



* 5 3 0 9 6 5 9 3 1 5 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN EL
MEDIOAMBIENTE DE LOS HERBICIDAS
EMPLEADOS EN EL MAIZ**

TESIS DOCTORAL

LOURDES MARTINEZ PEREZ

Director: JOSE LUIS TADEO LLUCH



Archivo

Madrid, 1996.

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de protección Vegetal del Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA) bajo la dirección del Dr. Jose Luis Tadeo Lluch, investigador del INIA, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su continuo asesoramiento y apoyo.

Asimismo quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Francisco Rodríguez Somilinos, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la facultad de Ciencias Químicas por aceptar ser mi tutor y ponente de esta Tesis.

También quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Consuelo Sánchez-Brunete por su ayuda en el manejo de los cromatógrafos de gases y del espectrómetro de masas.

También agradezco a mis compañeros de laboratorio su amistad y apoyo durante estos años, en especial a Esther, Yolanda y Rosana.

A Fernando, a Mónica Chantal, a mis padres y a mi hermana Susana, por su constante apoyo y su confianza en mí.

INDICE

INDICE

INTRODUCCION GENERAL

1. Generalidades	1
2. Herbicidas utilizados en el cultivo del maíz	9
3. Persistencia y disipación de los herbicidas en el medio ambiente .	16

JUSTIFICACION DEL TRABAJO	32
--	-----------

OBJETIVOS	34
----------------------------	-----------

CAPITULO I. DETERMINACION DE LOS NIVELES DE LOS HERBICIDAS DEL MAIZ EN DIFERENTES MATRICES MEDIOAMBIENTALES

1. Introducción	35
1.1. Antecedentes	37
1.1.1. Agua	37
1.1.2. Suelo	37
1.1.3. Aire	38
2. Materiales y métodos	38
2.1. Materiales	38
2.2. Instrumentación	39
2.3. Metodos analíticos	40
3. Resultados y discusión	45
3.1. Agua	46
3.2. Suelo	49
3.3. Aire	53
3.4. Resultados generales	56

**CAPITULO II. DISIPACION DE LOS HERBICIDAS EN EL SUELO EN
CONDICIONES CONTROLADAS.**

1. Degradación	67
1.1. Introducción (antecedentes)	67
1.2. Materiales y métodos	68
1.3. Resultados y discusión	72
1.3.1. Atrazina	74
1.3.2. Desetilatrazina	84
1.3.3. Metolacloro	90
1.3.4. Alacloro	98
1.3.5. Pendimetalina	107
1.3.6. Etalfluralina	114
1.3.7. Comparación entre herbicidas	129
2. Volatilización	123
2.1. Introducción (antecedentes)	123
2.2. Materiales y métodos	124
2.3. Resultados y discusión	124
2.3.1. Efecto de la humedad del suelo	125
2.3.2. Efecto de la humedad del aire	126
2.3.3. Efecto de la temperatura	127
2.3.4. Efecto del tipo de suelo	128
2.3.5. Comparación entre los herbicidas	129

CAPITULO III. PERSISTENCIA Y MOVILIDAD DE LOS HERBICIDAS EN EL SUELO EN CONDICIONES DE CAMPO.

1. Antecedentes	130
2. Materiales y métodos	132
3. Resultados y discusión	135
2.2.1. Atrazina	135
2.2.2. Desetilatrizina	139
2.2.3. Metolacloro	142
2.2.4. Alacloro	145
2.2.5. Pendimetalina	150
2.2.6. Etalfluralina	154
2.2.7. Comparación entre los herbicidas	156

CAPITULO IV. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL DE LOS HERBICIDAS.

1. Antecedentes	157
2. Modelo de persistencia de Walker	157
2.1. Funcionamiento del modelo	158
2.2. Archivo de entrada	161
2.3. Archivo de salida	161
3. Modelo de movimiento Leachmv3	162
3.1. Versión Leachp	162
3.2. Versión Leacha	167
4. Resultados y discusión	170
4.1. Aplicación del modelo de Walker	170
4.2. Aplicación de los modelos Leachp y Leacha	176

CONCLUSIONES 199

BIBLIOGRAFIA 205

INTRODUCCION

1. GENERALIDADES

Los plaguicidas, pesticidas o productos fitosanitarios son productos generalmente sintéticos y de toxicidad variable destinados a establecer un control químico sobre las plagas, enfermedades y malas hierbas que afectan a los cultivos.

Los plaguicidas suelen clasificarse en función del propósito práctico de su aplicación, así los más ampliamente utilizados son los insecticidas, fungicidas y herbicidas, existiendo además otros tipos como los nematocidas, acaricidas, rodenticidas, etc.

Los herbicidas son productos químicos que a unas dosis determinadas controlan las malas hierbas de un cultivo. Los herbicidas constituyen el grupo de productos fitosanitarios más utilizados en la mayoría de los países desarrollados debido a que la aparición de hierbas indeseables junto a los cultivos origina diversos problemas como son (Primo y Carrasco, 1990):

- Disminución de la producción. Se cifra en un 15-20% del valor total de los cultivos en las zonas templadas, y en un 25-50% del valor de los cultivos en las zonas tropicales, debiéndose principalmente a la competencia de las hierbas con las plantas útiles por el consumo de elementos nutritivos, agua y luz, reduciendo así la calidad de las cosechas.
- Dificultades de laboreo y recolección.
- Necesidad de su eliminación.

