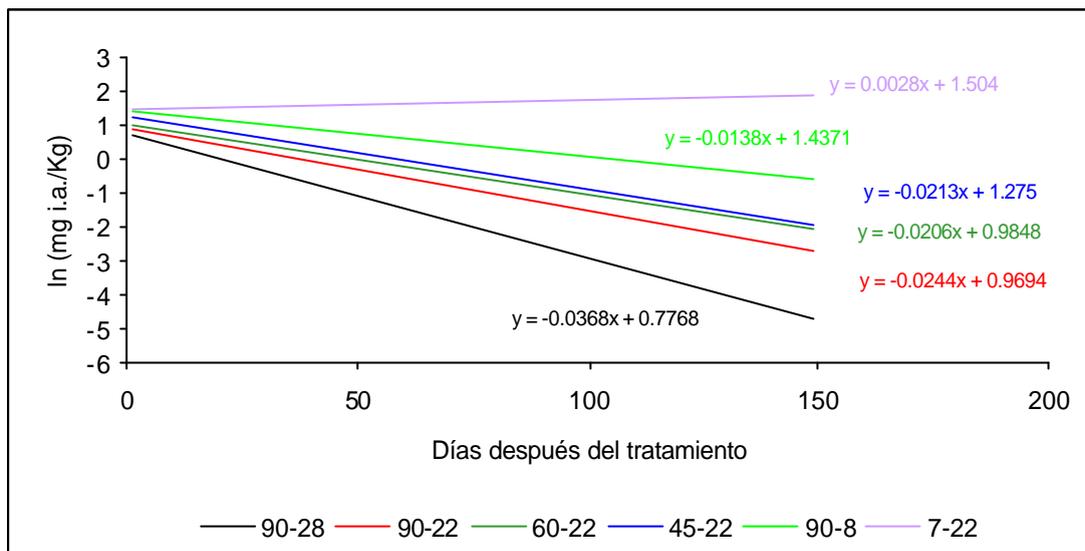


Figura n° 54. Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida molinato.

A continuación, en las tablas n° 35 y n° 36, se pueden ver las vidas medias correspondientes a cada herbicida y a cada una de sus condiciones de incubación.

Condiciones de incubación	Vida media (días)	
	terbutilazina	terbacil
90%CC-30°C	81	217
90%CC-20°C	151	248
90%CC-10°C	330	2310
60%CC-20°C	198	385
45%CC-20°C	630	770
17%CC-20°C	866	-

Tabla n° 35. Vida media de los herbicidas terbutilazina y terbacil a distintas condiciones de humedad y temperatura.

Condiciones de incubación	Vida media (días)	
	molinato	tiobencarb
90%CC-28°C	19	26
90%CC-22°C	28	49
90%CC-10°C	50	133
60%CC-22°C	34	80
40%CC-22°C	33	77

Tabla n° 36. Vida media de los herbicidas molinato y tiobencarb a distintas condiciones de humedad y temperatura.

Una vez calculada la vida media de cada uno de los tratamientos de los cuatro herbicidas estudiados, procederemos a cuantificar el efecto de la humedad y la temperatura en la degradación.

Efecto temperatura.

En la figura n° 55, se observan las cuatro rectas de regresión de los 4 herbicidas, obtenidas al enfrentar el logaritmo neperiano de las vidas medias de aquellos tratamientos que tienen igual humedad del suelo (90 % de la capacidad de campo) frente a la inversa de la temperatura en grados Kelvin. La pendiente de la ecuación de la recta obtenida es igual al cociente formado entre la energía de activación y la constante de los gases.

La energía de activación nos indicará la influencia de la temperatura en la degradación.

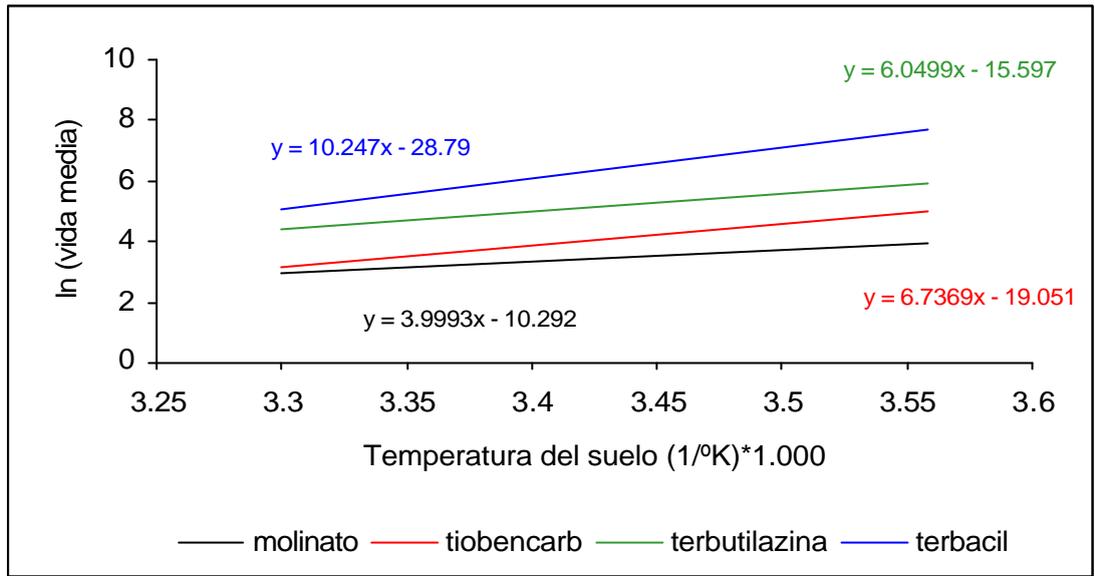


Figura n° 55. Cálculo de la energía de activación.

Efecto humedad

En la figura n° 56, se representan las ecuaciones de regresión de los 4 herbicidas, que nos permiten calcular las constantes “A” y “B” que nos permiten cuantificar el efecto de la humedad en la degradación de los fitosanitarios. Se representa el logaritmo neperiano de la vida media de los herbicidas frente al logaritmo neperiano de la humedad de cada uno de los tratamientos a los que fue sometido el suelo. Las rectas representadas son del tipo $y = -ax + b$, siendo la pendiente de la recta (“a”) igual a la constante “B” y el corte con el eje de ordenadas (“b”) será igual a “lnA”.

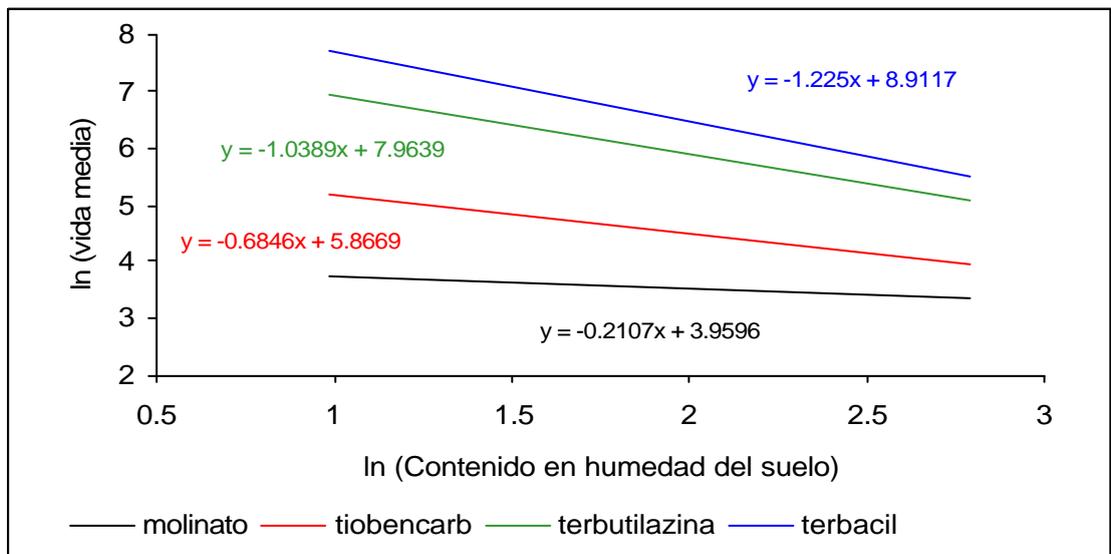


Figura n° 56. Cálculo de las constantes A y B.

En la tabla n° 37, se expone el resumen de las constantes “A”, “B” y “E_a”, halladas en esta experiencia para los cuatro herbicidas estudiados.

	E_a (Kcal/mol)	A	B
terbutilazina	12,021	2.875,3	-1,039
terbacil	20,361	7.418,3	-1,225
molinato	7,947	52,4	-0,211
tiobencarb	13,386	353,2	-0,685

Tabla n° 37. Resumen de las constantes de cuantificación del efecto de la humedad y temperatura en la degradación de los 4 herbicidas.

7.7.- Conclusiones.

Los cuatro herbicidas son bastante persistentes en el suelo sobre todo los usados en los cítricos (terbutilazina y terbacil). En este caso se puede comprobar viendo las vidas medias a diferentes condiciones de humedad y temperatura, que podrían quedar residuos de estos herbicidas para campañas sucesivas de los cítricos, cosa que no sería contraproducente si estos herbicidas no lixiviasen hacia capas inferiores con la posibilidad de contaminar acuíferos o fuesen arrastrados por aguas de lluvia o riego hacia campos adyacentes o simplemente que no supusieran un incremento significativo anual.

En el caso de los herbicidas molinato y tiobencarb las vidas medias halladas indican que este producto se degrada antes de que llegue la siguiente campaña, por lo tanto los peligros de contaminación por persistencia de residuos en el suelo o en las aguas parecen ser mínimos.

Como puede verse en la figura n° 57, los herbicidas terbutilazina y terbacil, presentan una diferencia significativa de su vida media según sean sus condiciones de incubación. Así, se ve claro como todos los herbicidas estudiados presentan vidas medias más altas cuanto la temperatura es más baja, siendo este efecto más acusado en

el terbacil. En cuanto a la humedad del suelo, se puede decir que cuanto mayor es, más bajas son las vidas medias de los herbicidas, siendo este efecto mucho más acusado en el terbacil y terbutilazina.

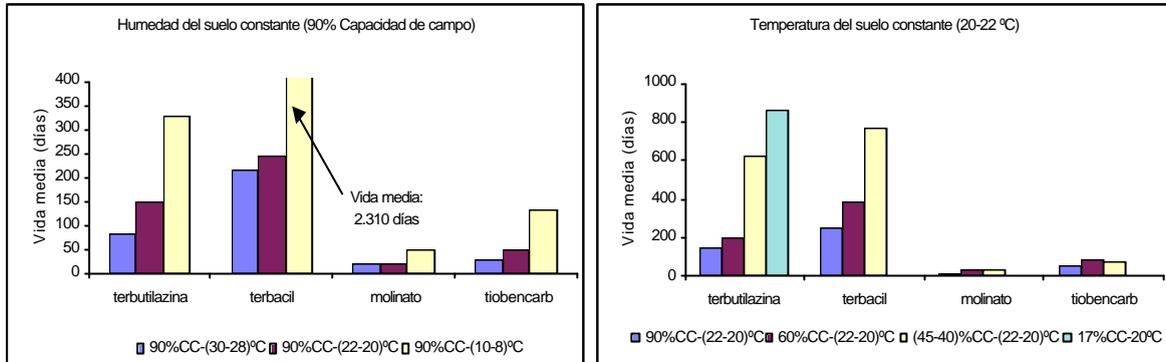


Figura nº 57, influencia de la temperatura y de la humedad del suelo en la vida media de los herbicidas estudiados.

En general se puede decir que el efecto humedad prima más sobre el efecto temperatura en la persistencia de los herbicidas estudiados, por el hecho de que 3 de los herbicidas estudiados, no presentaron degradación durante el tiempo que duró la experiencia cuando se incubaron a bajas humedades del suelo. El herbicida terbacil, al tener los valores de “E_a” y del coeficiente “B”, es el que tiene una degradación más dependiente de la humedad y de la temperatura que los demás herbicidas, como también se puede observar en la figura nº 57.

Los herbicidas del arroz, molinato y tiobencarb, no presentan diferencias significativas en degradación cuando se varía la humedad del suelo, exceptuando el caso de incubación al 7% de la capacidad de campo (poco probable en condiciones de cultivo del arrozal en la Comunidad Valenciana).

8.- ADSORCIÓN DE HERBICIDAS RESIDUALES AL SUELO.

8.1.- Introducción.

Los cuatro herbicidas que se están estudiando son como ya se ha indicado anteriormente, herbicidas residuales (remanentes o persistentes), es decir son productos que se aplican directamente al suelo. Es pues muy importante conocer el comportamiento de estos herbicidas en el suelo, es decir, será trascendental que podamos responder a preguntas como: ¿Se adsorben fuertemente a las partículas del suelo?, ¿en que momento llegan las moléculas del ingrediente activo al equilibrio entre el suelo y la solución del mismo?, ¿tiene el contenido en materia orgánica de un suelo influencia en la adsorción de los herbicidas al suelo?, etc...

En este capítulo, trataremos de cuantificar el grado de adsorción de los cuatro herbicidas residuales terbutilazina, terbacil, tiobencarb y molinato al suelo y para ello calcularemos sus coeficientes de adsorción (k_d) así como sus coeficientes de adsorción baremados por el contenido en materia orgánica del suelo (k_{OC}) que es considerada como el factor más influyente en la adsorción de compuestos orgánicos al suelo.

8.2.- Material y métodos.

En primer lugar se intentó averiguar el momento en el cual el herbicida que se aplica a un suelo llega al equilibrio entre las distintas fases del mismo, es decir el momento en el cual la concentración de herbicida adsorbido al suelo o disuelto en la solución del mismo permanece constante.

Esto se realiza para dar validez a los posteriores estudios de isothermas de adsorción en los cuales necesitaremos de un cierto periodo de tiempo de agitación del suelo junto con la solución herbicida, el cual ha de ser superior al tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio.

Para ello se realizó la siguiente experiencia:

Adsorción de herbicidas residuales al suelo.

- 1.- Se introdujeron 6 g de suelo tamizado (2 mm) y seco al aire en cada uno de 18 tubos de centrífuga.
- 2.- Se preparó una solución herbicida con agua destilada y CaCl_2 0,1M de la concentración 4 mg/l de ingrediente activo de cada uno de los herbicidas que se estudian.
- 3.- Se añadieron 15 ml de dicha solución a cada uno de los 18 tubos de ensayo preparados con los 6 g de suelo.
- 4.- Se pusieron a agitar en un agitador mecánico de modo que cada pareja de tubos tenía un determinado tiempo de agitación, tal como se indica en las tablas nºs 38, 39, 40 y 41, según sea el herbicida o el suelo sobre el que se estudió la degradación (suelo de la parcela experimental del I.V.I.A. o suelo de arrozal de la parcela del “Tancat de Malta”.

molinato y tiobencarb-suelo I.V.I.A.			
Número de tubo	Tiempo de agitación	Número de tubo	Tiempo de agitación
1 y 2	0 minutos	11 y 12	5 horas
3 y 4	5 minutos	13 y 14	8 horas
5 y 6	15 minutos	15 y 16	11 horas
7 y 8	30 minutos	17 y 18	24 horas
9 y 10	2 horas		

Tabla nº 38. Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A. con los herbicidas molinato y tiobencarb.

molinato y tiobencarb-suelo “Tancat de Malta”			
Número de tubo	Tiempo de agitación	Número de tubo	Tiempo de agitación
1 y 2	0 minutos	11 y 12	5 horas
3 y 4	5 minutos	13 y 14	8 horas
5 y 6	15 minutos	15 y 16	11 horas
7 y 8	30 minutos	17 y 18	24 horas
9 y 10	1 hora		

Tabla nº 39. Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del “Tancat de Malta” con los herbicidas molinato y tiobencarb.

terbutilazina-suelo I.V.I.A.

Tubo número	Tiempo de agitación	Tubo número	Tiempo de agitación
1 y 2	0 minutos	11 y 12	3 horas
3 y 4	5 minutos	13 y 14	6 horas y 30 minutos
5 y 6	15 minutos	15 y 16	11 horas y 30 minutos
7 y 8	30 minutos	17 y 18	24 horas
9 y 10	1 hora y 30 minutos		

Tabla n° 40. Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A. con el herbicida terbutilazina.

terbacil-suelo I.V.I.A.

Tubo número	Tiempo de agitación	Tubo número	Tiempo de agitación
1 y 2	0 minutos	8 y 10	1 hora y 30 minutos
3 y 4	5 minutos	11 y 12	5 horas
5 y 6	15 minutos	13 y 14	9 horas
7 y 8	30 minutos	15 y 16	24 horas

Tabla n° 41. Tiempos de agitación del suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A. con el herbicida terbacil.

- 5.- Una vez acabado el tiempo de agitación de cada pareja de tubos, fueron centrifugados a 10.000 r.p.m. durante 10 minutos a 20 °C.
- 6.- El sobrenadante se introdujo en un embudo de decantación y se analizó cada herbicida según su método específico de extracción de herbicidas del suelo. El resultado que se obtenga de analizar el sobrenadante será el del herbicida en la solución del suelo, siendo el herbicida adsorbido al suelo el que resulta de restar la concentración de la solución herbicida preparada del análisis del sobrenadante.

8.3.- Resultados del estudio de la cinética.

A continuación, en la figura n° 58, se presentan las cinéticas de adsorción de los herbicidas estudiados en los dos tipos de suelo, el del I.V.I.A. y el del Tancat de Malta.

Adsorción de herbicidas residuales al suelo.

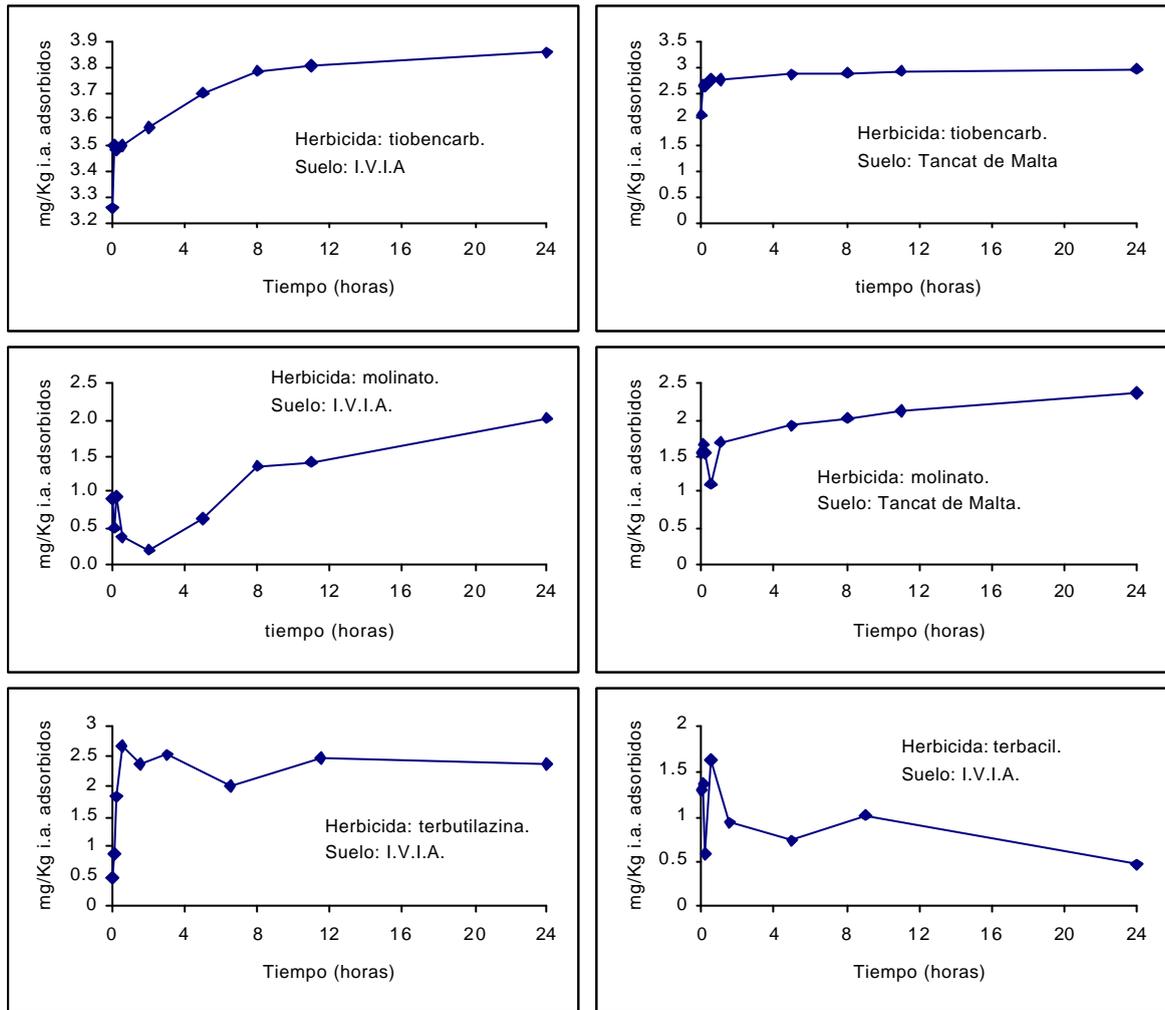


Figura n° 58. Cinética de adsorción de los herbicidas residuales terbutilazina, terbacil, molinato y tiobencarb en suelos de las parcelas experimentales del I.V.I.A. y del Tancat de Malta.

El herbicida tiobencarb, alcanza el equilibrio de forma distinta según este aplicado sobre un suelo o sobre el otro. Cuando fue aplicado en el suelo del I.V.I.A. alcanzó el equilibrio aproximadamente a las 10 horas mientras que cuando fue aplicado en el suelo del Tancat de Malta, se adsorbió enseguida al suelo, esto puede ser debido a la distinta capacidad de intercambio de ambos suelos (arcilloso con 3,63 % de m.o. en el del Tancat de Malta y franco con 1,23 % de m.o. en el del I.V.I.A.)

En el caso del herbicida molinato, parece que tarde más que el tiobencarb en alcanzar el equilibrio, pudiéndose constatar nuevamente el efecto del contenido en materia orgánica del suelo. El equilibrio se alcanza en el suelo del I.V.I.A. aproximadamente hacia las 20 horas después del tratamiento y en el caso del Tancat de

Malta se produce una inmediata adsorción seguida de una fase en la que la adsorción se incrementa ligeramente con lentitud

Tanto el herbicida terbutilazina como el terbacil se adsorben rápidamente al suelo, alcanzando el equilibrio entre las dos fases aproximadamente media hora después de haber tratado el suelo. Quizás el herbicida terbutilazina, se adsorba incluso más rápido que el herbicida terbacil.

En conclusión se podría decir que en todos los casos estudiados, el tiempo necesario que necesitan las moléculas de estos compuestos orgánicos para llegar al equilibrio entre las dos fases no supera las 24 horas, que será el tiempo que necesitaremos de agitación a la hora de construir las isotermas de adsorción.

8.4.- Isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción se hace siguiendo los pasos que se enumeran a continuación.

- 1.- Se pesan 6 g de suelo y se introducen en un tubo de centrifuga. En total usaremos 18 tubos.
- 2.- Se preparan soluciones herbicida de distintas concentraciones con CaCl_2 0,01 M.
- 3.- Se añade sobre el suelo introducido en los tubos de centrifuga, 15 ml de la solución herbicida preparada, de forma que a cada pareja de tubos le corresponda una concentración distinta del fitosanitario.
- 4.- Se ponen todos los tubos a agitar en un agitador rotatorio durante 24 horas. Tiempo suficiente para que el herbicida alcance el equilibrio.
- 5.- Se centrifugan los tubos a 10.000 r.p.m. durante 10 minutos y a 20°C de temperatura.
- 6.- El sobrenadante se introduce en un embudo de decantación y se analiza siguiendo el proceso habitual para cada herbicida. El resultado que se derive de este análisis será el correspondiente a la cantidad de herbicida disuelto en la disolución del suelo.

7.- También se analiza el suelo una vez hemos sacado de los tubos de centrífuga el sobrenadante como si fuera una extracción normal de un herbicida del suelo, es decir, siguiendo los procesos habituales de análisis de herbicidas de un suelo. El resultado que se deriva de este análisis se corresponde con la cantidad de herbicida adsorbido al suelo.

A continuación, en las tablas nº 42, nº 43 y nº 44. se puede ver las concentraciones de las distintas soluciones que se emplearon para añadir al suelo.

terbacil, molinato y tiobencarb en el suelo del I.V.I.A.			
Número de tubo	Concentración (mg/l)	Número de tubo	Concentración (mg/l)
1 y 2	8	9 y 10	0,5
3 y 4	4	11 y 12	0,25
5 y 6	2	13 y 14	0,125
7 y 8	1	15 y 16	0,0625

Tabla nº 42. Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción de los herbicidas terbacil, molinato y tiobencarb aplicados sobre suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A.

molinato y tiobencarb en el suelo del Tancat de Malta			
Tubo número	Concentración (mg/l)	Tubo número	Concentración (mg/l)
1 y 2	16	11 y 12	0,5
3 y 4	8	13 y 14	0,25
5 y 6	4	15 y 16	0,125
7 y 8	2	17 y 18	0,0625
9 y 10	1		

Tabla nº 43. Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción de los herbicidas molinato y tiobencarb aplicados sobre suelo procedente de la parcela experimental del Tancat de Malta.

terbutilazina en el suelo del I.V.I.A.			
Tubo número	Concentración (mg/l)	Tubo número	Concentración (mg/l)
1 y 2	6,25	11 y 12	1,562
3 y 4	5	13 y 14	1,25
5 y 6	4	15 y 16	0,625
7 y 8	3,125	17 y 18	0,312
9 y 10	2,5	19 y 20	0,156

Tabla n° 44. Concentración de la solución herbicida para cada pareja de tubos en el cálculo de la isoterma de adsorción del herbicida terbutilazina aplicado sobre suelo procedente de la parcela experimental del I.V.I.A.

A continuación, en la figura n° 59, se pueden ver representados en cada gráfica, las isotermas de adsorción de los herbicidas estudiados en los dos tipos de suelo. Se tomó una escala logarítmica, para así linealizar la ecuación de Freundlich, como se indica a continuación.

La ecuación de Freundlich relaciona la cantidad de herbicida adsorbido con la cantidad en solución en condiciones de equilibrio:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{n_f} \quad (1)$$

Siendo: C_s , la cantidad de herbicida adsorbido en el suelo.

C_e , la cantidad de herbicida en la solución en equilibrio con el suelo.

K_f y n_f , constantes.

K_f , es la cantidad de herbicida adsorbido cuando la concentración del herbicida en el equilibrio es la unidad y es una medida de la capacidad de adsorción. n_f , representa la pendiente de la recta que se obtiene al linealizar la isoterma, siendo una medida de la intensidad de adsorción.

Operando en la ecuación (1):

$$\text{LOG } C_s = \text{LOG } K_f + n_f \cdot \text{LOG } C_e \quad (2)$$

La ecuación (2) es la ecuación de Freundlich linealizada que esta representada para cada combinación herbicida-suelo en la figura nº 8.2 de las que podemos obtener las constantes de adsorción, K_f y de ellas la constante de adsorción según el contenido en materia orgánica de cada suelo, K_{OC} y que se muestran en la tabla nº 45.

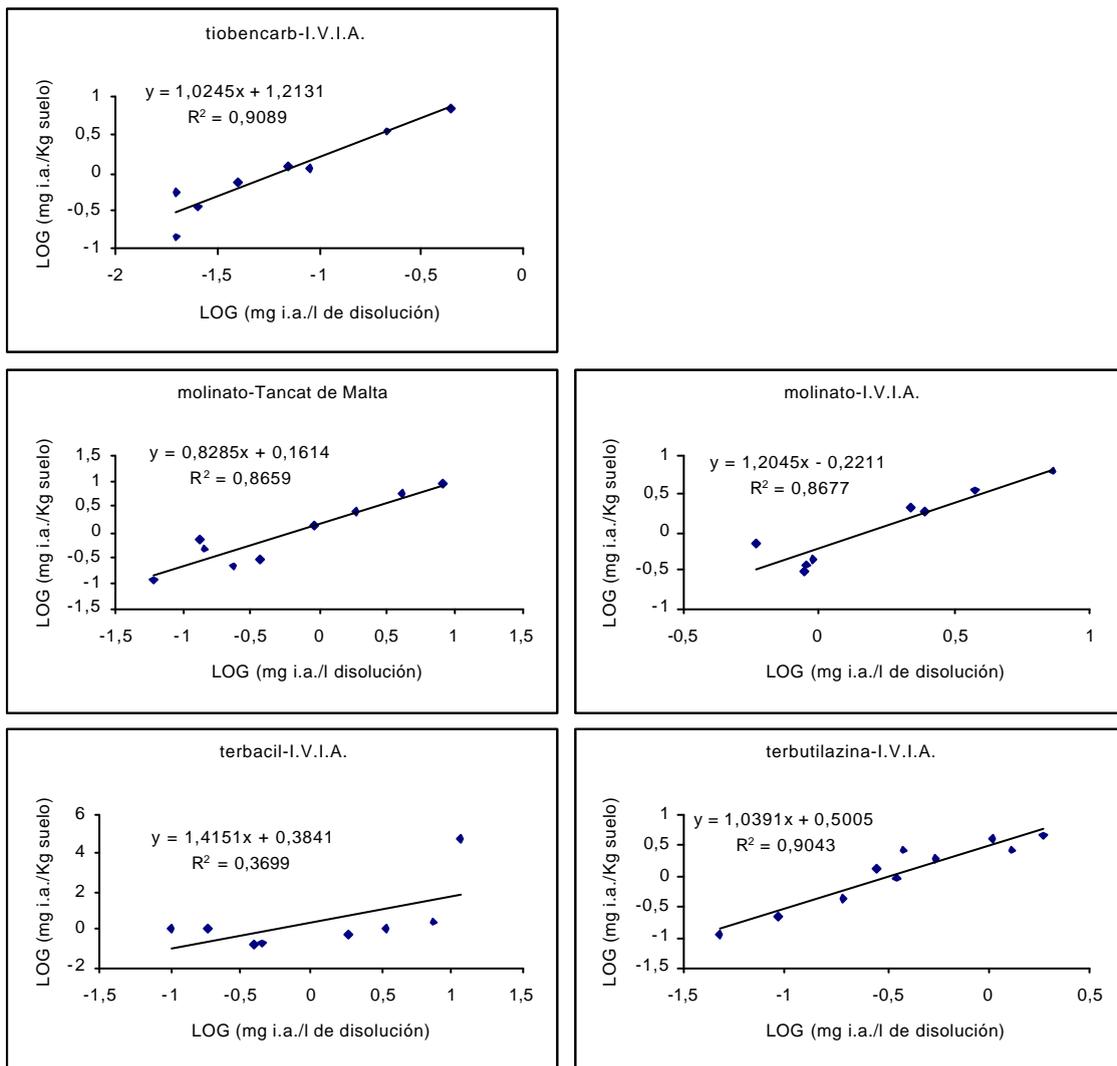


Figura nº 59. Isotermas de adsorción de los cuatro herbicidas estudiados en los suelos de las parcelas experimentales del I.V.I.A. y del Tancat de Malta.

No se obtuvieron datos fiables del grado de adsorción del herbicida tiobencarb en el suelo procedente del “Tancat de Malta”, por lo que no se muestra en la figura anterior su isoterma.

Herbicida	Suelo	Contenido en materia orgánica (%)	K_f	K_{oc} (cm³/g)
Molinato	I.V.I.A.	1,23	1,663	233
	Tancat de Malta	3,58	1,450	70
Tiobencarb	I.V.I.A.	1,23	16,334	2.289
	Tancat de Malta	3,58	-	-
Terbutilazin	I.V.I.A.	1,23	3,165	443
a				
Terbacil	I.V.I.A.	1,23	2,420	339

Tabla n° 45. Cálculo de la constante de adsorción de los herbicidas estudiados en dos tipos de suelos.

8.5.- Conclusiones.

Los cuatro herbicidas experimentados, presentan en general altas adsorciones al suelo.

Los herbicidas de los cítricos, terbutilazina y terbacil, se adsorben rápidamente, alcanzando el primero el equilibrio en el suelo aproximadamente a la media hora después de una aplicación. El herbicida terbacil, lo hace más tarde siendo además un equilibrio bastante inestable.

Los herbicidas del arroz, molinato y tiobencarb, tienen una forma distinta de alcanzar el equilibrio dependiendo del tipo de suelo. Así, ambos herbicidas alcanzan rápidamente el equilibrio en el suelo denominado “Tancat de Malta” (alto contenido en materia orgánica) mientras que en el suelo denominado I.V.I.A. (bajo contenido en materia orgánica) tarda en alcanzarse alrededor de 10 horas. En general es un equilibrio mucho más estable que el alcanzado por los herbicidas de los cítricos.

Adsorción de herbicidas residuales al suelo.

Hay que destacar el alto coeficiente de adsorción que tiene el herbicida tiobencarb en el suelo con bajo contenido en materia orgánica, así como el inexplicable bajo coeficiente de adsorción del herbicida molinato en el suelo “Tancat de Malta” que debería estar alrededor de 200, tanto por el valor del coeficiente de adsorción en el suelo del IVIA ($K_{OC} = 233$), como por el descrito en la literatura (GÓMEZ DE BARREDA, D. y col., 1998) como más frecuente ($K_{OC} = 190$).

MODELIZACIÓN. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE HERBICIDAS RESIDUALES EN EL MEDIO AMBIENTE.

9.1.- Introducción.

Una vez el fitosanitario ha sido aplicado al suelo, el agricultor de lo único que se preocupa, es de comprobar el efecto que sobre las malas hierbas ejercen estos compuestos. Sin embargo, muchas veces no es consciente de la posible acumulación de residuos tras años de aplicaciones continuadas y de su posible transporte hacia capas más profundas por acción de las lluvias o de los riegos aplicados.

A menudo, el movimiento del agua a través del suelo es lento, dando tiempo a que si los poros del suelo tienen una gran superficie, los contaminantes disueltos en el agua se adsorban al suelo o se degraden microbiológicamente. Sin embargo, otras veces ocurre que existen en el suelo macroporos producidos por las raíces de las plantas o por algunos invertebrados, por los que el agua discurre a mayor velocidad y los fenómenos tanto de adsorción como de degradación son de menor entidad, habiendo mucho mayor riesgo de percolación profunda y por lo tanto contaminación de acuíferos (SOUTHWORTH, G. et al., 1987).

Es pues importante conocer el suelo en el cual se va a aplicar un herbicida, es decir, conocer su estructura, textura, contenido en materia orgánica, pH, humedad e incluso otros parámetros, menos accesibles debido a su dificultad de determinación, como son la conductividad hidráulica, el potencial mátrico o el coeficiente de adsorción de un fitosanitario al suelo.

Así, los herbicidas aplicados al suelo en huertos de cítricos de Florida, tienen un riesgo muy grande de ser potenciales contaminantes, debido a que los suelos de esta zona, son muy ligeros, con un bajo contenido en materia orgánica y una lluvia anual bastante alta (REDDY K.N., 1992).

A parte de los fenómenos de adsorción y lixiviación de un fitosanitario en el suelo, es también conveniente conocer la pauta de degradación de estos compuestos. La mayor o menor persistencia de estos productos en el suelo influirá en el grado de exposición de los fitosanitarios a fenómenos de adsorción o lixiviación.

Es pues conveniente un mínimo conocimiento tanto de las características físico-químicas del fitosanitario como de las propiedades del suelo si queremos hacernos una idea del comportamiento de los productos aplicados en el campo.

Los modelos matemáticos, son una herramienta, que nos suministra una predicción del comportamiento de los fitosanitarios en el medio ambiente, diciéndonos en qué lugar del perfil del suelo y en qué momento se sitúan los residuos del fitosanitario, previamente aplicado.

En este capítulo, se tratará de abordar la validación de los modelos matemáticos de predicción del comportamiento de fitosanitarios LECHAM (WAGENET & HUTSON, 1989), concretamente su versión para la predicción de plaguicidas LEACHP y VARLEACH (WALKER & NICHOLLS, 1991).

9.2.- Descripción del modelo matemático LEACHM.

El modelo de simulación del comportamiento de fitosanitarios LEACHM (*Leaching Estimation And CHEmistry Model*), fue desarrollado por Wagenet y Hutson en 1989 y consta de 5 módulos independientes para simular el comportamiento de agua, nitrógeno, iones inorgánicos, plaguicidas o dinámicas de las poblaciones microbianas del suelo (LEACHW, LEACHN, LEACHC, LEACHP y LEACHB, respectivamente).

LEACHP, como ya se comentó en la introducción de esta memoria, es un modelo determinístico que simula el desplazamiento y degradación de plaguicidas en la zona no saturada, es decir, es capaz de predecir en que lugar exacto del perfil del suelo y en qué momento se sitúa un determinado residuo de un plaguicida.

Los procesos de transporte tanto del agua como de los solutos disueltos en ella, están basados en soluciones numéricas de la ecuación de Richards y de la ecuación de Convección-Dispersión respectivamente. Además, incluye transformaciones de un plaguicida en sus metabolitos y degradaciones, teniendo en cuenta sobre todo la temperatura y humedad ambiental.

La resolución de ambas ecuaciones, implica la división del perfil del suelo que estudiaremos en una serie de segmentos horizontales de igual espesor. Además, se establece en el centro de cada segmento un nodo (designados con la letra "i" en la figura nº 60). Existen también dos nodos adicionales por encima y por debajo del perfil estudiado que nos servirán para establecer las condiciones frontera del perfil del suelo. En la figura nº 60, se puede observar la organización de segmentos y nodos que usa el modelo LEACHP.

En este estudio, se dividirá el perfil del suelo (0-30 cm), en 12 segmentos de un espesor de 25 mm, teniendo por lo tanto 14 nodos. El modelo actuará como se indica en los siguientes apartados.

9.2.1.- Simulación del regimen hídrico en el perfil.

a) Condicionantes previos.

La primera elección que hay que hacer en el programa es decidir si el flujo de agua a través del perfil estudiado es permanente y en tal caso se fijará un contenido y un flujo de agua uniforme en todo el perfil o por el contrario, el flujo de agua a través del suelo es variable y entonces habrá que resolver la ecuación de Richards (nuestro caso).

Para resolver la ecuación del flujo de agua en un medio no saturado (ecuación de Richards), que nos permitirá predecir además del contenido de agua, el flujo y los potenciales, hay que introducir en el programa datos de las características hidrológicas del suelo ($K-\theta-h$), de las condiciones frontera y de las fuentes y sumideros que existan como pueden ser: Lluvia, riego, evaporación y transpiración (no en nuestro caso, al presentar suelo sin vegetación).

Las relaciones entre las características hidrológicas del suelo están basadas en las ecuaciones propuestas por Campbell en 1974 y que se muestran a continuación.

$$h = a(q / q_s)^{-b} \quad (1)$$

Donde θ_s , es el contenido volumétrico de agua a saturación y “a” y “b” son constantes. Aunque “a”, es un parámetro que define la entrada de aire, se suele obtener mediante ajustes de la curva de retención de agua en el suelo y por lo tanto no tiene ningún significado físico.

Para la conductividad hidráulica, la ecuación empleada es:

$$K(q) = K_s (q / q_s)^{2b+2+p} \quad (2)$$

Donde $K(\theta)$, es la conductividad hidráulica (mm/día) a un contenido en humedad (θ) determinado, K_s es la conductividad hidráulica a saturación y “p” es el parámetro de interacción de poros, que suele darse el valor de 1 por defecto en el programa.

Para la estimación de los parámetros de retención de las ecuaciones (1) y (2), se procede ajustando las ecuaciones de retención a una curva de retención medida en laboratorio en la cual se ha relacionado el contenido volumétrico de agua con el potencial. Además hay que definir un valor de conductividad hidráulica a un determinado potencial o contenido en humedad del suelo.

Otra forma de estimar los parámetros de retención de las mencionadas ecuaciones, es el uso de modelos de regresión a partir datos fácilmente accesibles como son la distribución del tamaño de partículas en el suelo, la densidad aparente o el contenido en materia orgánica. En la tabla nº 46, se pueden observar los distintos modelos de regresión incluidos en el programa.

Nº	Fuente	Tipo de suelo	Variables independientes
1	Hutson (1986)	Sudafricano	Ar, Li, ρ_a
2	Hutson (1986)	Sudafricano	Ar.
3	Thommasson and Carter (1989)	Británico (superficial)	DTP, CO, ρ_a
4	Thommasson and Carter (1989)	Británico (profundo)	DTP, CO, ρ_a
5	Rawls and Brakensiek (1985)	USA	DTP, MO, ρ_a

Tabla n° 46. Modelos de regresión existentes en el programa para la estimación de las propiedades de retención de agua en el suelo. **Ar**: Arcilla, **Li**: Limo, **ρ_a** : Densidad aparente, **DTP**: Distribución del tamaño de partículas en el suelo, **CO**: Contenido en carbono orgánico del suelo, **MO**: Contenido en materia orgánica del suelo.

Hay que introducir, como se ha comentado con anterioridad, para el cálculo del flujo del agua a través del suelo, además de los mencionados parámetros hidráulicos del suelo (K , h , θ) otros factores que actúan como fuentes (lluvia y riegos) o sumideros (evaporación) los cuales son leídos por el programa a partir de un fichero de datos que construye el usuario.

Otros términos como pueden ser la transpiración de las plantas o la absorción radicular de agua no se contemplan en este estudio al carecer de cultivo aunque en caso contrario, habrían de ser contemplados.

b) Cálculo del flujo del agua en el suelo.

A partir de la ecuación de Darcy y de la de continuidad, se deriva la ecuación de Richards que es la ecuación para el flujo transitorio de agua en sentido vertical y es la siguiente:

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\mathbf{q}) \frac{\partial H}{\partial z} \right] - U(z, t) \quad (3)$$

Donde θ , es el contenido volumétrico de agua (m^3/m^3); H , es el potencial hídrico (mm); K , es la conductividad hidráulica (mm/día), t , es el tiempo (días), z es la profundidad y U , es un término-sumidero que representa la pérdida de agua por unidad de tiempo debida a transpiración (días^{-1}).

Se define la capacidad diferencial de agua $C(\theta)$, como:

$$C(\mathbf{q}) = \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} \quad (4)$$

En donde h es el potencial mátrico y sustituyendo (4) en (3), tendremos la siguiente expresión derivada de la ecuación de Richards en la cual el potencial mátrico es la única variable dependiente.

$$\frac{\partial h}{\partial t} C(\mathbf{q}) = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\mathbf{q}) \frac{\partial H}{\partial z} \right] - U(z, t) \quad (5)$$

Para la resolución de la ecuación (5), que se hará por diferencias finitas, es necesario la división del perfil del suelo en un número determinado de segmentos horizontales de igual espesor y el tiempo total, en cortos intervalos de tiempo, como ya se mencionó con anterioridad y se muestra en la figura nº 60.

El nodo superior ($i=1$) y el nodo inferior ($i=k$), están situados ambos fuera del perfil del suelo y sirven para mantener las condiciones de contorno del suelo. La condición de contorno superior, puede ser modificada, variando la longitud de los intervalos de tiempo, con lo cual variará el potencial mátrico del suelo en la superficie al influir en la infiltración de agua. Pudiendo entonces diferenciar entre suelo inundado, no inundado, infiltración de agua sin inundación y suelo sujeto a evaporación.

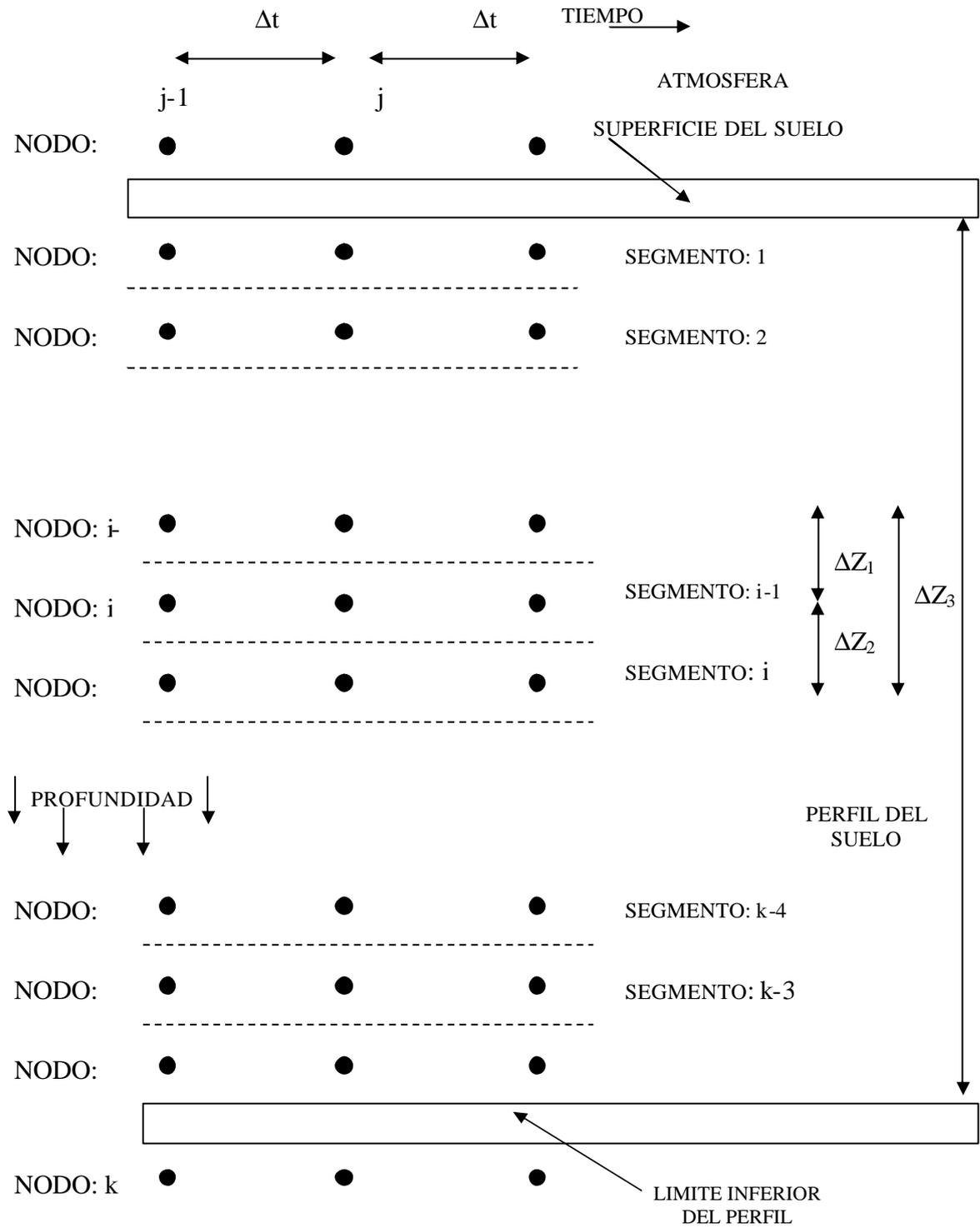


Figura n° 60. Organización del perfil estudiado en segmentos y nodos, a efectos de cálculos en el modelo.

La condición de contorno inferior se consigue ajustando el potencial del nodo inferior para simular una de las siguientes situaciones: Capa freática fija, capa freática fluctuante, drenaje libre del perfil, flujo nulo o lisímetro

9.2.2.- Simulación del movimiento del soluto en el perfil.

a) Condiciones previas.

Una vez ha sido estimado el flujo de agua a través del perfil, el programa comienza a calcular el flujo de los plaguicidas aplicados mediante una solución numérica de la ecuación de convección-dispersión, teniendo en cuenta las fuentes y sumideros de solutos, la adsorción en la fase sólida y la difusión en la fase gaseosa, si el plaguicida utilizado es volátil.

El movimiento de todo producto químico en el suelo, está sujeto a cuatro diferentes procesos:

- a) Difusión en la fase líquida como respuesta a la existencia de un gradiente de concentración en la fase líquida del sistema.
- b) Difusión en la fase gaseosa como respuesta a la existencia de un gradiente de concentración en la fase gaseosa del sistema.
- c) Convección del producto como consecuencia del movimiento del agua, en el que está disuelto.
- d) Convección del producto en la fase gaseosa en respuesta a movimientos del aire (como consecuencia de cambios en la presión atmosférica), ciclos secos y húmedos y fluctuaciones de la capa freática.

Para el caso de flujo permanente, el transporte de solutos estaría regido por la siguiente fórmula:

$$J_S = J_{DL} + J_{CL} + J_{DG} + J_{CG} \quad (6)$$

En donde “ J_S ”, es el flujo total ($\text{mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$), “ J_{DL} ”, es el flujo de difusión en la fase líquida, “ J_{CL} ”, el flujo de convección en la fase líquida, “ J_{DG} ”, es el flujo de difusión en la fase gaseosa y “ J_{CG} ”, es el flujo de convección en la fase gaseosa.

El flujo, tanto en la fase líquida como en la gaseosa está descrito por la ley de Fick, expresada a continuación.

$$J_D = -D_0 \frac{dc}{dz} \quad (7)$$

En donde “ D_0 ”, es el coeficiente de difusión iónico o molecular ($\text{mm}^2 \text{ día}^{-1}$) en solución acuosa o en el aire y “ c ”, es la concentración del producto químico (mg dm^{-3}).

La cantidad total que un producto aplicado al suelo existe en las tres fases de un volumen de suelo de 1 dm^3 será:

$$C_T = r C_S + q C_L + e C_G \quad (8)$$

Siendo “ ρ ”, la densidad aparente del suelo (g cm^{-3}), “ ϵ ” es el porcentaje de poros del suelo ocupados por gas y C_T , C_S , C_G , C_L , las concentraciones del fitosanitario total y en las fases sólida, gaseosa y líquida del suelo respectivamente. Teniendo en cuenta los coeficientes de reparto de una molécula orgánica entre dos fases “ K_d ” (Coeficiente de adsorción de una molécula orgánica al suelo) y “ K_H ” (Coeficiente de reparto entre las fases gaseosa y líquida del suelo), la ecuación (tal) quedará de la siguiente forma:

$$C_T = C_L (q + r K_d + e K_H) \quad (9)$$

Ahora bien, particularizando para cada uno de los 4 diferentes flujos de un soluto en el perfil del suelo, nos quedará:

a) Difusión en solución:

$$J_{DL} = -D_p(q) \frac{dC_L}{dz} \quad (10)$$

Donde C_L es la concentración del soluto en la fase líquida y $D_p(\theta)$ es el coeficiente efectivo de difusión. El valor de $D_p(\theta)$ puede ser estimado a partir de la siguiente expresión formulada por Kemper y Van Schaik en 1966.

$$D_p(q) = D_{OL} a^{bq} \quad (11)$$

En donde D_{LO} , es el coeficiente de difusión en una fase líquida pura y “a” y “b”, son dos constantes empíricas que según las experiencias de Olsen y Kemper en 1968, tienen los valores aproximados de $b = 10$ y $0,005 < a < 0.01$.

b) Convección en solución:

El flujo de convección de un soluto, normalmente se representa según la siguiente expresión descrita por Wagenet en 1984:

$$J_{CL} = -q D_M(q) \frac{dC_L}{dz} + q C_L \quad (12)$$

En donde “q”, representa al flujo macroscópico de agua a través del suelo y $D_M(q)$, es el coeficiente de dispersión mecánica, que trata de ser una media de la velocidad del flujo del agua debida a las variaciones existentes al estar el suelo compuesto tanto por poros pequeños como por grandes.

El valor de $D_M(q)$, puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$D_M(V) = I |v| \quad (13)$$

Donde “ v ” es la velocidad del agua en los poros ($v=q/\theta$) y “ λ ” es la dispersividad que está comprendida en el rango 2-80 mm.

c) Difusión en la fase gaseosa:

En este caso el flujo de difusión a través de esta fase está representado por la expresión:

$$J_{DG} = -D_{OG} \frac{dC_G}{dz} \quad (14)$$

En donde “ D_{OG} ” es el coeficiente de difusión gaseosa en el aire ($\text{mm}^2 \text{dia}^{-1}$) y “ c ” es la densidad de vapor. El valor de D_{OG} , puede ser estimado a partir de la siguiente relación descrita por Jury y colaboradores en 1983:

$$D_{OG}(e) = D_0 T(e) \quad (15)$$

Siendo “ D_0 ”, el coeficiente de difusión de un soluto en el aire (fuera del medio poroso) y “ $T(\epsilon)$ ” es el factor de tortuosidad de Millington y Quirck que se calcula mediante la fórmula:

$$T(e) = \frac{e^{10/3}}{q_s^2} \quad (16)$$

La combinación de las ecuaciones (7) y (14), nos permite calcular la difusión de un soluto en la fase gaseosa a partir de un gradiente de concentración en agua, como sigue:

$$J_{DG} = -D_{OG} K_H \frac{dC_L}{dz} \quad (17)$$

d) Convección en fase gaseosa:

Cambios en el contenido de agua del suelo, en la presión barométrica y en la temperatura ambiental, pueden inducir un flujo de aire a través del suelo con el consiguiente arrastre de las moléculas del soluto que se encuentre vaporizadas en el medio.

Combinando las ecuaciones (10), (12) y (17), tendremos la ecuación combinada del flujo de convección y difusión de un soluto en las fases líquida y gaseosa, mostrándose a continuación:

$$J_{DL} + J_{CL} + J_{DG} = -D_P(\mathbf{q}) \frac{dC_L}{dz} - \mathbf{q} D_M(q) \frac{dC_L}{dz} - D_{OG} K_H \frac{dC_L}{dz} + q C_L \quad (18)$$

Los 3 primeros términos de la parte derecha de la ecuación (18) se combinan para dar la ecuación:

$$J_{DL} + J_{CL} + J_{DG} = -\mathbf{q} D(\mathbf{q}, q) \frac{dC_L}{dz} + q C_L \quad (19)$$

Donde $D(\theta, q)$, es el coeficiente aparente de difusión (mm^2/d) que incluye efectos sobre el movimiento de los solutos tales como la dispersión mecánica y la difusión química tanto en fase acuosa como en la gaseosa.

b) Ecuación de convección-dispersión.

Casi todas las situaciones de transporte químico en el campo, suceden bajo condiciones de flujo no permanente. Como consecuencia de esta afirmación, se deriva el que el contenido y el flujo de agua en el suelo varíen con la profundidad y en el tiempo. Nos encontramos por lo tanto en la siguiente situación:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\frac{\partial J_s}{\partial z} \pm f \quad (20)$$

Donde C_T es la concentración total de soluto en todas las fases y ϕ representa fuentes y sumideros de solutos.

Substituyendo las ecuaciones (8) y (19) en la ecuación (20) nos dará la ecuación general del transporte de solutos en el suelo, donde todas las concentraciones “c”, concentraciones en solución y ϕ representa fuentes y sumideros de solutos.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} (\mathbf{q} + \mathbf{r} K_d + \mathbf{e} K_H) = \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathbf{q} D(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \frac{\partial C_L}{\partial z} - \mathbf{q} C_L \right] \pm f \quad (21)$$

9.2.3.- Simulación de la adsorción de los plaguicidas al suelo.

El modelo LEACHP, contempla dos posibilidades distintas de tratar el fenómeno de la adsorción de los plaguicidas a la matriz del suelo:

- a) Considerando una isoterma de adsorción lineal en cuyo caso el fenómeno se rige por la siguiente ecuación:

$$C_S = K_d \times C_L$$

Siendo C_S la concentración de plaguicida adsorbida en la fase sólida del suelo (mg/Kg), C_L la concentración del plaguicida en solución (mg/l) y K_d la constante de adsorción.

En esta opción, nos permite el modelo, distinguir entre una adsorción instantánea en cuyo caso se debe de dar el valor de 1 al parámetro “2-site-F” (fracción de lugares de

adsorción instantáneos) o una adsorción en la cual una fracción de los lugares de adsorción no es instantánea (1-F). Estos lugares de adsorción no instantáneos, estarán controlados por un parámetro “A”, dependiente del tiempo.

b) Considerando una isoterma de adsorción de Freundlich (no lineal), en cuyo caso la adsorción obedece a la siguiente ecuación:

$$C_S = K_f \times C_L^{1/n}$$

Siendo en este caso K_f la constante de adsorción y $1/n$ el exponente de Freundlich.

En la tabla nº 47, Se puede apreciar un resumen de los valores necesarios para simular la adsorción de un plaguicida al suelo, requeridos por el modelo.

Tipo de isoterma	Parámetros que definen la simulación de la adsorción					
	Lineal (1) o Freundlich (2)	Isoterma lineal			Isoterma de Freundlich	
		K_{oc} (l/Kg)	f	A	K_{foc}	Exponente
Lineal con equilibrio instantáneo	1	Si	1	No	No	No
Lineal con 2 tipos de equilibrio	1	Si	< 1	Si	No	No
No lineal o de Freundlich	2	No	No	No	Si	Si

Tabla nº 47. Parámetros requeridos por el modelo para simular la adsorción de un plaguicida al suelo.

9.2.4.- Simulación de los procesos de transformación y degradación.

El programa LEACHP, puede simular el destino de muchos plaguicidas a la vez. Eso si, el número de plaguicidas a simular está limitado por el formato de los ficheros de entrada y de salida, aunque siempre se pueden reestructurar para permitir un mayor número de simulaciones de plaguicidas a la vez.

La forma que tiene el modelo de tratar este aspecto se resume en la figura nº 61.

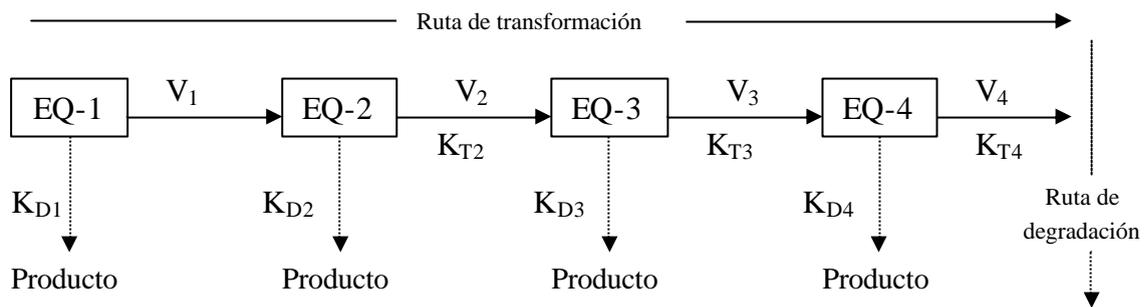


Figura nº 61. Rutas de transformación y degradación simuladas en el modelo. EQ-1, es la especie química estudiada, EQ-2, EQ-3 y EQ-4, son los posibles metabolitos producto de la transformación. V_i , son los vínculos entre especies químicas. K_{Ti} , son los coeficientes de transformación de una especie química en otra que esté vinculada. K_{Di} , son los coeficientes de degradación de la especie química en cuestión.

La simulación de metabolitos, es una de las características diferenciales del modelo LEACHP, con respecto a otros modelos de simulación del comportamiento de los plaguicidas en el suelo.

9.2.5.- Simulación del efecto de la temperatura y la humedad.

a) Efecto de la temperatura:

En este modelo, la influencia de la temperatura en la transformación y degradación está descrita mediante el factor T_{cf} , definido en la siguiente ecuación:

$$T_{cf} = Q_{10}^{0,1(T-T_{base})}$$

Donde Q_{10} , corresponde al aumento de la velocidad de degradación/transformación como consecuencia de aumentar 10 °C la temperatura base, la cual es la temperatura a la que se calcularon las constantes de degradación/transformación (capítulo nº 7). El modelo requiere igualmente la estimación de una temperatura óptima y de una temperatura máxima que limitan la degradación. Los valores de Q_{10} , se calcularon a partir de los coeficientes de velocidad de degradación determinados en laboratorio (capítulo nº 7).

b) Efecto de la humedad:

El modelo, describe la influencia del contenido de agua en el suelo sobre la velocidad de degradación mediante la aplicación de un factor de corrección. Este factor, es igual a la unidad en una zona de contenidos de agua óptimos. Fuera de esta zona el factor decrece de forma lineal hasta ser cero en el contenido de agua mínimo. Los límites propuestos en el modelo por defecto por los autores del mismo, son el contenido en agua a -3000 kPa como límite inferior y el de $0,6 \times \theta_s$ (contenido de agua a saturación) como límite superior. La zona de contenidos de agua óptimos, por defecto, comprende desde el agua correspondiente a un potencial matricial de -33 kPa hasta el contenido de agua correspondiente a un medio donde la porosidad ocupada por el aire es del 8%.

9.2.6.- Datos de entrada en el modelo LEACHP.

Los parámetros de entrada necesarios para hacer funcionar el modelo LEACHP, pueden agruparse en las siguientes categorías.

- a) *Datos climáticos:* Lluvia diaria (mm), evapotranspiración potencial (mm), profundidad de la capa freática, temperaturas máximas y mínimas diarias (°C), latitud (grados), altitud (m).

- b) *Datos del suelo*: Condición de contorno inferior, contenidos en arcilla, limo, densidad aparente, carbono orgánico, humedad inicial, temperatura inicial del suelo, dispersividad, parámetros de Campbell, conductividad hidráulica saturada (mm/día) y su correspondiente potencial mátrico.
- c) *Datos del cultivo*: Ninguno en nuestro caso.
- d) *Datos del plaguicida*: Fecha/s de la aplicación, dosis (mg/m²), profundidad de la aplicación (cm), coeficiente de adsorción (ml/g), densidad de vapor (mg/l), coeficiente de difusión molecular en el agua (mm²/día) y en el aire (mm²/día), aceleración del coeficiente de difusión en el aire, valores de ajuste para la ecuación de Bressler, constantes de degradación y de transformación, Q₁₀, temperaturas base, óptima y mínima (°C) que afectan a la degradación, límites superior e inferior del rango de humedades del suelo entre los cuales se aplicarán las constantes de degradación/transformación. (porosidad llena de aire/potencial mátrico en kPa), mínimo potencial mátrico para las constantes de transformación/degradación y por último la fracción de las constantes de degradación/transformación que habrá que aplicar cuando el suelo este saturado.

9.3.- Descripción del modelo matemático VARLEACH.

Este modelo matemático tiene sus orígenes en el desarrollado por Addiscott en 1974, el cual fue concebido para simular el movimiento de solutos en suelos estratificados y tiene la particularidad de que la solución del suelo se divide en dos fases, una móvil y la otra retenida. Solamente la solución denominada móvil, se desplaza durante los movimientos del agua en el suelo, produciéndose el equilibrio entre la fase móvil y la retenida una vez cesa el flujo del agua (ADISSCOTT T.M., 1977). El modelo, en el momento en que se produce una precipitación o se da un riego, permite el desplazamiento de la fase móvil a través de un número indefinido de capas y asume que tanto el agua como los solutos quedan o retenidos en la parte más profunda del perfil estudiado (expuestos a ser elevados hacia arriba por cambios en la capa freática o procesos evaporativos) o con drenaje libre hacia capas más profundas del suelo.

El modelo, tiene dos formas distintas de tratar los datos de entrada. La opción “A”, consiste en asumir que no se produce déficit de agua en la superficie del suelo. Así, si la precipitación es mayor que la evaporación, simplemente habrá un movimiento de agua hacia abajo, en cambio si en un determinado momento la evaporación fuera superior a la precipitación, se produciría un ascenso del agua acumulada en capas inferiores para prevenir un déficit hídrico en la superficie. La opción “B” consiste en asumir que pueda haber déficit de agua en el suelo y entonces cuando se produce la siguiente lluvia, a la cantidad de agua caída se le resta el déficit de humedad acumulado en la superficie del suelo.

La opción “A”, debe utilizarse en el caso de suelos con escaso drenaje o cuando la capa freática esté situada cerca de la superficie del suelo, mientras que la opción “B” se debe usar en suelos con drenaje libre (ADISSCOTT T.M., 1977).

El modelo de Addiscott fue inicialmente diseñado para simular el comportamiento de iones tales como el ion nitrato y cloruro, incluyendo la mineralización del nitrógeno orgánico, siendo posteriormente adaptado al

comportamiento de plaguicidas en el suelo, es decir a productos que son adsorbidos reversiblemente en el suelo y están expuestos a degradación (Nicholls P. and Addiscott T.M., 1980). En un primer paso se realizó la adaptación a compuestos adsorbibles al suelo, siendo bastante preciso tanto para compuestos débilmente adsorbibles como el aldicarb sulfoxido como para compuestos que se adsorben fuertemente al suelo como el fluometuron (Nicholls P.H. et al, 1982). Posteriormente fueron incluidas en el modelo las subrutinas necesarias para tener en cuenta la degradación de estos compuestos, teniendo la opción de introducir las tasas de degradación de primer orden de los plaguicidas obtenidas en experimentos de campo o aquellas calculadas a partir de experimentos de laboratorio que son función del contenido en humedad del suelo y de la temperatura del mismo, mediante las ecuaciones de Walker (Nicholls P.H. et al, 1982). A esta última adaptación del modelo original de Addiscott se le llamó CALF (*CAL*culates *F*low) y es una combinación del modelo original de Addiscott con el modelo de persistencia de herbicidas de Walker & Barnes (Walker A., 1987).

El modelo CALF, fue posteriormente modificado otra vez por Walker and Welch en 1989 de forma que en esta última versión tanto la tasa de degradación del plaguicida como su adsorción al suelo podían variar en profundidad. Con esta versión, se hicieron unas buenas predicciones de la cantidad de residuos totales encontrados en un determinado perfil con las sulfonilureas, clorsulfuron, metsulfuron-metil y triasulfuron así como de la profundidad a la que lixiviaban estos productos y a la que se encontraba la máxima concentración; sin embargo infraestimaba la cantidad de residuos en la capa superior del suelo (Walker A. and Welch S., 1989).

Por último, se introdujeron en el modelo los parámetros necesarios para poder hacer variar las propiedades hidráulicas del suelo con la profundidad. A esta última versión fue a la que se le llamó VARLEACH (Walker A. and Hollis J.M., 1994).

Los parámetros necesarios que hay que introducir en el modelo VARLEACH pueden dividirse en:

- a) *Datos climáticos:* Máxima y mínima temperatura del aire (°C), precipitación (mm), evaporación diaria (mm), latitud (grados) y altitud (grados).
- b) *Datos del suelo:* Contenido en humedad a capacidad de campo (-5 kPa), contenido en humedad a -200 kPa, contenido inicial en humedad, densidad aparente (g/cm³).
- c) *Datos del plaguicida:* Dosis de aplicación (Kg/ha), coeficiente de adsorción (ml/g), incremento en la adsorción con el tiempo, solubilidad en agua (mg/l), constantes de degradación (“A”, “B” y “E_a”).

Ambos modelos, LEACHP y VARLEACH junto con el modelo desarrollado por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) del Departamento de Agricultura de USA, llamado PRZM, han sido incluidos en un paquete informático de fácil manejo llamado MARVEL (*Model Attribute Relationship Validation and Entry Layout*). Las ventajas del uso del MARVEL, se derivan del hecho de que los citados modelos requieren de una serie de parámetros que son interdependientes y por lo tanto la selección errónea de cualquiera de estos parámetros induce al programa informático a fallar, dando mensajes de error (no siempre) que son “opacos” y no facilitan la identificación del problema. Son por ejemplo causas de error frecuentes en estos programas informáticos, el formato de los ficheros de introducción de datos debido a espacios en blanco, líneas en blanco, comas en vez de puntos decimales, etc...

Es pues el MARVEL un paquete informático muy apropiado para la simulación del comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente, ya que entre otras cosas, dispone de una amplia base de datos que te avisa cuando un valor introducido está fuera de rango, se pueden hacer funcionar los modelos rápidamente cambiando pocos datos, los resultados se pueden ver gráficamente y existen unos menús de ayuda explicativos de cada uno de los parámetros introducidos. (Siddons P. et al., 1995).

Un esquema del programa informático MARVEL, se puede ver en la figura nº 62.

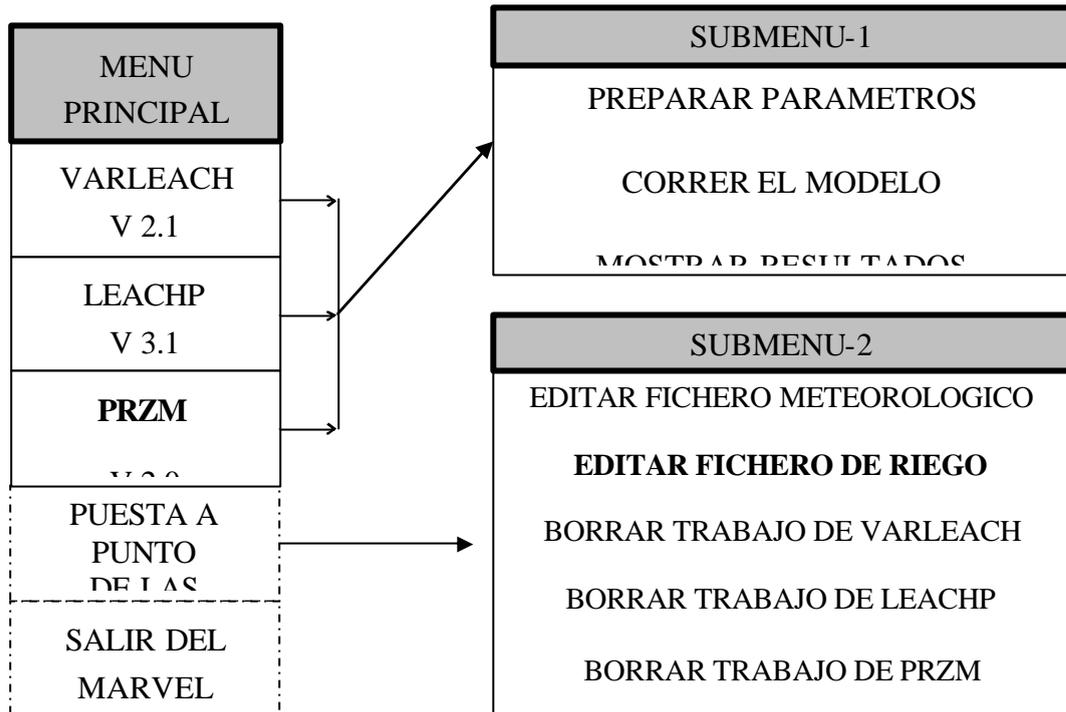


Figura n° 62. Estructura del programa MARVEL.

Cuando se entra en el menú principal, se tiene la opción de entrar en cada uno de los 3 modelos, o en el submenú que nos permitirá manejar las bases de datos necesarias para el funcionamiento del programa.

Cuando se entra en cada uno de los modelos, se tiene la opción de introducir los datos necesarios a medida que el programa los va requiriendo. Una vez se ha completado esta introducción de datos, se pueden grabar o correr inmediatamente el modelo. También existe en este submenú la opción de ver los resultados gráficamente en una serie de diagramas que el programa construye sin indicarlo el usuario.

9.4.- Parámetros estadísticos.

9.4.1.- Introducción.

El mejor sistema para asesorar el comportamiento de un modelo, es enfrentar sus resultados gráficamente con los valores observados en el campo, es decir comparar visualmente los valores observados y predichos. Este método visual, aunque es muy útil, es subjetivo y necesita ser cuantificado de manera que podamos realmente a la vista de unos datos predichos por un modelo decir si se ajustan o no a la realidad (Melacini A. & Walker A., 1995).

Necesitamos pues, una herramienta que sea capaz de cuantificar el grado de predicción de un modelo. Para ello, se describen a continuación una serie de índices estadísticos que nos proporcionarán una solución numérica al fenómeno que nos ocupa.

9.4.2.- El conjunto de índices.

3 tipos de índices estadísticos se van a determinar, en primer lugar, índices de tipo general que nos describirán el grado de semejanza o no de los datos, sin entrar en el estudio de ningún factor particular que influya en la cantidad y/o situación final de los residuos en el perfil.

En segundo lugar, índices que nos cuantificarán la bondad de la predicción en cuanto al fenómeno particular de la degradación, ignorando lo bien o lo mal que el modelo predice la situación de los residuos en las distintas capas del perfil. En otras palabras estos índices reflejarán la correcta o incorrecta predicción de la cantidad total de residuos en el perfil.

Por último, un tercer grupo de índices, que nos cuantificarán la bondad de la predicción en cuanto al fenómeno particular de la lixiviación, ignorando lo bien o lo mal que el modelo predice la cantidad total de residuos en el perfil. En otras palabras estos índices reflejarán la correcta o no predicción de la situación de los residuos en el perfil.

Antes de empezar a describir los índices estadísticos, hay que definir la nomenclatura que se adopta.

Dada una muestra de N valores observados y sus correspondientes N valores predichos:

O_i = Residuo de un plaguicida observado en la capa "i", $i = 1 \dots N$.

P_i = Residuo de un plaguicida predicho en la capa "i", $i = 1 \dots N$.

a) **Índices generales.**

1.- Error total escalado (ET).

$$ET = \frac{\sum_{i=1}^N |P_i - O_i|}{\sum_{i=1}^N O_i}$$

El numerador de la relación anterior, representa la discrepancia total entre los valores observados y los predichos. La razón por la cual esta dividida por el total de los valores observados, es sencillamente para poder comparar experimentos de diferentes magnitudes.

Este índice tiene las siguientes propiedades:

- $ET \geq 0$
- $ET = 0$, sí y sólo sí para todo valor "i", $P_i = O_i$.

2.- Error cuadrático medio escalado (ECM).

$$ECM = \frac{1}{\bar{O}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{N}}$$

Esta relación es una medida de la dispersión existente alrededor del caso ideal de que para todo valor de “i”, $P_i = O_i$. El factor que precede a la raíz cuadrada en la relación anterior, se incluye para escalar el error de igual forma que se hizo en el índice anterior.

Este índice tiene las siguientes propiedades:

- $ECM \geq 0$.
- $ECM = 0$, sí y sólo sí para todo valor “i”, $P_i = O_i$.

3.- Eficiencia del modelo (EM).

$$EM = \frac{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$$

Operando en la formula anterior, queda la siguiente ecuación conocida como el coeficiente Sutton-Rathcliffe y tiene la siguiente expresión y propiedades:

$$EM = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$$

- $EM \in] -\infty; +1]$. No tiene límite inferior pero si superior que es 1.
- $EM = 1$, sí y sólo sí, para todo valor “i”, $P_i = O_i$.

- $EM \leq 0$, sí y sólo sí,
$$\frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2} \leq 1$$

La tercera propiedad sugiere que cuando este índice es negativo, la predicción que nos hace el modelo es muy pobre.

b) Índices de degradación (Evaluación de la discrepancia debida a la degradación).

1.- Coeficiente residual de masa (CRM).

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)}{\sum_{i=1}^N O_i}$$

Este índice, nos indica exclusivamente si la cantidad total de residuos en el suelo está sobre o infraestimada, teniendo las siguientes propiedades:

- CRM, no tiene ni límite superior ni límite inferior.
- $CRM = 0$, sí y sólo sí, $\sum_{i=1}^N P_i = \sum_{i=1}^N O_i$
- $CRM < 0$, entonces el modelo tiende a infraestimar los residuos totales en el perfil del suelo.
- $CRM > 0$, entonces el modelo tiende a sobrestimar los residuos totales en el perfil del suelo.

2.- Carga de degradación (CD).

$$CD = \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)}{\sum_{i=1}^N |P_i - O_i|}$$

Nos indica la parte de la discrepancia total que es debida exclusivamente a la degradación y tiene las siguientes propiedades:

- $CD \in [-1; +1]$.
- $CD = 0$, sí y sólo sí, el posible error no es debido al fenómeno de la degradación.
- $CD > 0$, sí y sólo sí, los residuos totales en el perfil, están sobrestimados.
- $CD < 0$, sí y sólo sí, los residuos totales en el perfil están infraestimados.
- $CD = \pm 1$, sí y sólo sí, la total sobrestima o la total infrestimación de los residuos en el perfil del suelo es debida a la degradación.

c) Índices de lixiviación (Evaluación de la predicción de la distribución de los residuos en el perfil del suelo).

1.- Coeficiente de determinación. (CDT).

$$CDT = \frac{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{O})^2}$$

Es la relación entre la dispersión de los datos observados alrededor de su media, frente a la dispersión de los datos predichos alrededor de la media de los observados y tiene las siguientes propiedades:

- $CDT \geq 0$.

- $CDT = 1$, sí una muestra de los valores observados es igual a la misma muestra de valores predichos por el modelo.

En general, cuanto más cercano está el índice CDT al valor 1, mejor es la predicción. Cuando $CDT = 1$, la varianza estadística no cambia sí se sustituyen los valores observados por los predichos. En este caso se puede decir que hay una buena relación entre los datos observados y los predichos.

Hay que tener en cuenta con este índice, que cuando las predicciones sólo difieren de los datos observados en la posición a lo largo del perfil, teniendo la misma cantidad de residuos totales, el índice seguirá siendo 1, lo que no quiere decir que sea un buen ejemplo de distribución de residuos.

2.- Coeficiente de forma (CF).

$$CS = \frac{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2}$$

Este índice, representa la relación existente entre la dispersión alrededor de sus respectivas medias de ambos valores, los observados y los predichos. Gráficamente, este índice representa la similitud entre las dos curvas de distribución de residuos en el perfil del suelo y tiene las siguientes propiedades:

- $CF \geq 0$
- $CF = 1$, sí una muestra de los valores observados es igual a la misma muestra de valores predichos por el modelo.
- $CF = 0$, sí y sólo sí, existe una constante “K”, tal que para todo valor “i”, $P_i = O_i \pm K$.

Esta última propiedad, nos indica que cuando las cantidades predichas de residuos difieren de las cantidades observadas siempre por una constante “K”, el valor de CS no varía. Este comportamiento se puede ver muy bien gráficamente en la figura nº 63. (Caso 1), ya que la curva de distribución de residuos predichos en el suelo tendrá la misma forma que la de residuos observados pero estará situada por encima (caso de la figura nº 63.) o por debajo de la primera a una distancia “K”.

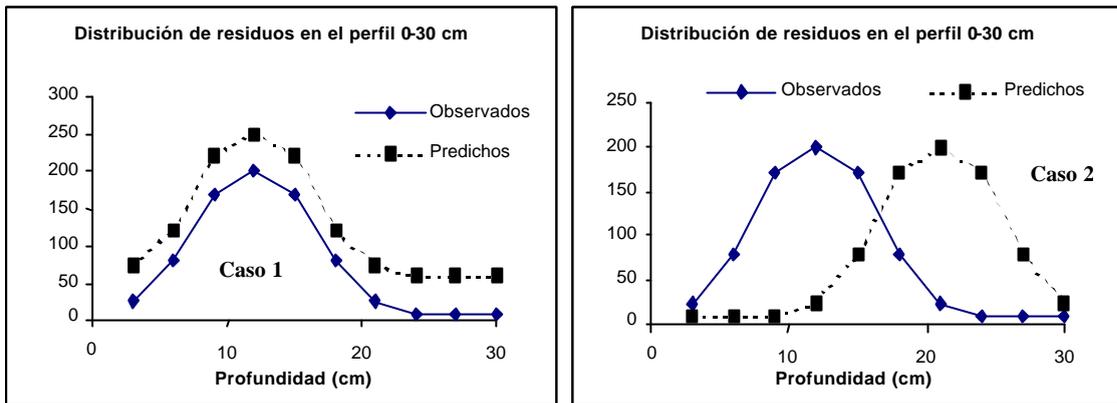


Figura nº 63. Índices estadísticos. Caso 1: Perfecta predicción de la posición de los residuos en el perfil (CF = 1), pero mala predicción de la cantidad de residuos totales acumulados en el perfil (CD = 1, sobrestimación, discrepancia debida exclusivamente a la degradación). Caso 2: Perfecta estima de la cantidad total de residuos en el perfil (CD = 0) pero mala estima de la posición de los residuos en el perfil del suelo (aunque CF = 1, el índice EF = -1.7, al ser negativo nos indica una pobre predicción).

Por lo tanto, con estos índices estadísticos y apoyándonos en observaciones visuales de las representaciones gráficas de los resultados, seremos capaces de dilucidar sobre la bondad en la predicción de los modelos.

9.5.- Resultados.

9.5.1. Modelización de la experiencia del capítulo nº 2. Degradación y lixiviación de los herbicidas terbacil y terbutilazina.

A modo de recordatorio, tan sólo indicar que esta experiencia consistió en la aplicación sobre subparcelas de 6,6 m² de los herbicidas terbacil y terbutilazina con la particularidad que en unas parcelas se hizo un solo tratamiento al inicio de la experiencia (9 y 4,5 Kg/ha respectivamente) mientras que en otras subparcelas se trató con la misma dosis pero dividida en tres momentos a lo largo de la experiencia (días 1, 27 y 47), siendo las dosis empleadas de 3 y 1,5 Kg/ha respectivamente en cada día de tratamiento. A lo largo de la experiencia se realizaron 5 muestreos de suelo (0-30 cm, distinguiendo 6 perfiles de 5 cm), los días 1, 27, 47, 69 y 96 después del tratamiento.

Los parámetros introducidos, necesarios para el funcionamiento de los modelos LEACHP y VARLEACH, pueden observarse en las tablas nº 48 y nº 49 respectivamente. Además se construyó un fichero de datos paralelo, el cual contenía registros diarios de temperaturas máximas y mínimas diarias, evaporación diaria y riegos y precipitaciones.

Los parámetros de Campbell, introducidos en el modelo, provienen de la curva característica de retención de agua en el suelo. La determinación de dicha curva se hizo en laboratorio, siguiendo la metodología de KLUTE (1986) y utilizando la cámara de Richards con placas cerámicas. Una vez se conocen las parejas de valores potencial mátrico-agua de retención, se introducen en un sencillo programa informático (RETFIT) que calcula los parámetros de Campbell.

Tanto los parámetros que definen la degradación de un plaguicida en el suelo como los que definen su adsorción al mismo, han sido calculados en laboratorio como se indica en los Capítulos nº 7 y nº 8 e introducidos en los modelos.

	terbacil	terbutilazina
Primer día de la simulación	20-4-1995	
Último día de la simulación.	25-7-1995	
Número de herbicidas aplicados.	1	
Numero de aplicaciones de cada herbicida	1 ó 3 *	
Número de cultivos	1	
Número de segmentos en que se divide el perfil	12	
Espesor de los segmentos (mm)	25	
Condición de contorno en el límite inferior	Drenaje libre	
¿Imprimir por fechas determinadas o por intervalos de días?	Fechas determinadas	
¿Incluir subrutina de temperatura?	Si	
¿Presencia de plantas?	No	
Valor máximo de paso del tiempo (días)	0,05	
Flujo máximo de agua por paso de tiempo	0,01	
Usar los Parámetros de Campbell o un modelo de retención	Parámetros de Campbell	
Flujo de agua: ¿ecuación de Richards o permanente?	Ecuación de Richards	
Unidades en los ficheros de salida: ¿µg/Kg? o ¿mg/n ² ?	µg/Kg	
Número de fechas para simular	5	
Fecha y hora de cada uno de los días que se quieren simular	1, 27, 47, 69 y 96 ddt **	
Propiedades del suelo (Arcilla-limo-carbono orgánico %) Función de retención	25,7-23,0-1,23	
Dispersividad (mm)	0	
Densidad aparente del suelo (g/cm ³)	1,26	
Coefficiente "a" de Campbell	-0,215	
Coefficiente "b" de Campbell	6,857	
Conductividad hidráulica (mm/día)	440	
Potencial mátrico correspondiente (kPa)	0	
Parámetro de interacción de poros	1	
Humedad inicial en cada segmento (v/v)	0,013-0,081-0,097***	
Temperatura inicial del suelo de cada segmento (°C)	13-15****	
Dispersividad inicial (mm)	100	
Nombre del herbicida	Terbacil	terbutilazina
Solubilidad (mg/l)	710	8,5
Densidad de vapor (mg/l)	0,00006553	0,000014112
¿Hay transformación a otro compuesto?	No	No
Residuos iniciales del herbicida en el perfil (mg/Kg)	0	0
Residuos del herbicida por debajo del perfil (mg/Kg)	0	0
Coefficiente de adsorción (cm ³ /g)	339	443
Coefficiente de difusión molecular en el agua (mm ² /día)	120	
Coefficiente de difusión molecular en el aire (mm ² /día)	430000	
Aumento de la difusión en el aire por cambios de la presión atmosférica	140000	
Valor de la Q ₁₀	2,2	2,04
Temperatura base para la degradación (°C)	20	
Temperatura óptima para la degradación (°C)	45	
Temperatura máxima para la degradación (°C)	50	
Límite superior del rango de humedad en el suelo para la transformación	0,34	
Límite inferior del rango de humedad en el suelo para la transformación (kPa)	-33	
Mínimo potencial mátrico del suelo para la transformación (kPa)	-3000	
Constante de degradación para cada segmento	0,00279	0,00459
Fecha de la aplicación	20-4-1995	
Profundidad de la aplicación (cm)	0	
Dosis (mg/m ² = 100 * Kg/ha)	900/300	450/150
Profundidad inicial de la capa freática (cm)	1300	

Tabla n° 48. Parámetros de introducción en el modelo LEACHP. *1 Para tratamiento completo y 3 partido. **

Días a partir del 20-4-1995. *** 3 segmentos de 10 cm considerados. **** 2 segmentos de 10 y 20 cm.

	terbacil	terbutilazina
Número de días que contiene el fichero de datos meteorológicos		97
Día de inicio de la simulación		1
Día final de la simulación		96
Número de días simulados en el fichero de salida		5
Días simulados		1,27,47, 69 y 95 *
Profundidad del perfil (cm)		30
Espesor de cada capa en la que saldrán los ficheros de salida (cm)		5
Profundidad del borde inferior de la capa superior (cm)		10
Profundidad del borde superior de la capa inferior (cm)		20
Contenido en agua a capacidad de campo, 5 kPa (w/w)		16,1
Contenido en agua a 200 kPa (w/w)		9,6
Factor que cambia el valor de la capacidad de campo con la profundidad. Capa A		1
Factor que cambia el valor de la capacidad de campo con la profundidad. Capa B		1
Coefficiente de adsorción en la superficie del suelo (ml/g)		2,42
Incremento del coeficiente de adsorción en el tiempo.		0,242
Factor que cambia el valor del coeficiente de adsorción en profundidad. Capa A		1
Factor que cambia el valor del coeficiente de adsorción en profundidad. Capa B		1
Humedad inicial en la superficie del suelo (% , w/w)		1,031
Densidad aparente del suelo (g/cm ³)		1,26
Solubilidad del herbicida en agua (mg/l)	710	8,5
¿Constantes de degradación(A, B, E _a)? o ¿vida media en condiciones determinadas?	Ctes. de degradación	
Constante de degradación "A"	7413	2875,3
Constante de degradación "B"	-1.23	-1,039
Constante de degradación "E _a " (J/mol)	85108	50247
Temperatura a la cual las constantes "A" y "B" fueron estimadas (°C)		20
Factor que cambia el valor de la vida media en profundidad. Capa A		1
Factor que cambia el valor de la vida media en profundidad. Capa B		1
Dosis aplicada del herbicida (Kg/ha)	9/3**	4,5/1,5 **

Tabla n° 49. Parámetros de introducción en el modelo VARLEACH. * Días después del tratamiento inicial. **

Según estemos en el caso del tratamiento completo o en el caso del tratamiento partido.

En la figura n° 64. se pueden apreciar las simulaciones obtenidas con ambos modelos, en las cuatro situaciones que se presentan en este experimento (dos herbicidas y dos dosis distintas). Se representan la cantidad total de residuos encontrados en el perfil estudiado (0-30 cm) frente a la duración del experimento.

La primera conclusión que puede hacerse de la simulación es, tras una rápida visión de las 4 gráficas, la similitud en el comportamiento de ambos modelos. Ambos, predicen la misma cantidad de residuos en el perfil estudiado.

En el caso del herbicida terbacil, hay una simulación muy buena cuando el tratamiento de dicho herbicida se hizo dividido en tres momentos. Sin embargo cuando

el tratamiento se hizo completo el primer día de la experiencia, ambos modelos tienden a sobrestimar residuos en el perfil en las últimas fechas.

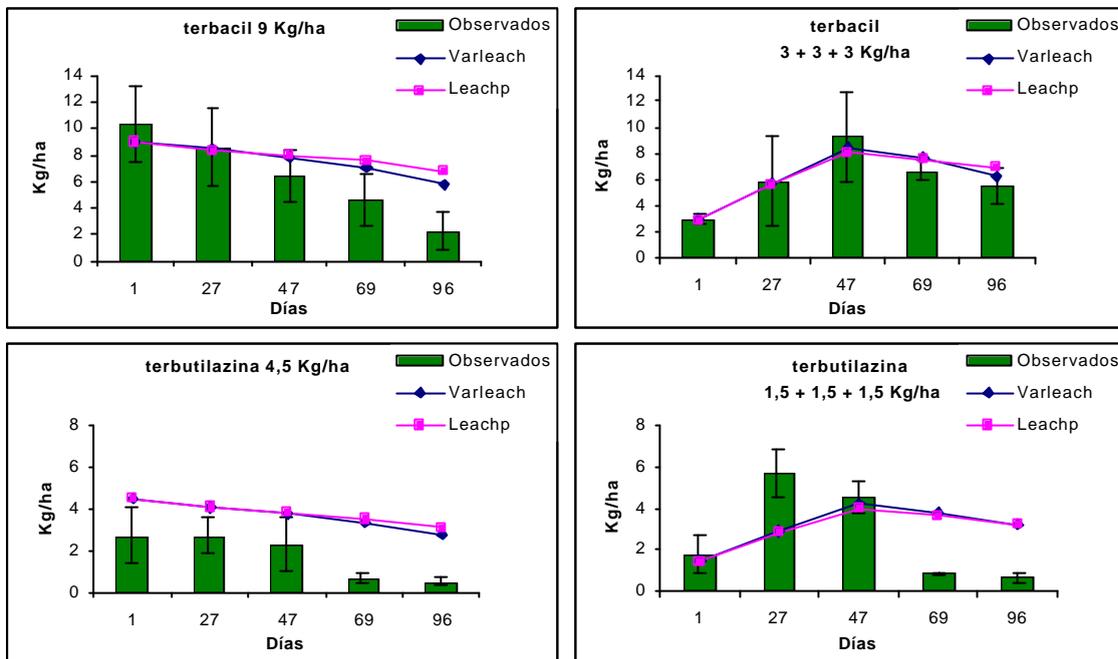


Figura n° 64. Residuos totales de los herbicidas terbacil y terbutilazina simulados por los modelos LEACHP y VARLEACH en el perfil del suelo estudiado (0-30 cm) frente a los residuos observados.

En el caso del herbicida terbutilazina, las predicciones descritas por ambos modelos no son tan buenas. En ambos tipos de tratamiento (completo y partido) se observa una clara sobrestima de los residuos en el perfil al final de la experiencia y aunque en el caso del tratamiento partido la primera mitad de la experiencia esta aceptablemente estimada. No ocurre lo mismo con el tratamiento completo donde se observa una sobrestimación de los residuos en el perfil del suelo a lo largo de todo el experimento, incluso en la primera fecha de muestreo.

En la tabla n° 50, se observan los índices estadísticos que nos van a evaluar cuantitativamente la bondad de las predicciones de ambos modelos en las cuatro situaciones descritas.

Así, se puede observar en dicha tabla como el índice eficiencia del modelo (EM) es positivo en ambos modelos para el caso del herbicida terbacil, lo que indica una

buena predicción, mientras que en el caso del herbicida terbutilazina este índice es negativo lo que indica una mala predicción de los modelos. Hay que destacar los casos de la simulación de los residuos de terbacil por ambos modelos en el tratamiento partido, el hecho de que la eficiencia del modelo tenga valores de $EM = 0,804$ (LEACHP) y $EM = 0,880$ (VARLEACH), acercándose a la predicción perfecta que es $EM = 1$.

LEACHP	Generales		
	ET	ECM	EM
terbacil 9 Kg/ha	0,324	0,395	0,176
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,126	0,147	0,804
terbutilazina 4,5 Kg/ha	1,121	1,166	-3,46
terbutilazina 1,5 + 1,5 + 1,5 Kg/ha	0,691	0,814	-0,13

VARLEACH	Generales		
	ET	ECM	EM
terbacil 9 Kg/ha	0,272	0,321	0,454
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,091	0,115	0,880
terbutilazina 4,5 Kg/ha	1,068	1,103	-2,99
terbutilazina 1,5 + 1,5 + 1,5 Kg/ha	0,677	0,817	-0,14

Tabla nº 50. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbacil y terbutilazina en el perfil estudiado. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo.

El error total (ET), que representa la discrepancia total entre los valores observados y los predichos, también sirve para comparar modelos entre sí o situaciones descritas por un mismo modelo. Así, aunque observando las gráficas no se pueda apreciar, el ET con el modelo VARLEACH siempre es menor que con el LEACHP y de las 4 situaciones simuladas con cada modelo, fijándonos en el ET, también podemos decir que la simulación del tratamiento partido con terbacil es la mejor y la simulación del tratamiento completo con terbutilazina es la peor.

Cuando llegue el momento de analizar la distribución de los residuos en cada una de las capas de 5 cm en que está dividido el perfil, aparecerán nuevos índices que

nos determinarán que parte del error total (ET) ha sido debida al fenómeno de la degradación y que parte ha sido debida a la lixiviación.

Volviendo a la figura nº 64, en la gráfica correspondiente al tratamiento completo del herbicida terbutilazina, se observa como la pauta de degradación de los valores observados y los predichos es muy semejante al menos en los tres primeros días de muestreo, lo cual nos hace sospechar que quizás debió de haber una pérdida importante de producto en el momento de la aplicación, que los modelos no son capaces de tener en cuenta. Pero el hecho de que en el tratamiento partido de dicho herbicida la estimación de los modelos el primer día sea tan buena, nos indica que quizás existiera algún error de aplicación o de manejo de las subparcelas tratadas con la dosis completa de terbutilazina.

En la figura nº 65, se puede observar la simulación producida por ambos modelos cuando se considera como la dosis de aplicación, en vez de la real (4,5 Kg/ha) la cantidad de residuos encontrados el primer día de muestreo (2,7 Kg/ha).

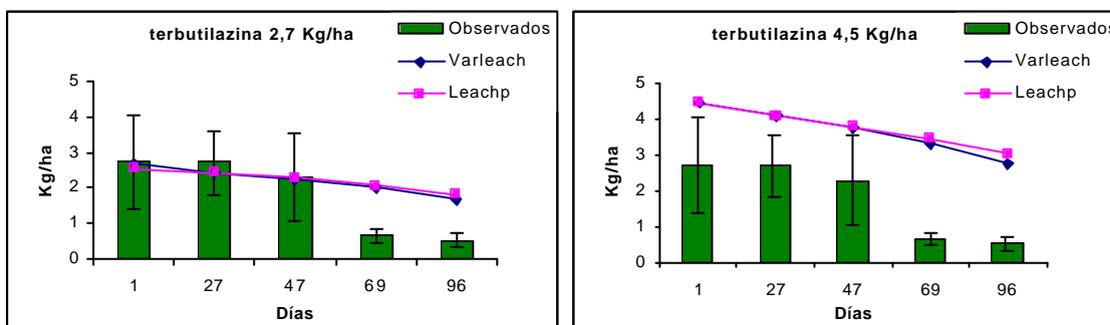


Figura nº 65. Comparación de la simulación por VARLEACH y LEACHP, según la dosis inicial aplicada. Residuos totales de terbutilazina en el perfil.

Se puede observar en la figura nº 65, como el ajuste de los modelos en la nueva simulación es bastante bueno, exceptuando la sobrestimación al final de la experiencia, ya encontrada en los demás casos expuestos en la figura nº 64.

En la tabla nº 51, pueden verse los índices estadísticos correspondientes a la simulación expuesta en la última figura. Se puede comprobar como la eficiencia del

modelo ya es positiva ($EM > 0$) lo que indica que la simulación descrita por ambos modelos es satisfactoria.

terbutilazina 2,7 Kg/ha	Generales		
	ET	ECM	EM
LEACHP	0,356	0,491	0,207
VARLEACH	0,316	0,446	0,344

Tabla n° 51. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbutilazina (dosis aplicada = 2,7 Kg/ha) en el perfil estudiado. **ET:** Error total; **ECM:** Error cuadrático medio; **EM:** Eficiencia del modelo.

Está pues claro que algo erróneo existe al inicio de la experiencia en las subparcelas tratadas con la dosis completa de terbutilazina.

El aspecto que si que parece darse en común en las cuatro situaciones de la figura n° 64, es el de la sobrestimación de la cantidad de residuos al final de la experiencia. Pudiera ser, que tanto la pauta de degradación como el fenómeno de la adsorción del herbicida a los coloides del suelo en el campo, fueran distintas a las calculadas en el laboratorio. Es decir, parece ser como si la vida media de estos herbicidas fuese realmente inferior a la calculada y por ello la degradación es más rápida y/o que el coeficiente de adsorción en campo fuese menor al calculado y entonces al retenerse menos los herbicidas en el suelo tienden a lixiviar por debajo del perfil estudiado y por eso existen menos residuos al final de la experiencia.

En la figura n° 66, se pueden observar las simulaciones hechas con ambos modelos, cambiando los parámetros que definen la vida media y el coeficiente de adsorción de los dos herbicidas. Se introdujeron en el modelo, las vidas medias y coeficientes de adsorción más frecuentes de los encontrados en la literatura. En la tabla n° 52, se muestran dichos valores, el rango de valores encontrado y los calculados en laboratorio en el IVIA.

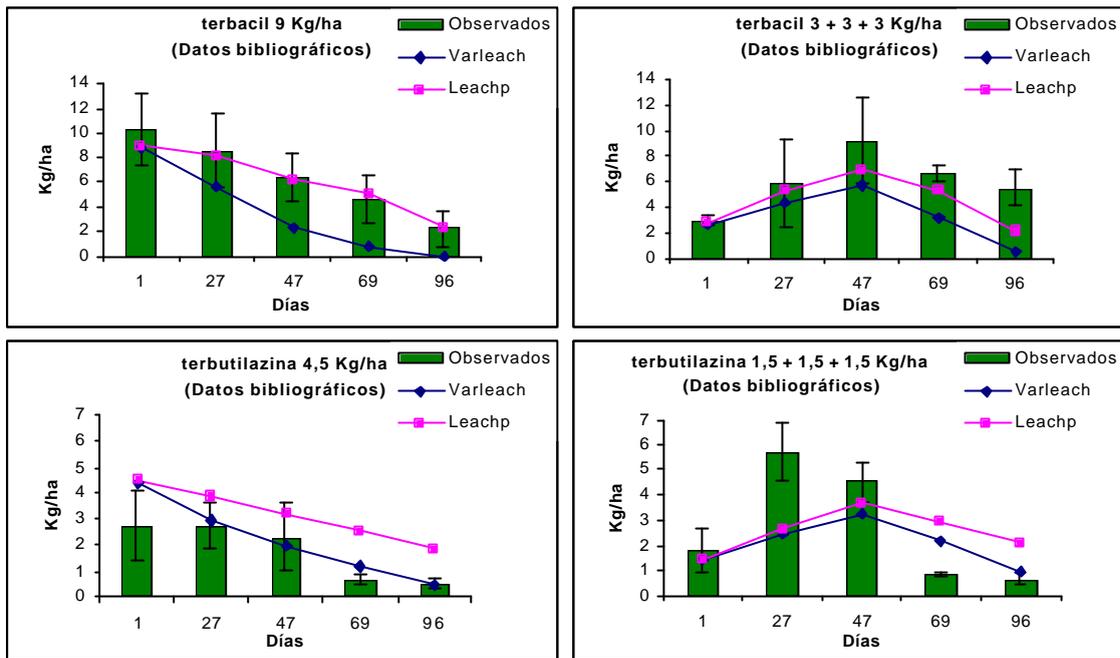


Figura n° 66. Residuos totales de los herbicidas terbacil y terbutilazina simulados por los modelos LEACHP y VARLEACH (datos de degradación y adsorción provenientes de la bibliografía) en el perfil del suelo estudiado (0-30 cm) frente a los residuos observados.

	Vida media (días)		Coeficiente de adsorción (K_{OC})			
	IVIA	LITERATURA	IVIA	LITERATURA		
		Frecuente	Rango	Frecuente	Rango	
terbacil	248	120	50-180	339	55	41-120
terbutilazina	151	60	30-100	443	278	278-814

Tabla n° 52. Vidas medias y coeficientes de adsorción calculados en laboratorio en el IVIA y procedentes de bibliografía (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology y Bernhard Gottesbüren).

El primer aspecto que resalta de la figura n° 66, es que la estimación de los modelos ya no es igual. El modelo VARLEACH, estima una cantidad de residuos en el perfil menor que el LEACHP. Este aspecto es mucho más significativo cuando los tratamientos se hacen con la dosis inicial completa en vez de partida en tres momentos.

Esta diferencia de comportamiento, se debe en el caso del herbicida terbacil, a la forma que tienen ambos modelos de tratar el flujo de agua a través del suelo. El modelo VARLEACH, hasta que no tiene a capacidad de campo la capa superior del perfil, no realiza el flujo de agua hacia la capa inmediata inferior, pero en el caso de riegos de inundación esto ocurre muy rápido, por lo que el herbicida disuelto en el agua de esa capa (que será bastante ya que $K_{OC} = 55$) lixiviará de inmediato. En cambio el modelo LEACHP, infiltra el agua de forma lenta, a un valor de $0,25 \text{ l/m}^2$ cada intervalo de tiempo de agua por lo que aunque los dos modelos disponen de la misma cantidad de herbicida en solución dispuesto a lixiviar, el VARLEACH lo hace antes.

En la figura nº 67, se pueden comprobar las cantidades de residuos de los dos herbicidas que ambos modelos predicen que drenarán por debajo del perfil estudiado considerando los datos de degradación y adsorción encontrados en la literatura.

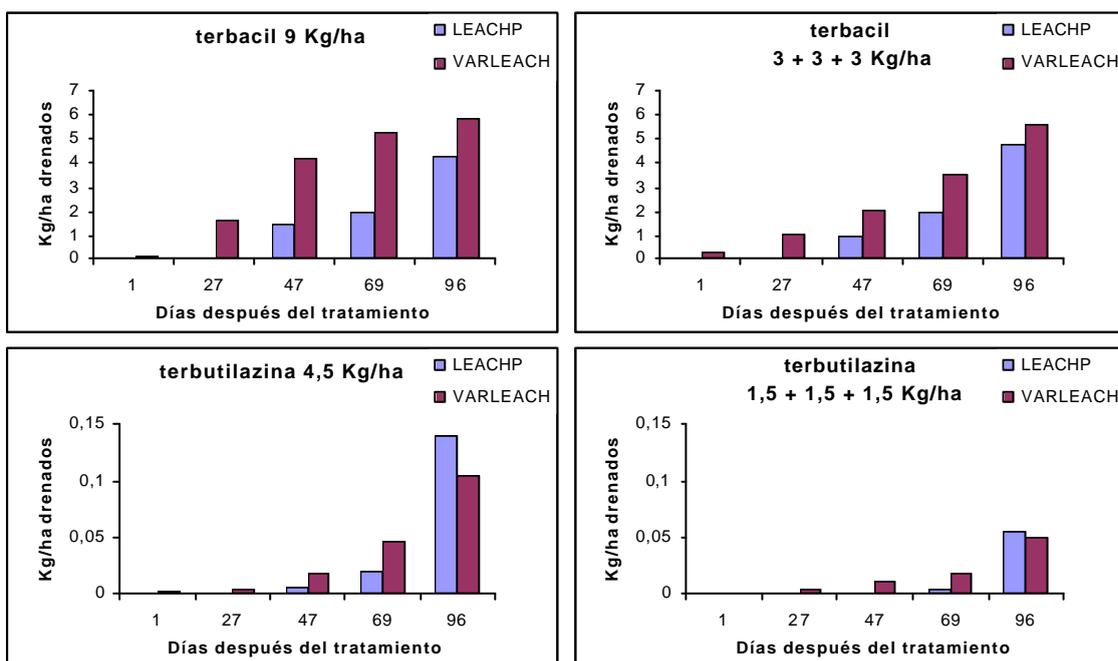


Figura nº 67. Cantidad de residuos drenados fuera del perfil predichos por los modelos VARLEACH y LEACHP.

Se observa, que la cantidad de residuos de terbacil drenados fuera del perfil siempre es mayor en el caso del VARLEACH frente al LEACHP, lo que clarifica la

diferencia de comportamiento en cuanto a la acumulación de residuos en el perfil (ver figura nº 66.). En cuanto al herbicida terbutilazina la diferencia de la simulación de su disipación no es debida a diferente lixiviación como muestra la figura nº 67. Descartada la lixiviación, quedaría el factor degradación. Ambos modelos, tienen una forma muy similar de tratar el fenómeno de la degradación sobre todo en cuanto al factor temperatura, sin embargo es posible que la diferencia en la predicción de ambos modelos sea debida a la forma en que ambos modelos tratan la influencia de la humedad en la degradación. Así, el modelo VARLEACH, simula un aumento de la degradación exponencial con el aumento de la humedad del suelo, mientras que el LEACHP es lineal. Esta diferencia se ve favorecida en el caso del herbicida terbutilazina por tener una vida media menor (mayor constante de degradación).

Por otra parte, la bondad en la simulación de ambos modelos con datos procedentes de literatura es en algunos casos bastante buena, pero en otros al no ajustarse tan bien los valores predichos de los observados a lo largo del tiempo que dura experiencia, es necesario usar los índices estadísticos de la tabla nº 53, para una mejor evaluación del comportamiento de ambos modelos.

LEACHP	Generales		
	ET	ECM	EM
terbacil 9 Kg/ha	0,075	0,102	0,944
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,251	0,317	0,096
terbutilazina 4,5 Kg/ha	0,785	0,813	-1,16
terbutilazina 1,5 + 1,5 + 1,5 Kg/ha	0,586	0,680	0,207

VARLEACH	Generales		
	ET	ECM	EM
terbacil 9 Kg/h	0,458	0,048	-0,22
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,453	0,530	-1,52
terbutilazina 4,5 Kg/ha	0,306	0,444	0,350
terbutilazina 1,5 + 1,5 + 1,5 Kg/ha	0,491	0,632	0,317

Tabla nº 53. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de los residuos totales de terbacil y terbutilazina en el perfil estudiado. Datos de degradación y adsorción de ambos herbicidas procedentes de la bibliografía **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo.

En la tabla nº 53, se observa como sólo hay un caso de mala eficiencia del modelo, en las simulaciones hechas con el modelo LEACHP, que es cuando se simula el tratamiento completo de la terbutilazina, siendo los demás satisfactorios, incluso la simulación del tratamiento completo del terbacil tiene un valor próximo a la perfección (EF = 0,944). En cuanto al modelo VARLEACH, se puede comprobar como no simula bien los tratamientos con terbacil (EF < 0) aunque si los de terbutilazina (EF > 0).

En resumen se puede decir, que el modelo LEACHP se comporta ligeramente mejor con los datos obtenidos en laboratorio que con los procedentes de bibliografía con el herbicida terbacil, en cambio con la terbutilazina parece que es al revés.

Por otro lado, el modelo VARLEACH, simula mucho mejor el comportamiento del terbacil con datos obtenidos en laboratorio que introduciendo datos bibliográficos, mientras que el herbicida terbutilazina se simula mejor con datos procedentes de bibliografía.

Por lo tanto se debe de pensar en la posible sobrestimación de los valores de degradación y adsorción del herbicida terbutilazina obtenidos en laboratorio, frente a lo que ocurre en campo.

Hasta este momento tan solo se han evaluado las simulaciones de los dos modelos, teniendo en cuenta la cantidad total de residuos de ambos herbicidas en el perfil. Sin embargo aun no hemos evaluado la distribución de estos residuos en cada una de las 6 capas de 5 cm en que esta dividido el perfil.

En la figura nº 68, se presentan los resultados de la simulación hecha con ambos modelos en el caso de los dos tipos de tratamiento con el terbacil, completo (9 Kg/ha) en la columna situada a la izquierda y partido (3 + 3 + 3 Kg/ha) en la columna situada en la derecha. Cada gráfica representa la distribución de los residuos del herbicida por profundidades en un determinado día de muestreo.

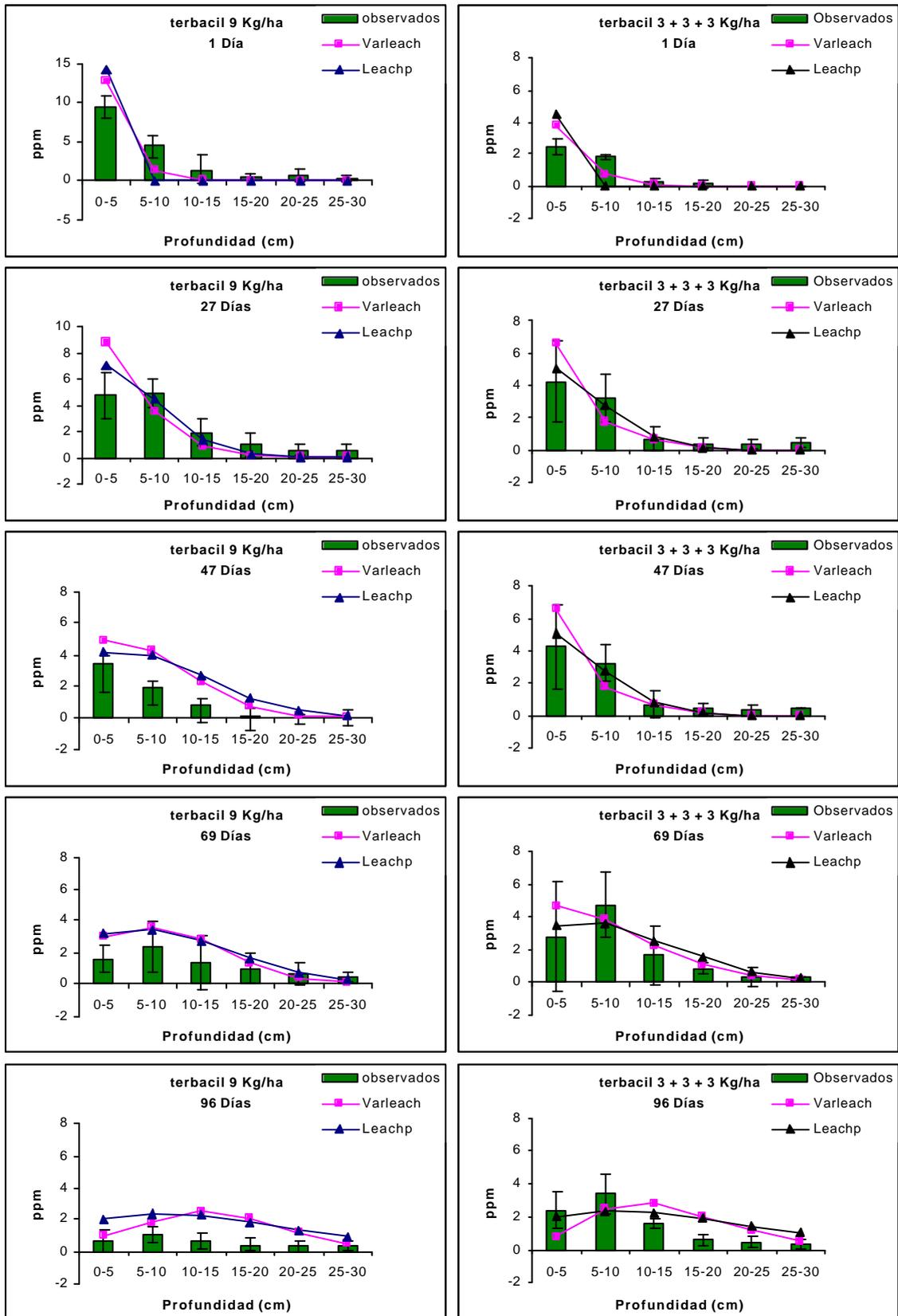


Figura n° 68. Simulación de la distribución de los residuos de terbacil en el perfil.

Ambos modelos se comportan de forma parecida tanto en el tratamiento completo como en el partido, no parecen haber diferencias significativas (al menos visuales) entre la manera que tienen ambos de predecir la distribución de los residuos.

Se puede decir, que en los primeros muestreos, ambos modelos tienden, en general, a la infraestimación de la cantidad de residuos acumulados en cada capa, mientras que a partir del tercer muestreo (47 días después del tratamiento) tienden a sobrestimar los residuos.

En la tabla n° 54, se presentan los índices estadísticos correspondientes a la simulación de la distribución de los residuos del herbicida terbacil.

LEACHP	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
terbacil 9 Kg/ha	0,747	1,013	0,33	0,322	0,431	0,473	0,489
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,399	0,526	0,736	0,029	0,074	1,029	1,030

VARLEACH	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
terbacil 9 Kg/ha	0,715	0,940	0,429	0,272	0,380	0,497	0,510
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,528	0,772	0,432	0,036	0,069	0,648	0,649

Tabla n° 54. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución de los residuos del herbicida terbacil en el perfil estudiado. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo; **CRM**: Coeficiente residual de masa; **CD**: Carga de degradación; **CDT**: Coeficiente de determinación; **CF**: Coeficiente de forma.

Como se puede comprobar, que el índice EF, es en los 4 casos mayor que cero, por lo tanto se puede considerar la eficiencia de los modelos como satisfactoria en cuanto a la distribución de los residuos en el perfil. Siendo la simulación del LEACHP en el caso del tratamiento partido con terbacil la mejor al acercarse más el valor de EF a la unidad. Esta última afirmación también se puede comprobar viendo que el valor del error total ET, es en este caso el más próximo a cero.

Hasta ahora siempre nos habíamos fijado en los índices estadísticos generales, sin embargo en la tabla anterior también se exponen lo que evalúan la componente de degradación y la de distribución en la discrepancia total.

Así, se puede comprobar en primer lugar que aunque los modelos hacen una predicción satisfactoria, esta no es perfecta ya que $EM \neq 1$. En los 4 casos expuestos en la tabla anterior, se tiende a la sobrestimación de los residuos en cada capa como se puede comprobar viendo el coeficiente CRM que siempre es mayor que cero, siendo el de la simulación del tratamiento partido casi perfecto $CRM = 0,029$ y $0,036$. Esto nos indica también, que la discrepancia con el error total va a tener poco que ver con la degradación.

Si se observa el índice CD (carga de degradación), que nos indica el valor de la discrepancia total debida a degradación únicamente, se comprueba que es muy bajo en el caso del tratamiento partido mientras que en el tratamiento completo es del 38% en el caso del VARLEACH y del 43 % en el caso del LEACHP.

Observando los índices estadísticos que nos evalúan el efecto de la distribución en la discrepancia total del error, se puede comprobar en el caso del tratamiento partido simulado con el LEACHP una distribución de los mismos casi perfecta al estar muy próximos a la unidad.

Otra simulación, que viendo los coeficientes ET, EM y CD era considerada como muy buena era la del VARLEACH con el tratamiento partido, pero viendo el coeficiente de forma CF se comprueba que no se acerca tanto a la unidad como en la simulación con el LEACHP y por lo tanto se puede decir que el escaso error en la simulación es debida a la inadecuada posición de los residuos en el perfil con respecto a los datos observados.

Al igual que se hizo para el caso del estudio de los residuos totales en el perfil, también vamos a analizar la distribución de los residuos en las simulaciones descritas por ambos modelos con datos de degradación y adsorción procedentes de la bibliografía. Este estudio se puede observar en la figura nº 69.

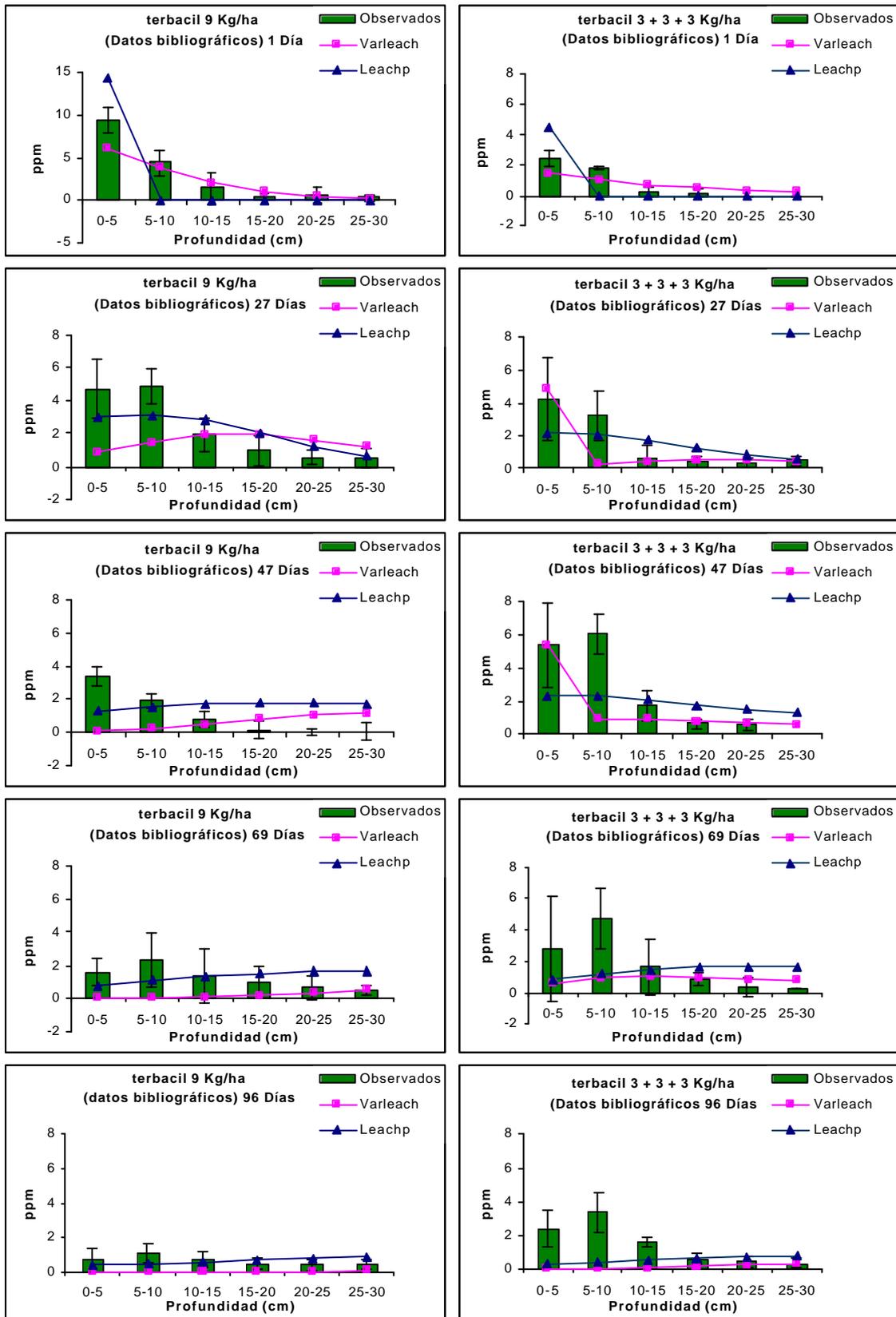


Figura n° 69. Simulación de la distribución de los residuos de terbacil en el perfil. Datos bibliográficos.

En este caso se puede observar al igual que ocurrió cuando se evaluaron la cantidad de residuos en el perfil, que existe un comportamiento diferente de ambos modelos. Dando un rápido vistazo a la figura nº 69, se puede observar el hecho de la diferente forma de tratamiento del herbicida aplicado durante el primer instante. El modelo LEACHP, el primer día de muestreo, acumula todos los residuos en la primera capa, mientras que el VARLEACH, ya los ha distribuido en el perfil según el coeficiente de adsorción del herbicida y el flujo de agua existente.

En la tabla nº 55, se pueden observar los índices estadísticos que nos ayudarán a una mejor evaluación de la simulación de ambos modelos.

LEACHP	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
terbacil 9 Kg/ha	0,709	0,992	0,363	0,020	0,029	0,622	0,622
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,757	0,988	0,071	-0,247	-0,326	2,731	3,245
VARLEACH	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
terbacil 9 Kg/ha	0,701	0,972	0,389	-0,416	-0,593	1,856	2,344
terbacil 3 + 3 + 3 Kg/ha	0,621	1,012	0,085	-0,451	-0,726	1,482	2,027

Tabla nº 55. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución de los residuos del herbicida terbacil en el perfil estudiado. Datos de degradación y adsorción procedentes de bibliografía. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo; **CRM**: Coeficiente residual de masa; **CD**: Carga de degradación; **CDT**: Coeficiente de determinación; **CF**: Coeficiente de forma.

Observando la tabla anterior, también podemos afirmar que las simulaciones descritas por ambos modelos son satisfactorias, al tener el índice $EM > 0$, siendo de nuevo el caso del tratamiento partido en ambos modelos el mejor simulado. Aun así, los errores totales ET, nos indican, al ser más grandes que en el caso de los errores totales obtenidos con las simulaciones hechas con datos de laboratorio, que la simulación es peor.

Los índices que evalúan la carga degradativa que tiene el error total, nos indican en primer lugar que menos en la simulación del tratamiento completo hecha con el LEACHP los residuos en el perfil están infraestimados en cada capa ($CRM < 0$) y en

segundo lugar, que existe una carga degradativa relativamente grande en las simulaciones con el VARLEACH con respecto a las del LEACHP.

Finalmente, los índices que evalúan la carga distributiva sobre el error total, CDT y CF, nos indican una buena posición de los residuos en cada capa del perfil tan solo en el caso de la simulación del tratamiento completo con el LEACHP, los otros 3 casos se alejan bastante de dar buenas predicciones de la posición de los residuos en el perfil.

Como resumen de la modelización de esta experiencia, se podría decir que en general, el comportamiento del herbicida terbacil esta bastante bien simulado mediante ambos modelos usando datos de degradación y adsorción obtenidos en laboratorio, mientras que el herbicida terbutilazina ha sido mejor simulado por ambos modelos usando datos de degradación y adsorción procedentes de bibliografía.

Hay que indicar también, la diferente forma que tienen ambos modelos de tratar el flujo del agua y los solutos a través del suelo, que si bien en un principio (figura nº 64) no se nota al tener los dos herbicidas altos coeficientes de adsorción, si que se puede más tarde comprobar (figura nº 66) al introducir los coeficientes de adsorción procedentes de la bibliografía que son menores. Esto explica la distinta predicción que ambos modelos hacen de la cantidad total de residuos de terbacil encontrada en el perfil en la figura nº 66. Sin embargo, la diferente predicción del comportamiento del herbicida terbutilazina que hacen los dos modelos en la misma figura, no se deben a diferencias en cuanto a lixiviación; En este caso son debidas a que en el modelo VARLEACH el efecto de la humedad sobre la degradación aumenta de forma exponencial, mientras que en el LEACHP, el efecto de la humedad sobre la constante de degradación es dentro de un rango, constante y fuera de este rango se produce tanto para contenidos bajos como altos de humedad una disminución de la constante de degradación, siendo este efecto más notorio para el herbicida terbutilazina que para el herbicida terbacil al tener el primero una vida media menor.

9.5.2. Modelización de la experiencia del capítulo n° 3. Penetración y degradación del herbicida terbutilazina en el suelo. Efectos del riego de incorporación.

A modo de recordatorio, tan solo indicar que esta experiencia consistió en el tratamiento con el herbicida terbutilazina de subparcelas de 8 m², a una dosis de 4,5 Kg/ha. Normalmente después de un tratamiento se da un riego para incorporar el herbicida, pero en esta experiencia, además de dicho tipo de manejo al que a partir de ahora llamaremos **NORMAL**, se trato de incorporar el herbicida de otras maneras.

Así, otras subparcelas fueron regadas antes de tratar, **PRE-SAZON**, otras fueron tratadas al atardecer cuando ya no había luz solar, **SIN LUZ SOLAR**, otras fueron tratadas y no se las regó hasta que hubiesen acumulado un déficit hídrico de 50 mm de evaporación, **E₀ = 50**, en otras se hizo lo mismo que en las anteriores pero con un déficit hídrico mayor, **E₀ = 100**, y por último en otras subparcelas el herbicida se aplicó disuelto en el agua de riego, **HERBIGACION**.

En los 6 diferentes tipos de parcelas, se hicieron 5 muestreos a lo largo del tiempo (6, 35, 75, 110 y 152 días después del tratamiento), distinguiendo dentro del perfil estudiado (0-30 cm), 6 capas de 5 cm cada una.

De las 6 situaciones existentes se van a modelizar 5, pues el tratamiento denominado herbigación, no puede ser modelizado por los modelos LEACHP y VARLEACH.

Los parámetros introducidos necesarios para el funcionamiento de los modelos, son los mismos que se adoptaron en la simulación de la anterior experiencia en el caso del tratamiento del herbicida terbutilazina con la dosis 4,5 Kg/ha y que se mostraron en la tabla n° 9.3., con las siguientes excepciones:

- El fichero de datos meteorológicos es por supuesto distinto, correspondiente a la época en la cual se realizó la experiencia: Noviembre de 1995-Abril de 1996.
- Cambian toda clase de fechas: Inicio de la simulación, último día de la simulación y fechas de muestreos.
- Cambio de la humedad inicial del perfil al inicio de la experiencia.

A continuación, en la figura nº 70, se muestra la simulación de la cantidad total de residuos encontrados en el perfil del suelo con los modelos LEACHP y VARLEACH en los 5 casos comentados. Las gráficas muestran además los valores observados en los 5 días de muestreo.

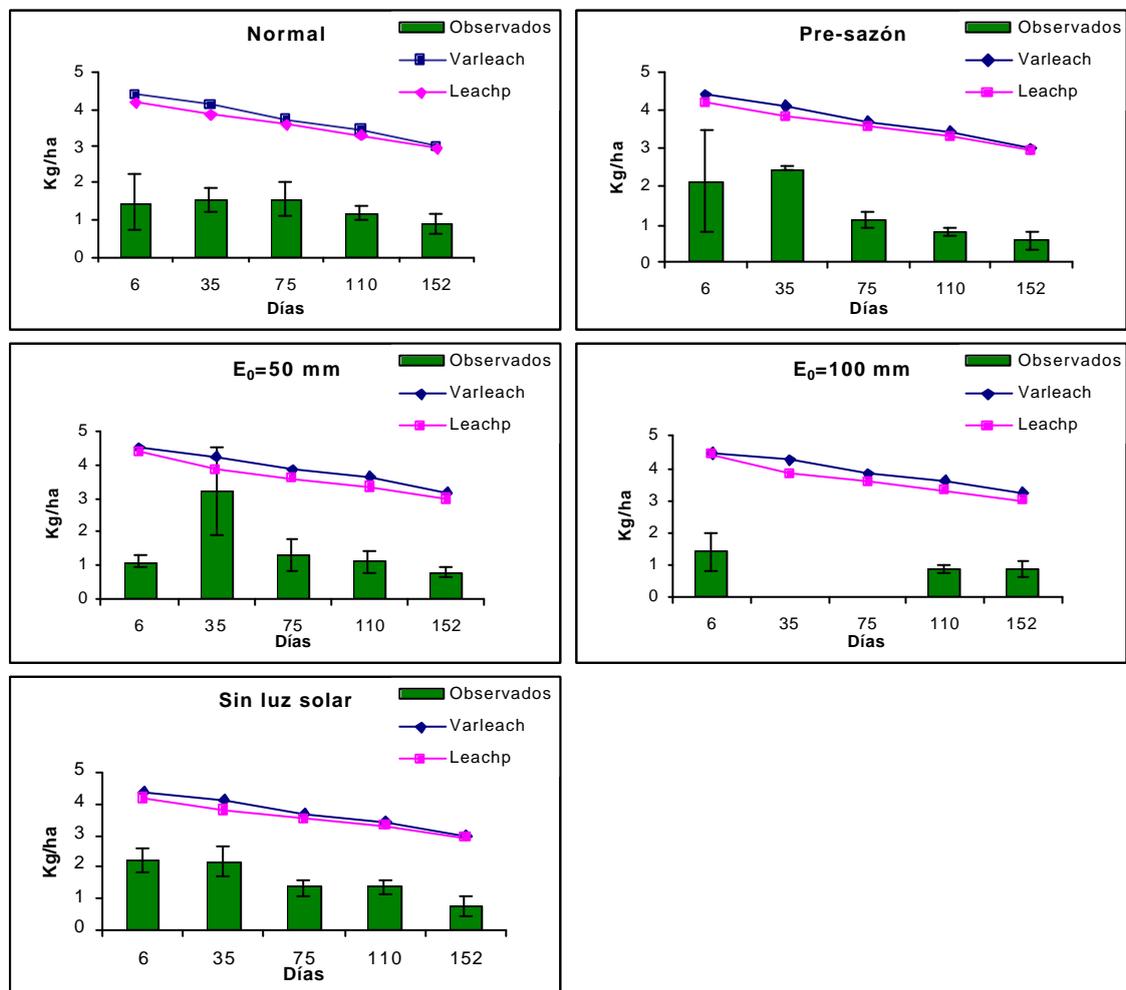


Figura nº 70. Simulación del contenido total de residuos del herbicida terbutilazina en el perfil (0-30 cm) por los modelos LEACHP y VARLEACH.

En la figura nº 70, se puede en primer lugar, observar la similitud en la predicción de la cantidad total de residuos por ambos modelos y en segundo lugar una clara sobrestimación por parte de ambos modelos.

En la tabla nº 56, se muestran los índices estadísticos correspondientes a la evaluación de las simulaciones de la figura nº 70.

VARLEACH	Generales		
	ET	ECM	EM
Normal	1,782	1,798	-94,9
Pre-sazón	1,626	1,646	-8,67
E ₀ = 50 mm	1,545	1,623	-7,14
E ₀ = 100 mm	2,601	2,61	-114
Sin luz solar	1,377	1,380	-14,0

LEACHP	Generales		
	ET	ECM	EM
Normal	1,662	1,667	-82,0
Pre-sazón	1,516	1,545	-7,52
E ₀ = 50 mm	1,511	1,637	-7,28
E ₀ = 100 mm	2,406	2,431	-98,5
Sin luz solar	1,271	1,278	-11,8

Tabla nº 56. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la cantidad total de residuos predicha por los modelos LEACHP y VARLEACH. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo.

Se puede comprobar en la tabla anterior lo visto en la figura nº 70, es decir ambos modelos resultan totalmente insatisfactorios en la predicción de los residuos totales en el suelo, al ser en los 5 casos EM < 0. Además se puede ver como el error total ET, es también alto.

Al igual que ocurrió en la modelización de la primera experiencia (figura nº 64.), parece que la pauta de disipación del herbicida terbutilazina simulada por los modelos, sea muy similar a la observada en campo en las 5 situaciones estudiadas. Tan sólo

difiere en la cantidad inicial de residuos encontrados en el perfil en el primer muestreo (6 días después del tratamiento). Como en la primera experiencia, existe alguna causa por la cual al inicio de la experiencia hay una gran disipación de herbicida y que ambos modelos no son capaces de simular. Si en vez de introducir en los modelos la dosis inicial real (4,5 Kg/ha) introdujésemos una dosis inicial igual a la cantidad de residuos encontrados en el perfil el primer día de muestreo, tendríamos los resultados que se muestran en la figura n° 71.

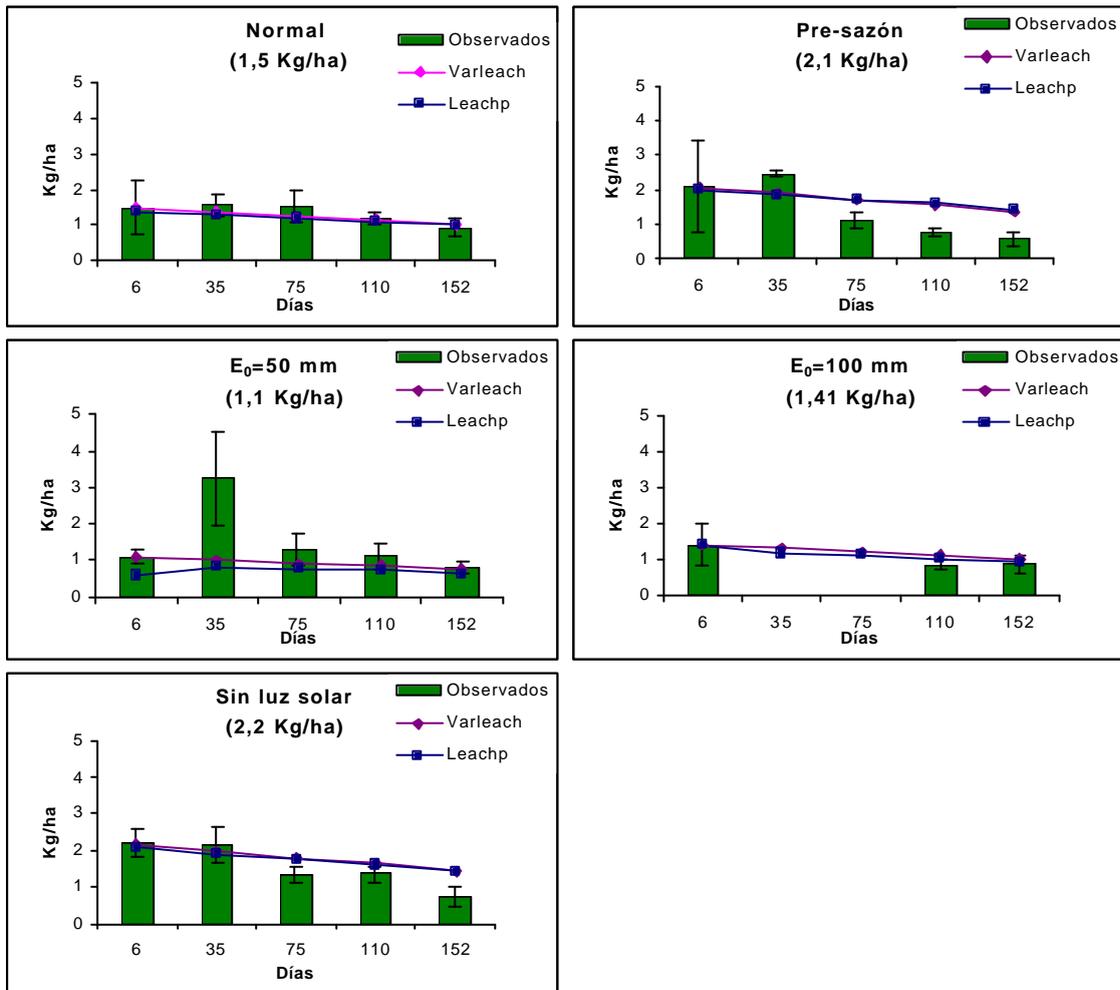


Figura n° 71. Simulación del contenido total de residuos del herbicida terbutilazina en el perfil (0-30 cm) por los modelos LEACHP y VARLEACH. Dosis iniciales del tratamiento iguales a la cantidad de residuos encontrados el primer día de muestreo.

Se puede comprobar en la anterior figura como el ajuste de ambos modelos es bastante bueno en los 5 estudios realizados, tan solo hay una infraestimación de la

cantidad de residuos en el perfil en el 2º día de muestreo en el tratamiento en el cual no se dio ningún riego hasta que no hubo una acumulación de evaporación de 50 mm.

En la tabla nº 57, se muestran los índices estadísticos correspondientes a la evaluación del comportamiento de ambos modelos en la simulación de la figura nº 71.

VARLEACH	Generales		
	ET	ECM	EM
Normal 1,5 Kg/ha	0,098	0,012	0,54
Pre-sazón 2,1 Kg/ha	0,404	0,446	0,287
E ₀ = 50 mm 1,1 Kg/ha	0,377	0,656	-0,33
E ₀ = 100 mm 1,41 Kg/ha	0,134	0,169	0,514
Sin luz solar 2,2 Kg/ha	0,216	0,263	0,455

LEACHP	Generales		
	ET	ECM	EM
Normal 1,5 Kg/ha	0,133	0,158	0,251
Pre-sazón 2,1 Kg/ha	0,422	0,465	0,22
E ₀ = 50 mm 1,1 Kg/ha	0,523	0,742	-0,70
E ₀ = 100 mm 1,41 Kg/ha	0,076	0,103	0,818
Sin luz solar 2,2 Kg/ha	0,230	0,261	0,461

Tabla nº 57. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la cantidad total de residuos predicha por los modelos LEACHP y VARLEACH. Dosis inicial simulada igual a la cantidad de residuos encontrados en el primer día de muestreo. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo.

Se puede comprobar como el índice EM en este caso ya es positivo lo que indica una simulación satisfactoria de los modelos, excepto como ya habíamos indicado con anterioridad en el tratamiento E₀ = 50 mm (EM < 0). Además se puede ver como el valor del índice ET ha bajado sustancialmente.

También se hizo la simulación con ambos modelos pero cambiando los parámetros que definen la degradación y la adsorción del herbicida terbutilazina obtenidos en laboratorio, por aquellos procedentes de la bibliografía y expuestos en la tabla nº 51., con el objetivo de ver si al menos al final de la experiencia la cantidad de

residuos observados en el perfil se ajustaba a los observados, al ser tanto la vida media como el coeficiente de adsorción del herbicida terbutilazina procedentes de bibliografía, menores que los calculados en laboratorio.

No se exponen ni los gráficos obtenidos ni el conjunto de índices estadísticos que evalúan la simulación ya que ésta no es satisfactoria, siguiendo una pauta de disipación totalmente distinta a la observada.

Ahora, se va a analizar la bondad de las predicciones en cuanto a la distribución de los residuos en cada una de las capas de 5 cm en las que fue dividido el perfil de 30 cm.

En la figura nº 72. se pueden observar las gráficas correspondientes a las simulaciones realizadas con ambos modelos de la situación NORMAL (tratamiento más riego inmediato). La columna de la izquierda representa las simulaciones con datos procedentes íntegramente del IVIA, mientras que la columna de la derecha esta compuesta por las simulaciones hechas con datos de degradación y adsorción del herbicida terbutilazina procedentes de bibliografía. Cada columna de está compuesta por 5 gráficas, pertenecientes cada una a un día de muestreo.

Hay que hacer notar que las escalas del eje de ordenadas de las gráficas puede que sean diferentes unas de otras. Sí se ponían todas las gráficas con la misma escala se perdían en algunos casos la comparación visual entre datos observados y predichos, mientras que sí cada gráfica tenía su escala óptima no se percibe bien la disipación del herbicida a medida que transcurre el tiempo. En nuestro caso se ha intentado llegar a un equilibrio en este asunto, así, hay que tener en cuenta la escala del eje de ordenadas si se quieren comparar visualmente varias gráficas.

En primer lugar se puede observar como el modelo LEACHP, produce un movimiento de los residuos mayor que el modelo VARLEACH. Este último tiende a acumular los residuos en los primeros 5 cm del perfil a lo largo de toda la experiencia, tal y como ocurre con los valores observados, aunque en menor cantidad.

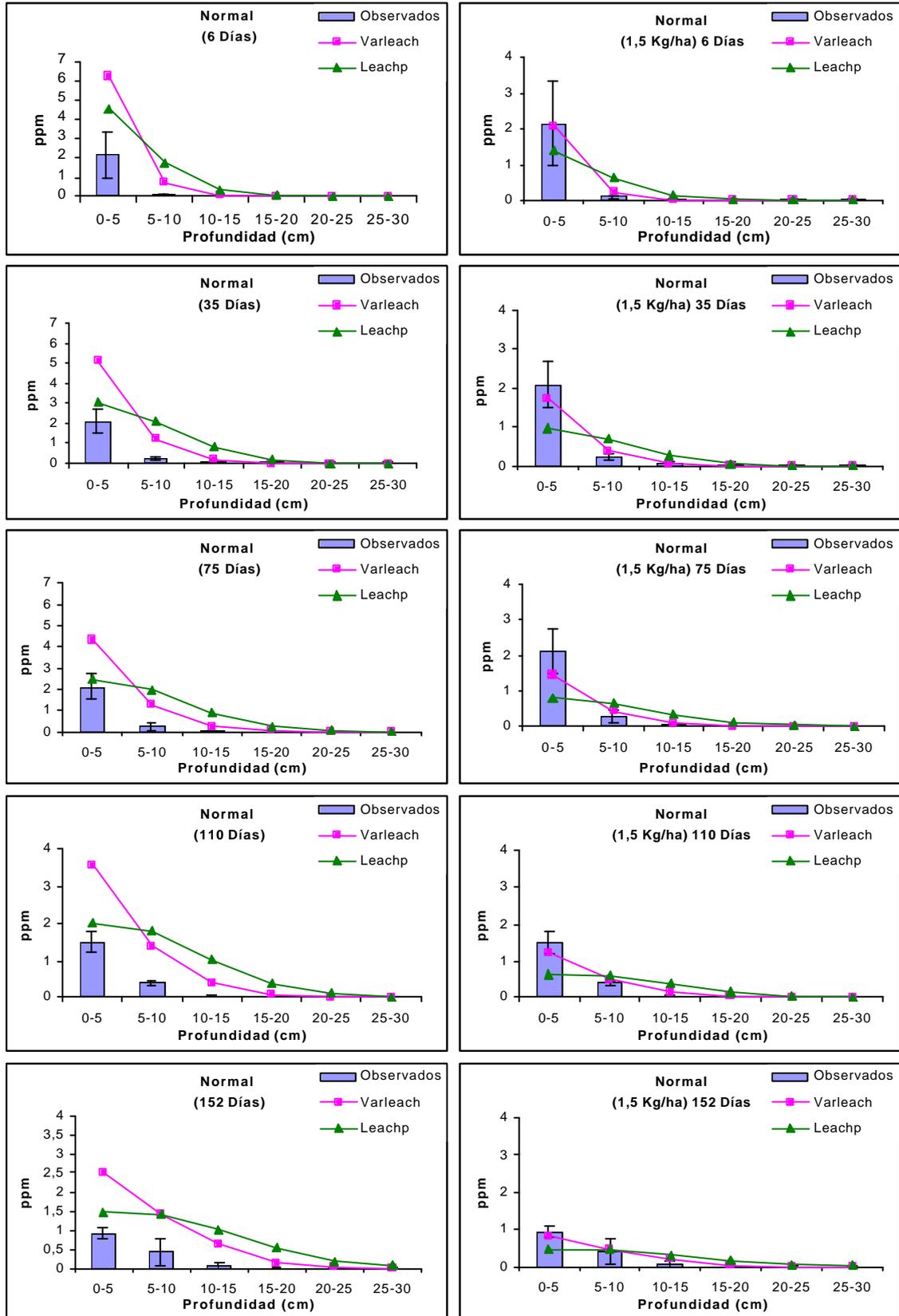


Figura n° 72. Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento NORMAL.

Es decir el modelo VARLEACH parece que predice correctamente la posición de los residuos en las capas del perfil, en cambio el LEACHP simula más movimiento hacia capas inferiores. Lo mismo ocurre en el caso de la columna de la derecha, donde están las gráficas que representan la comparación entre los valores simulados por los modelos con las dosis iniciales corregidas y los valores observados.

El hecho de que el VARLEACH simule menos movimiento de herbicida es debido a que el coeficiente de adsorción del herbicida terbutilazina es muy alto y deja muy poco producto en solución el cual es desplazado rápidamente por el primer riego, aunque no se puede observar gráficamente al haber poco herbicida disuelto en el agua. El siguiente desplazamiento del agua a través del perfil (siguiente riego o lluvia), tarda en llegar, por lo que permanece el herbicida en la capa superior del suelo. El LEACHP simula más movimiento ya que el flujo de agua es continuo, no a “golpes” como en el VARLEACH. Esta última afirmación, es contraria a lo ocurrido en la Modelización de la primera experiencia, donde ambos modelos generaban el mismo movimiento del herbicida terbacil (con un coeficiente de adsorción que aunque menor, 339 ml/g es del mismo orden que el del herbicida terbutilazina 443 ml/g). Lo que ocurre en este caso, es que tarda mucho tiempo en llegar un segundo riego (por lo tanto tarda el suelo en llegar a la capacidad de campo) y por lo tanto el VARLEACH no volvió a simular flujo de agua y solutos, mientras que el LEACHP fue infiltrando el agua del primer riego durante los 6 días hasta el primer muestreo, lixiviando junto con el agua del herbicida que iba resorbiéndose del suelo a medida que se equilibraba el sistema en cada intervalo de tiempo.

A continuación se representan en las figuras nº 73, nº 74, nº 75 y nº 76 las simulaciones descritas por los modelos en los casos de tratamiento en PRE-SAZON, $E_0 = 50$, $E_0 = 100$ y tratamiento SIN LUZ SOLAR, respectivamente. Todas las simulaciones obtenidas en las 4 figuras mencionadas (nºs 73-76), presentan las mismas características que las simulaciones de la figura nº 72, es decir, acumulación de los residuos en la capa superior del perfil por parte del modelo VARLEACH y moderada lixiviación de estos hacia capas inferiores por parte del modelo LEACHP.

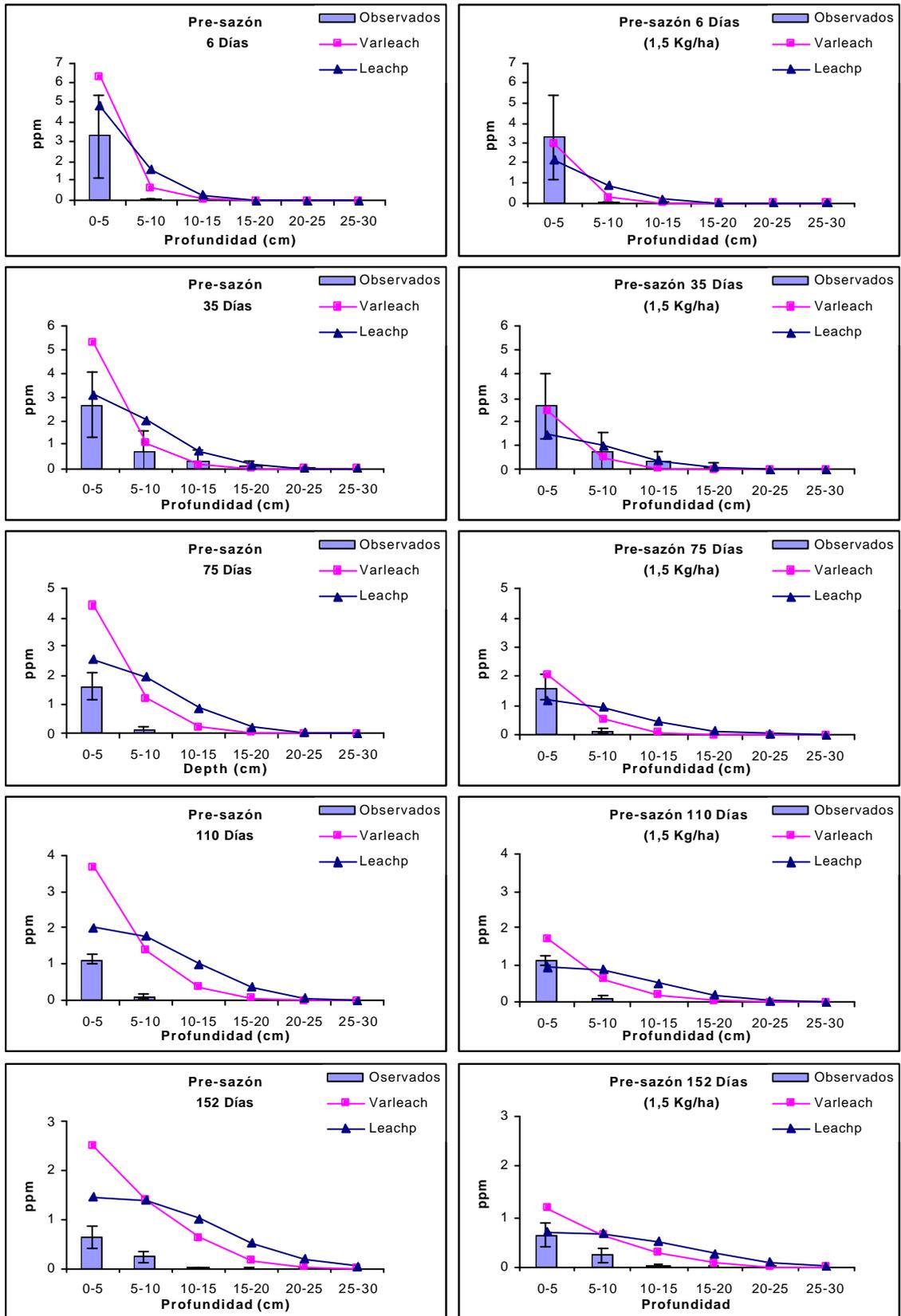


Figura n° 73. Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento PRE-SAZON.

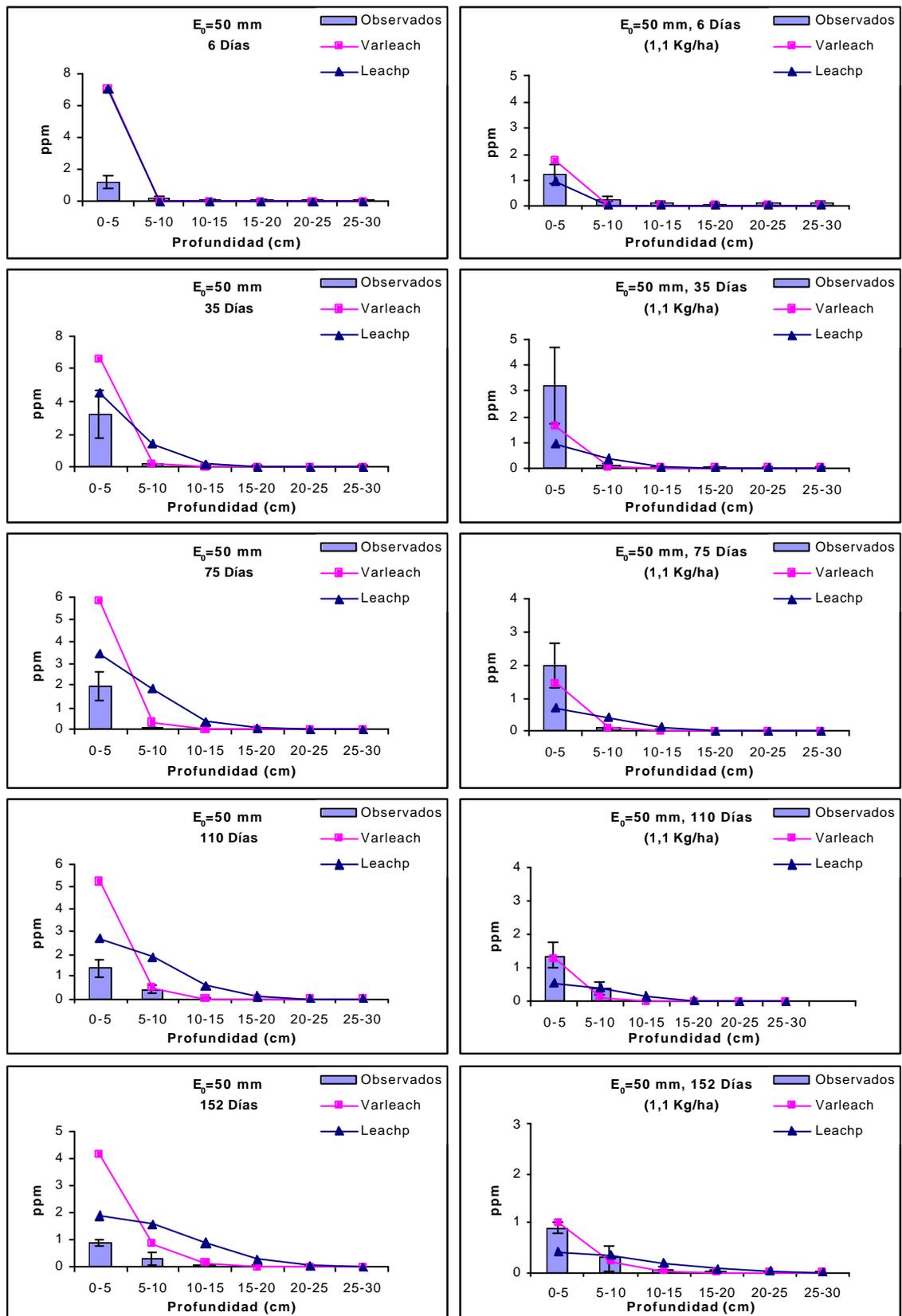


Figura n° 74. Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento $E_0 = 50$.

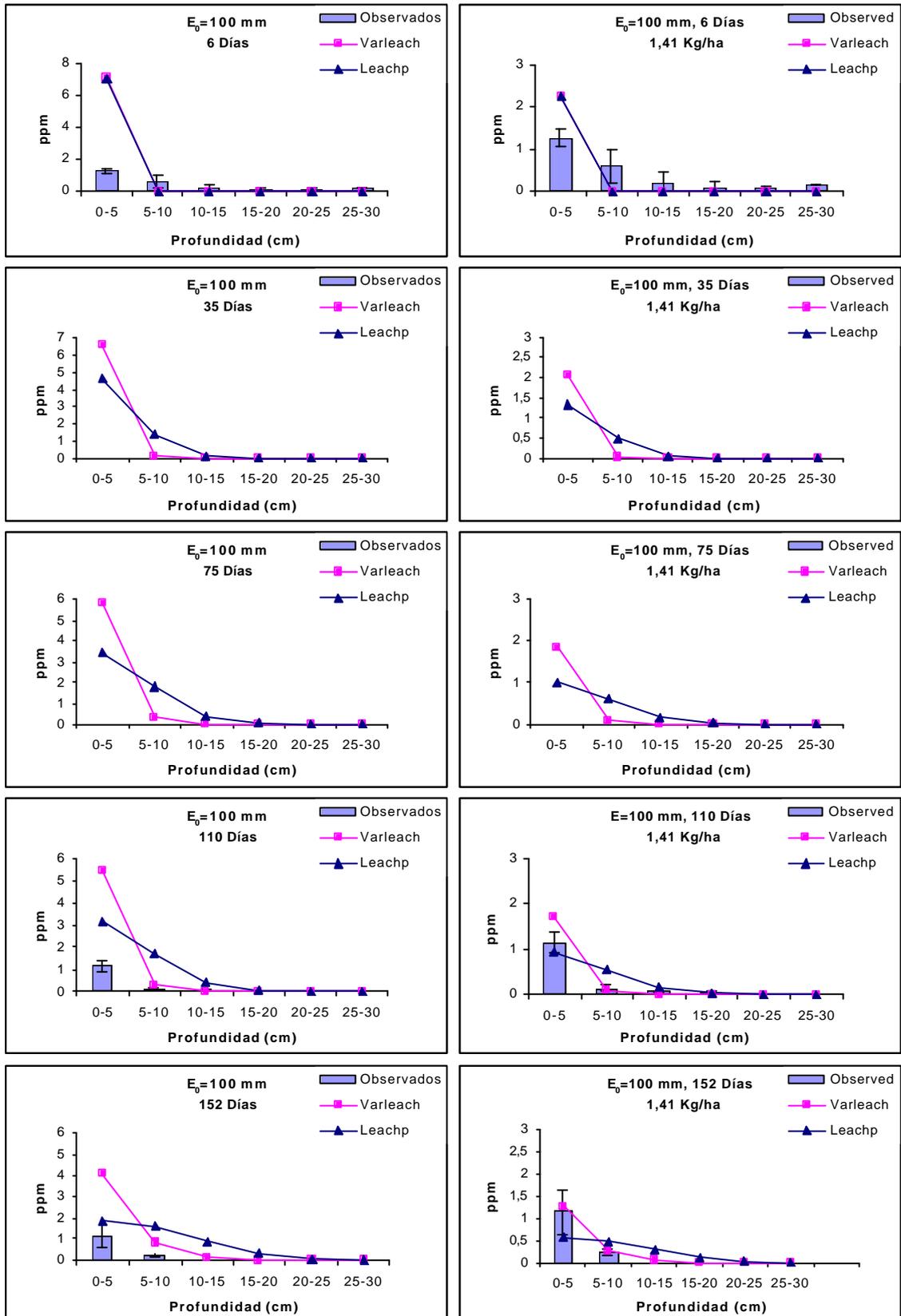


Figura n° 75. Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento $E_0 = 100$.

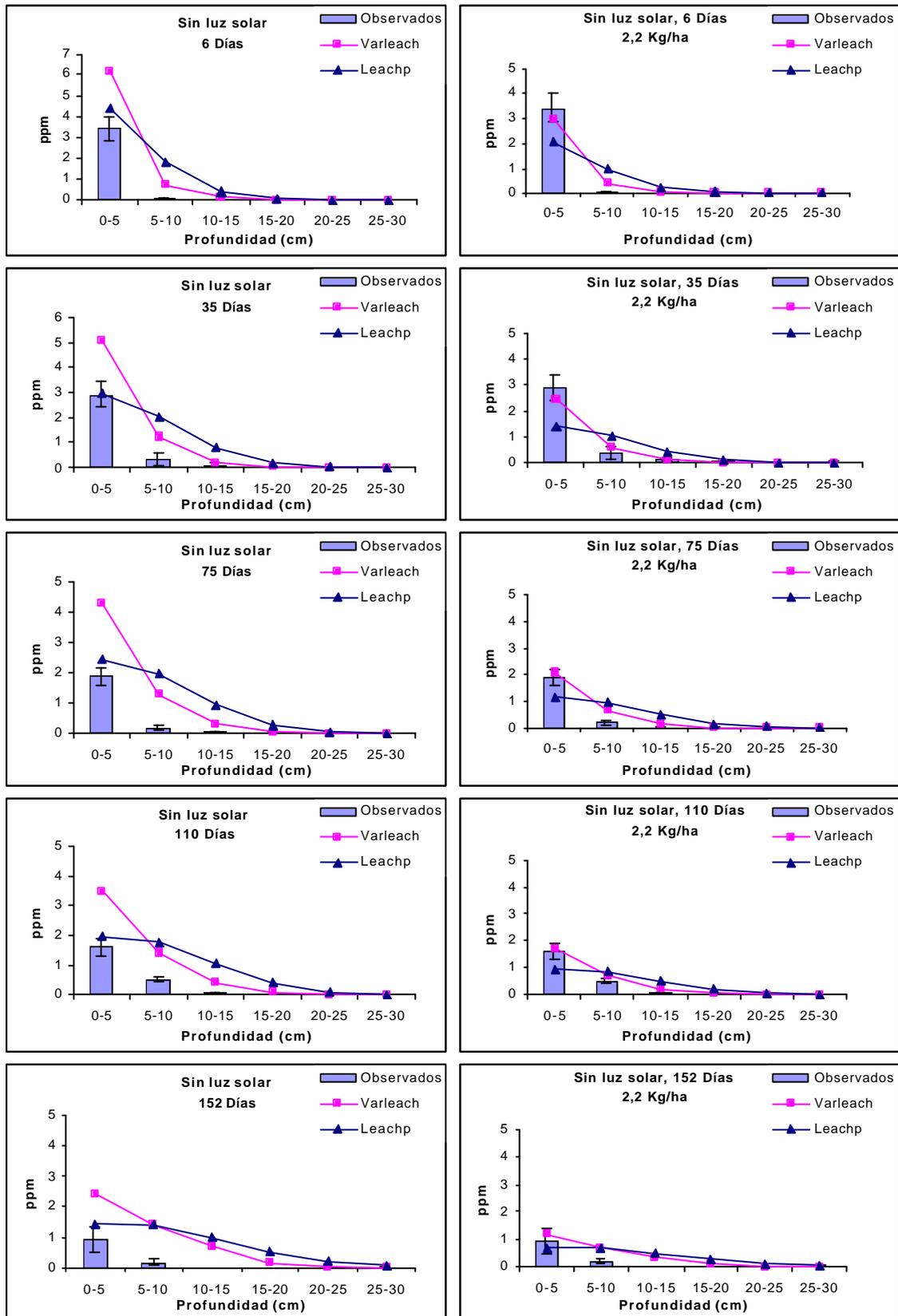


Figura n° 76. Simulación de la distribución de los residuos de terbutilazina en el perfil, con el tratamiento SIN LUZ SOLAR.

A continuación, se muestra en las tablas n° 58 y n° 59, los índices estadísticos correspondientes a las simulaciones hechas con ambos modelos en las 5 diferentes combinaciones tratamiento-riego, con la dosis real aplicada y con la dosis inicial aplicada igual a la cantidad de residuos encontrados en el primer día de muestreo respectivamente.

VARLEACH	General			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
Normal	1,801	3,345	-2,18	1,782	0,989	0,142	0,162
Pre-sazón	1,687	3,024	-1,05	1,626	0,964	0,195	0,221
E ₀ = 50 mm	2,096	4,802	-4,76	1,953	0,932	0,097	0,107
E ₀ = 100 mm	2,966	6,515	-18,3	2,494	0,841	0,036	0,040
Sin luz solar	1,366	2,338	-0,26	1,358	0,994	0,255	0,286
LEACHP	General			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
Normal	1,672	2,446	-0,69	1,662	0,993	0,287	0,372
Pre-sazón	1,520	2,157	-0,04	1,516	0,997	0,392	0,492
E ₀ = 50 mm	1,887	3,718	-2,32	1,761	0,933	0,170	0,195
E ₀ = 100 mm	2,742	5,416	-12,3	2,305	0,840	0,053	0,061
Sin luz solar	1,256	1,824	0,227	1,253	0,997	0,534	0,663

Tabla n° 58. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución del herbicida terbutilazina, en las 5 diferentes combinaciones del manejo tratamiento-riego. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo; **CRM**: Coeficiente residual de masa; **CD**: Carga de degradación; **CDT**: Coeficiente de determinación; **CF**: Coeficiente de forma.

En la tabla anterior, se puede apreciar como en todos los casos menos en uno (LEACHP-SIN LUZ SOLAR), la eficiencia del modelo es negativa ($EM < 0$), lo que nos indica que ambos modelos no predicen bien la distribución de los residuos de terbutilazina en el suelo, bien sea debido a que predicen una cantidad diferente en cada capa (carga degradativa) o que simplemente no simulan bien su localización dentro del perfil (carga distributiva).

Mirando el índice carga de degradación (CD) de la tabla anterior, nos damos cuenta que todo los valores son muy altos (el limite es la unidad) siendo el más bajo de

ellos $CD = 0,840$, lo que nos indica que lo más seguro es que la mala predicción de estos dos modelos sea debida casi enteramente al fenómeno de la degradación.

Al ser el índice CRM siempre mayor que cero, indica sobrestima de la distribución de los residuos en cada capa del perfil. Es decir, en general, en cada capa de 5 cm, los modelos predicen una cantidad superior de residuos que la observada en esa misma capa.

El único caso en que la eficiencia del modelo está por encima de cero ($EM = 0,227$), presenta también una carga degradativa importante ($CD = 0,997$), pero a su vez tiene un coeficiente de forma bastante bueno si lo comparamos con los demás ($CF = 0,663$) siendo este último el que da el grado de simulación aceptable al modelo LEACHP con el tratamiento SIN LUZ SOLAR.

VARLEACH	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
Normal 1,5 Kg/ha	0,243	0,463	0,939	-0,075	-0,310	1,457	1,461
Pre-sazón 2,1 Kg/ha	0,445	0,672	0,898	0,225	0,506	1,003	1,015
$E_0 = 50$ mm 1,1 Kg/ha	0,397	0,946	0,776	-0,278	-0,699	1,729	1,789
$E_0 = 100$ mm 1,41 Kg/ha	0,587	1,082	0,466	0,094	0,161	0,410	0,411
Sin luz solar 2,2 Kg/ha	0,312	0,487	0,944	0,153	0,490	1,191	1,199
LEACHP	Generales			Degradación		Distribución	
	ET	ECM	EM	CRM	CD	CDT	CF
Normal 1,5 Kg/ha	0,842	1,424	0,423	-0,021	-0,025	2,564	2,565
Pre-sazón 2,1 Kg/ha	0,758	1,186	0,683	0,228	0,300	2,233	2,294
$E_0 = 50$ mm 1,1 Kg/ha	0,663	1,493	0,465	-0,447	-0,674	4,943	6,478
$E_0 = 100$ mm 1,41 Kg/ha	0,798	1,205	0,338	0,044	0,055	0,611	0,612
Sin luz solar 2,2 Kg/ha	0,842	1,265	0,628	0,112	0,133	2,947	2,973

Tabla n° 59. Índices estadísticos evaluadores de la simulación de la distribución del herbicida terbutilazina, en las 5 diferentes combinaciones del manejo tratamiento-riego. Dosis inicial igual a la cantidad de residuos encontrados en el perfil del suelo el primer día de muestreo. **ET**: Error total; **ECM**: Error cuadrático medio; **EM**: Eficiencia del modelo; **CRM**: Coeficiente residual de masa; **CD**: Carga de degradación; **CDT**: Coeficiente de determinación; **CF**: Coeficiente de forma.

En la tabla nº 59, se observa como cambiando la dosis inicial aplicada la eficiencia del modelo (EM) es positiva en todos los casos, lo que indica otra vez que la pauta de disipación de este herbicida observada en el campo es correcta, lo que sucede es que hay una disipación inicial bastante grande que no son capaces de explicarla los modelos.

9.6. Conclusiones de la modelización.

Como conclusiones generales del proceso de simulación del comportamiento de los herbicidas terbacil y terbutilazina se podría decir en primer lugar que ambos modelos tienden a predecir la misma cantidad de residuos totales en el perfil estudiado. Esta conclusión no puede generalizarse a todo tipo de herbicidas ya que si el coeficiente de adsorción de estos es bajo, el modelo VARLEACH, tiende a predecir menos residuos que el LEACHP ya que el primero genera mayor lixiviación sobre todo en las primeras fechas tras una aplicación.

Esto es debido a la distinta manera que tienen los dos modelos de tratar el flujo de agua a través del perfil. Así, el VARLEACH, hasta que no consigue la capa superior alcanzar la capacidad de campo, no pasa el agua contenida en dicha capa a la inmediata inferior y así sucesivamente, mientras que el modelo LEACHP infiltra el agua de una forma más pausada a un ritmo constante, sin importar la cantidad de agua añadida (por lluvia o riego). Es decir con lluvias o riegos débiles, el flujo de agua y por lo tanto el de solutos es muy similar en los dos modelos, mientras que cuando hay grandes precipitaciones o se da el riego por inundación, el flujo de agua es más rápido en el modelo VARLEACH que en el LEACHP y por lo tanto la lixiviación de solutos.

En general, en condiciones de inundación (riego por inundación o grandes lluvias) y herbicidas con coeficientes de adsorción bajos, el VARLEACH genera más lixiviación que el LEACHP, mientras que en las situaciones contrarias el LEACHP lixivía más.

En general ambos modelos simulan bastante bien el comportamiento del herbicida terbacil en el suelo, tanto la acumulación de residuos en el perfil estudiado como su distribución en el perfil.

El caso del herbicida terbutilazina, es distinto, ya que ambos modelos dan malas predicciones de su comportamiento. Lo que si que se observa es que la pauta de disipación de los residuos totales en el perfil predicha y observada es muy similar, razón por la cual se hicieron las simulaciones tomando como dosis inicial aplicada la cantidad de residuos encontrados en perfil. Entonces, los modelos si que se ajustan bien a los datos observados, lo que nos indica que debe de haber algún factor no comprendido en el proceso de modelización que hace que el grado de discrepancia entre valores observados y predichos sea alto pero constante.

CONCLUSIONES

El índice GUS de los herbicidas selectivos tiocarbamatos de los arrozales y los correspondientes derivados de la urea, del uracilo y triazínicos de los cítricos, calculados con los datos de la bibliografía (TOMLIN, C., 1994; GÓMEZ DE BARREDA, D., 1994; GÓMEZ DE BARREDA, D., y col., 1998) son los que se observan en la tabla nº 60.

	Vida media	Adsorción	GUS
	días	ml/g	LOG t _{1/2} x (4 - LOG K _{OC})
atrazina	60	100	3,55
simazina	90	150	3,56
terbutilazina	60	250	2,84
terbumetona	300	158	4,46
terbutrina	42	2000	1,13
terbacil	120	55	4,69
bromacil	60	32	4,43
diuron	90	480	2,57
molinato	120	190	3,57
tiobencarb	60	3170	0,88

Tabla nº 60. Índice GUS de los herbicidas experimentados.

Como se puede comprobar en la tabla anterior, la mayoría de valores GUS, son mayores de 1,8 y muchos de ellos incluso mayores de 2,8. Siendo estos productos los principales residuales de esos dos cultivos, estaba plenamente justificado que se profundizara en el estudio sobre su comportamiento en suelos y aguas.

En los cuatro años de trabajos experimentales con los citados fitosanitarios: ¿En qué aspectos se ha avanzado, gracias a la presente tesis?. ¿Cuáles son las principales conclusiones?.

En primer lugar, se puede decir, que la disipación de los herbicidas durante los primeros días después de los tratamientos, es considerable; al cabo de una semana en muchos casos solamente se puede detectar alrededor de un 50% de la dosis inicial aplicada. Los factores que influyen en este fenómeno, son la posible pérdida durante el tratamiento por la nube de pulverización, una degradación inicial rápida hasta el primer

Conclusiones

muestreo y en el proceso de secado de la muestra previo al análisis. Con el herbicida molinato además, por su alta presión de vapor, las pérdidas por volatilidad son también considerables.

Aspectos sobre el herbicida terbacil.

El coeficiente de adsorción de la literatura se encuentra en el rango 41-120 ml/g; sin embargo, el calculado en la presente tesis difiere notablemente y se sitúa en 339 ml/g. La vida media más frecuente en los manuales de este producto es de 120 días, mientras que la calculada es superior, 248 días.

Las diferencias notables de selectividad entre bromacil y terbacil de la literatura, en cítricos y melocotoneros, podrían justificarse simplemente a la luz de las variaciones de penetración, que originan los valores de sus coeficientes de adsorción.

Los modelos LEACHP y VARLEACH dan buenas predicciones tanto de la cantidad total de residuos como de la distribución de estos en el perfil del suelo.

Las aplicaciones divididas, acumulan más producto en los niveles superficiales del suelo. Este simple hecho, tiene una gran importancia desde el punto de vista de la contaminación de acuíferos. Se debiera divulgar su importancia.

Aspectos sobre el herbicida terbutilazina

El valor del coeficiente de adsorción 443 ml/g encontrado, está dentro del rango descrito en la literatura ($278 < K_{OC} < 814$). Siendo el valor de vida media calculado en laboratorio, 151 días, un poco superior al rango descrito en la bibliografía ($30 < t_{1/2} < 100$).

Se constata una lixiviación del herbicida terbutilazina algo superior a la del herbicida terbacil en la primera experiencia realizada; aunque tanto por los altos coeficientes de adsorción encontrados en la literatura y calculados en laboratorio, como por la errática distribución de los residuos en el perfil en esta primera experiencia y la

gran adsorción del herbicida encontrada en la segunda experiencia, nos hace suponer que la terbutilazina se adsorbe también fuertemente en los primeros centímetros del perfil del suelo..

La disipación inicial de este herbicida es muy alta, posiblemente debida tanto a deriva en el momento de la aplicación como a degradación en el proceso de secado de los suelos muestreados antes del análisis.

Queda descartada la fotodegradación como vía principal de la degradación de este producto.

Como era de esperar la herbigación es el modo de aplicación de los ensayos, que mejor incorpora el herbicida. En general, todos aquellos tratamientos en los cuales el herbicida entra rápidamente en contacto con el agua, acumulan la mayor cantidad de residuos en el suelo.

El herbicida terbutilazina, persiste, en condiciones mediterráneas de regadío considerablemente. Baste decir, que cinco meses después del tratamiento todavía se encuentra, como media de los 6 diferentes manejos de la incorporación, el 20% de la dosis inicial aplicada.

Disipación de herbicidas en aguas de pozo

A pesar de la supuesta menor actividad microbológica en las aguas profundas ensayadas (capa freática a 28 m de profundidad), existe una rápida degradación inicial de todos los herbicidas aplicados.

Sin embargo, se debe reconocer que el bromacil, siendo el producto de mayor solubilidad y menor coeficiente de adsorción (más móvil) es el producto más persistente después del diuron, lo cual nos indicaría que prima la degradación sobre el arrastre por la corriente del acuífero, como vía principal de disipación.

Conclusiones

Se confirma la enorme importancia que tiene la contaminación puntual de las aguas, muchas veces ocasionadas por un manejo inadecuado de los fitosanitarios, que puede llegar a invalidar para su consumo humano durante largos periodos de tiempo (al cabo de 174 días todavía existía diuron a 0,3 ppb). Este hecho se debe divulgar.

Aspectos sobre molinato y tiobencarb

La lixiviación del molinato es superior a la del tiobencarb, este aspecto, viene apoyado por la gran diferencia en el valor del coeficiente de adsorción calculado en laboratorio: molinato, 223 cm³/g y tiobencarb 2.289 cm³/g.

En la lámina de agua estancada en los suelos de los arrozales, se puede concluir, que la disipación de ambos productos es rápida, al menos se sabe que a las tres semanas después de una aplicación el nivel de residuos encontrados en el agua es muy bajo. Este aspecto es importante, puesto que la permanencia de la lámina de agua estancada al menos tres semanas después de una aplicación, evitaría el arrastre de residuos de estos herbicidas hacia campos adyacentes y lo que es peor, hacia el lago de la Albufera.

La principal vía de disipación del molinato es por evaporación o lixiviación, mientras que el tiobencarb se adsorbe mucho más al suelo, siendo la persistencia de estos herbicidas en el suelo similar.

Ambos herbicidas se degradan fácilmente en condiciones de inundación (al menos durante el primer mes tras una aplicación), mientras que en condiciones aeróbicas presentan un nivel más alto de residuos, tendiendo a situarse en capas del perfil más profundas que en condiciones anaeróbicas. Aunque al cabo de un periodo largo de tiempo, la cantidad de residuos encontrados es muy parecida en ambos casos, siendo además muy baja.

En la siguiente tabla, se pueden apreciar los valores de vidas medias y coeficientes de adsorción de los herbicidas experimentados, hallados en laboratorio con el suelo de la parcela experimental del I.V.I.A.

herbicida	Vida media T_{1/2} (días)	Coefficiente de adsorción K_{OC} (cm³/g)
terbacil	248	339
terbutilazina	151	443
molinato	28	233
tiobencarb	49	2.289

Tabla n° 61. Vidas medias y coeficientes de adsorción calculados en laboratorio de los herbicidas estudiados.

Modelización.

VARLEACH y LEACHP, predicen el comportamiento de los plaguicidas en el suelo de manera similar considerando la cantidad total de residuos en el perfil del suelo. Esta afirmación sólo es válida en el caso de plaguicidas con altos coeficientes de adsorción, como ocurre con los herbicidas modelizados en la presente tesis.

En el caso de modelizar el comportamiento de un plaguicida con bajo coeficiente de adsorción, el modelo VARLEACH, predice más lixiviación y por tanto menos residuos en el perfil que el LEACHP puesto que ambos difieren en la forma de tratar el flujo de agua a través del suelo. El VARLEACH, es un modelo compartimental, es decir, maneja el flujo de agua y el de solutos, de manera que cuando una capa del perfil esta completa (humedad de la capa igual a la capacidad de campo) toda el agua sobrante pasa a la siguiente capa. Por lo tanto en condiciones de riego por inundación, en la que grandes cantidades de agua son aplicadas, el VARLEACH las desplaza rápidamente hacia abajo y con ellas los solutos disueltos mientras que el LEACHP infiltra el agua lentamente.

En el caso del herbicida terbacil este efecto se ve muy claro en las figuras n° 64. y n° 66, cuando se cambia de un coeficiente de adsorción de 339 cm³/g (calculado) a otro de 55 cm³/g (bibliografía), respectivamente. El herbicida terbutilazina, aunque se aprecia en las figuras anteriores una diferencia en la valoración del total de residuos en el perfil, no es debida a mayor lixiviación predicha por el VARLEACH (figura n° 67) ya

Conclusiones

que no cambia mucho el coeficiente de adsorción, si no que ambos modelos tratan de diferente forma el efecto que la humedad tiene sobre la degradación.

Se puede pues decir que el modelo VARLEACH sería de mayor utilidad para la predicción de residuos de cualquier tipo de plaguicida en el perfil del suelo en nuestras condiciones mediterráneas (riego por inundación), además de la mayor simplicidad en los datos de entrada requeridos.

El conjunto de índices estadísticos usados para evaluar la bondad de ambos modelos, constituye una buena herramienta en el caso de no contar con comparaciones gráficas o ser la discrepancia entre datos observados y predichos pequeña.

BIBLIOGRAFÍA

ADDISCOTT, T.M., 1977. A simple computer model for leaching in structured soils. *Journal of Soil Science*, 28, 554-563.

ADDISCOTT, T.M. and WAGENET R.J., 1985. Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *Journal of Soil Science*, 36, 411-424.

BARNABAS, I. & OWEN, S., 1997. Automated determination of triazines using Solid-Phase Microextraction. Abstracts of the 6th Symposium on Chemistry and fate of modern pesticides. Amsterdam, The Netherlands. Pp: 122.

BOIRA, H. y CARRETERO, J. L., 1992. Aspectos ecológicos de la vegetación arvense de los cítricos valencianos. Actas del Congreso 1992 de la Sociedad Española de Malherbología. Pp.418.

CAMPBELL, G.S., 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. *Soil Science*. 117, 311-314.

CROOK, S.J. 1997. Residue analysis of four triazole fungicides by automated Solid Phase Microextraction (SPME), 1997. Abstract book of the 8th symposium on handling of environmental and biological samples in chromatography. El Ejido, Almería.

DE LIÑAN, C, 1998. Vademecum de productos fitosanitarios. Ediciones Agrotécnicas S.L. Madrid. Pp: 628.

EISERT, R. & PAWLISZYN, J., 1997. New trends in Solid-Phase Microextraction. *Critical Reviews in analytical Chemistry*, 27 (2): 103-105.

Bibliografía

- FIELD, J.A., NICKERSON, G., JAMES, D. D. & HEIDER C., 1996. Determination of essential oils in hops by headspace Solid-Phase Microextraction. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1768-1772.
- FLURY, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils- A review. *J. Environ. Qual.* 25: 25-45.
- GARCÍA TORRES, L. y FERNÁNDEZ QUINTANILLA, C. 1991. Fundamentos sobre malas hierbas y herbicidas. Eds. MAPA & Mundi-Prensa. Pp 348.
- GAYNOR, J. D., CANCELLA, D. A., WEBSTER, G. R. B., SARNA, L. P., GRAHAM, K.N., Ng, H. Y. F., TAN, C. S., DRURY, C. F. & WELACKY, T., 1996. Comparative Solid Phase Extraction, Solid Phase Microextraction and immunoassay analyses of metolachlor in surface runoff and tile drainage. *J. Agric. Food Chem.* 44: 2736-2741.
- GRAHAM, K.N., SARNA, L. P., WEBSTER, G. R. B., GAYNOR, J.D. & Ng, H. Y. F., 1996. Solid-Phase Microextraction of the herbicide metolachlor in runoff and tile-drainage water samples. *Journal of Chromatography A.* 725: 129-136.
- GÓMEZ DE BARREDA, D. 1973. Selectividad de varios patrones de agrios ante la acción de varios herbicidas remanentes. *Actas del 1^{er} Congreso Mundial de Citricultura.* Volumen 1. pp: 353-355.
- GÓMEZ DE BARREDA, D., LORENZO, E. GAMON, M., MONTEAGUDO, E., SAEZ, A., DE LA CUADRA, J., DEL BUSTO, A., RAMOS, C. y CARBONELL, E., 1991. Survey of herbicide residues in soil and wells in three citrus orchards in Valencia, Spain. *Weed Research*, 31: 143-151.
- GÓMEZ DE BARREDA, D., LORENZO, E., GAMON, M., DE LA CUADRA, J. 1993. Impacto de algunos herbicidas del arroz en cultivos sensibles próximos. Caso de la Albufera de Valencia. *Actas del Congreso 1993 de la Sociedad Española de Malherbología.* Pp: 342.

- GÓMEZ DE BARREDA, D., GAMON, M., LORENZO, E. y SAEZ, A., 1993. Residual herbicide movement in soil columns. *The Science of the Total Environment*, 132: 155-165.
- GÓMEZ DE BARREDA CASTILLO, D., 1994. Sistemas de manejo del suelo en citricultura. Tratamientos herbicidas. Edita Generalitat Valenciana. Pp. 386.
- GÓMEZ DE BARREDA, D., LORENZO, E., GAMON, M., WALKER, A., RAMOS, C., SAEZ, A., CARBONELL, E., GARCIA DE LA CUADRA, J., MUÑOZ, N., DEL BUSTO, A. y LIDON, A., 1996. Persistence and leaching of some residual herbicides in uncropped soils. *Bull. Environ. Toxicol.* 56: 219-224.
- GÓMEZ DE BARREDA CASTILLO, D., LIDON, A., GÓMEZ DE BARREDA FERRAZ, D., GAMON, M. y SAEZ, A., 1998. Características fisicoquímicas que definen el comportamiento en el suelo de los fitosanitarios. Ediciones y Promociones LAV, SL. Valencia. Pp: 98.
- GÓMEZ DE BARREDA FERRAZ, D., GAMÓN M., LORENZO, E., GÓMEZ DE BARREDA CASTILLO, D., GARCÍA DE LA CUADRA, J., TEN, A., LLEO, C. y SAEZ, A., 1997. Penetración y degradación de la terbutilazina en el suelo. Efectos del riego de incorporación. *Actas del Congreso 1997 de la Sociedad Española de Malherbología*. Valencia. Pp: 431.
- GÓMEZ DE BARREDA FERRAZ, D., GAMÓN M., LORENZO, E., SAEZ, A., GÓMEZ DE BARREDA CASTILLO, D., GARCÍA DE LA CUADRA, J., TEN, A. Y PERIS, C. 1998. Dissipation of some citrus selective residual herbicides in an irrigation well. *Journal of Chromatography A*. 795 125-131.
- GUSTAFSON, D.I., 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 8: 339-357.
- HOLT, R. F. & PEASE, H. L., 1977. Determination of terbacil and metabolite residues using microcoulometric gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 2: 373-377.

Bibliografía

JURY, W.A., 1982. Simulation of solute transport using a transfer function model. Water Resour. Res. 18: 363-368.

KLUTE, A. 1986. Water retention: Laboratory methods. En: "Methods of soil analysis. Physical and mineralogical methods". Ed. A. Klute. Agronomy 9. Am. Soc. Agron. & Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, pp: 635-662.

MARRIAGE, P.B., KHAN, S. U. & SAIDAK, W.J., 1977. Persistence and movement of terbacil in peach orchard soil after repeated annual applications. Weed Research, vol. 17: 219-225.

MARTINEZ, L., LECHON, Y., SANCHEZ-BRUNETE, C. y TADEO, J. L., 1994. Alachlor persistence under spanish field conditions and applicability of simulation models. Soil Science, 158. 5:

MELACINI, A. & WALKER, A., 1995. Statistical approaches. In Evaluation and improvement of mathematical models of pesticide mobility in soils and assessment of their potential to predict contamination of water systems. Walker, A., Calvet, R., Del Re, A., Pestemer, W. And Hollis, J.M. Berlin. Pp:115.

MORA, A., HERMOSIN, M. J. y CORNEJO, J., 1994. Direct determination of terbacil in soil leachates by HPLC. Fresenius Envir. Bull. 3: 679-684.

MOREAU-KERVEVAN, C. and MOUVET, C., 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil components. Journal of Environmental Quality. 27:46-53.

NICHOLLS, P. and ADDISCOTT, T.M., 1980. Computer simulation of herbicide leaching in a structured soil. Proceedings 1980 of the British Crop Protection Conference-Weeds.

- NICHOLLS, P.H., BROMILOW, R.H. and ADDISCOTT, T.M., 1982. Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion in a fallow structured soil. *Pesticide Science* 13, 475-483.
- NICHOLLS, P.H., WALKER, A. and BAKER, R.J., 1982. Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil. *Pesticide Science* 13, 484-494.
- NILSSON, T., 1997. Application of Solid-Phase Microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the analysis of polar herbicides. Abstracts of the 6th Symposium on Chemistry and fate of modern pesticides. Amsterdam, The Netherlands. Pp: 122.
- OBRADOR, A., LECHON, Y. y TADEO, J. L., 1993. Simulation of atrazine persistence in spanish soils. *Pesticide Science*. 37: 301-308.
- PELUSIO, F., NILSSON, T., MONTANARELLA, L., TILIO, R., LARSEN, B., FACCHETTI, S. & MADSEN, J., 1995. Headspace Solid-Phase Microextraction analysis of volatile sulfur compounds in black and white truffle aroma. *J. Agric. Food Chem.* 43: 2138-2143.
- REDDY, K.N., SINGH, M. and ALVA, A.K (1992). Sorption and leaching of bromacil and simazine in Florida flatwoods soils. 1992. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48:662-670.
- ROCHA, F. & WALKER, A., 1995. Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal. *Weed Research*. 35: 179-186.
- SADEGHI, A. M. & ISENSEE, A. R., 1997. Alachlor and cyanazine persistence in soil under different tillage and rainfall regimes. *Soil Science*, 162, 6: 430-438.
- SAEZ, A., GÓMEZ DE BARREDA, D., GAMON, M., GARCIA DE LA CUADRA, J., LORENZO, E y PERIS, C., 1996. UV detection of triazine herbicides and their

Bibliografía

- hidroxylated and dealkylated degradation products in well water. *Journal of Chromatography A*. 721: 107-112.
- SIDDONS, P., HOLLIS, J.M. & BROWN, C.D., 1995. Marvel interface. In Evaluation and improvement of mathematical models of pesticide mobility in soils and assessment of their potential to predict contamination of water systems. Walker A., Calvet R., Del Re A., Pestemer W. And Hollis J.M. Berlin. Pp:115.
- SIMPLICIO, A. L., LINO, M. J., RIBEIRO, A., SANTOS, J.& BOAS, L. V., 1998. Spme (Solid-Phase Microextraction) as a method for quick screening of pesticides in fruit and fruit juice samples. Book of abstracts of the 2nd European Pesticide Residue Workshop. Aguadulce, Almería.
- SOUTHWORTH, G.R., WATSON, K.W. and KELLER, J.L., 1987. Comparison of models that describe the transport of organic compounds in macroporous soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6:251-257.
- TERRY, J., 1997. Producción integrada.-Una perspectiva sobre herbicidas. Actas Congreso de la Sociedad Española de Malherbología, 1997.
- TOMLIN, C., 1994. The pesticide manual (Tenth edition). Pp 1341.
- VILLENEUVE, J., LAFRANCE, P., BANTON, O., FRECHETTE, P. & ROBERT, C., 1988. A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modeling of pesticide transport in soils. *J. Contam. Hydrol.*, 3: 77-96.
- WAGENET, R.J. and HUTSON, J.L., 1986. Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone. *Journal of Environmental Quality*. 15, 4 : 315-322.
- WAGENET, R.J. and HUTSON, J.L., 1989. Leaching Estimation and Chemistry Model. A process based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Ver 2 Water Resour. Inst., Cornell University, Ithaca, N.Y.

- WAGENET, R.J. & RAO, P.S.C., 1990. Modelling pesticide fate in soils. En Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modelling. Eds.Cheng H.H., Bailey G.W., Green R.E. y Spencer W.F. Chapter 10.
- WALKER, A., 1978. Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. Weed Research. 18: 305-313.
- WALKER, A. & ZIMDAHL, R. L., 1981. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. Weed Research. 21: 255-265.
- WALKER, A., 1987. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. Weed Research, vol. 27, 143-152.
- WALKER, A. and WELCH, S., 1989. The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl and triasulfuron. Weed Research, 29, 375-383.
- WALKER, A., MOON, Y. H. & WELCH, S. J., 1992. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. Pesticide Science. 35: 109-116.
- WALKER, A. and HOLLIS, J.M., 1994. Prediction of pesticide mobility in soils and their potential to contaminate surface and groundwater. Proceedings of an International Symposium at Kent University. Comparing glasshouse and field pesticide performance II. Editors, Hewitt, H.G., Caseley, J.C. Copping, L.G., Grayson, B.T. and Tyson, D. Pp: 323.
- WAUCHOPE, R.D., BUTTLER, T.M., HORNSBY, A.G., AUGUSTIJN BECKERS, P.W.M. and BURT, J.P. 1992. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making. Reviews of environmental contamination and toxicology, volume 123.

Bibliografía

YARON, B., CALVET, R y PROST, R., 1996. Modelling the fate of pollutants in the soil. En Soil Pollution: processes and dynamics. Eds. Yaron, B., Calvet, R., Prost, R. y Springer, R. Chapter 9. Pp. 313.

ZIMDAHL, R. L., FREED, V. H., MONTGOMERY, M. L. & FURTICK, W. R., 1970. The degradation of triazine and uracilo herbicides in soil. Weed Res. 10: 18-26.