Por todo ello, el uso de herbicidas se ha impuesto como una de las operaciones más necesarias para conseguir cosechas de alto rendimiento.

Para que un herbicida alcance un uso amplio en la práctica debe reunir determinadas condiciones básicas, como son:

- Efectividad en el control de las malas hierbas.
- Selectividad en la eliminación únicamente de las malas hierbas dañinas.
- Economía, ya que el uso de un herbicida debe producir unos beneficios que superen el gasto de su utilización. En general, se considera económico cuando, siendo efectivo, el coste del tratamiento es inferior al 5% del valor de la cosecha.
- Seguridad en cuanto a la toxicidad para el hombre, los animales domésticos y el medio ambiente.
- Posibilidad de formulación con los posibles soportes y diluyentes, dando lugar a formulaciones estables y efectivas.

El consumo de plaguicidas a nivel mundial fue del orden de 20.000 millones de dólares en los últimos años (AEPLA, 1993), de los cuales la utilización de herbicidas supuso un 43,6% del total, los insecticidas un 29,7% y los fungicidas un 20,6%. En nuestro país la utilización de los plaguicidas ha representado alrededor de 60.000 millones de pesetas, lo que corresponde a 80.800 Tm de productos fitosanitarios aplicados a los cultivos.

Existen en el mundo alrededor de 900 materias activas diferentes comercializadas en unos 60.000 tipos distintos de formulaciones. En España se encuentran registradas alrededor de 400 materias activas.

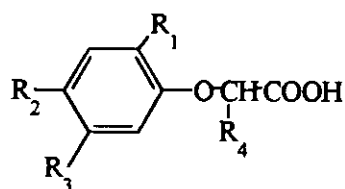
Los herbicidas se pueden clasificar según su estructura química, agrupando los que posean estructuras afines, así los herbicidas se clasifican en triazinas, cloracetamidas, dinitroanilinas, etc, según correspondan a una estructura química determinada. En la Figura 1 se observan las principales estructuras básicas. Otra manera de clasificarlos se realiza según los métodos usados para su aplicación, ya que pueden ser aplicados de las siguientes formas:

- * Vía foliar. Pueden ser, según su modo de acción, "herbicidas de contacto" y "herbicidas de traslocación" o "sistemáticos". Los primeros afectan sólo a las partes de la planta con las cuales entran en contacto; los segundos ejercen su acción en lugares críticos de la planta, más o menos distantes de la zona de aplicación.

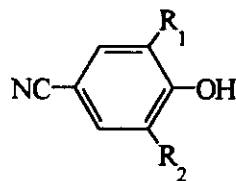
- * Tratamientos en el suelo o "residuales". Los herbicidas en contacto con el suelo actúan por contacto con las raíces y por traslocación, tras su absorción por el sistema radicular. En estos tratamientos, como el producto permanece en el suelo durante periodos más o menos largos de tiempo, hay un efecto residual sobre las hierbas que germinan en dicho periodo.

La utilización de productos fitosanitarios en la agricultura a pesar de las numerosas ventajas que posee, puede producir efectos negativos muy diversos, siendo aumentados por el manejo inadecuado de ellos y por las prácticas agrarias erróneas. La Figura 2 representa un esquema general de las vías de contaminación agraria (Díaz et al, 1989).

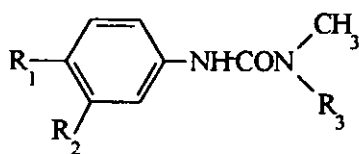
Figura 1. Principales estructuras básicas de los herbicidas.



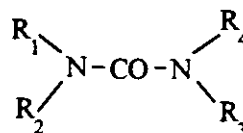
Fenoxiácidos



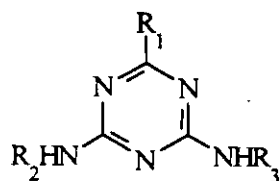
Benzonitrilos



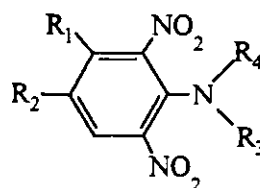
Fenilureas



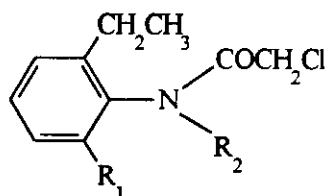
Ureas sustituidas



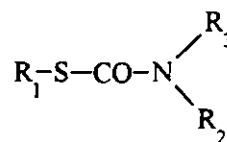
Triazinas



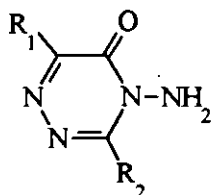
Dinitroanilinas



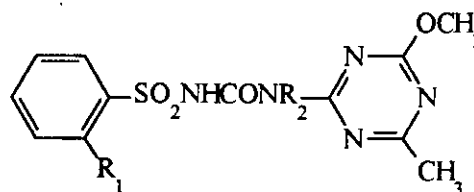
Amidas



Tiocarbamatos



Triazinonas



Sulfonilureas

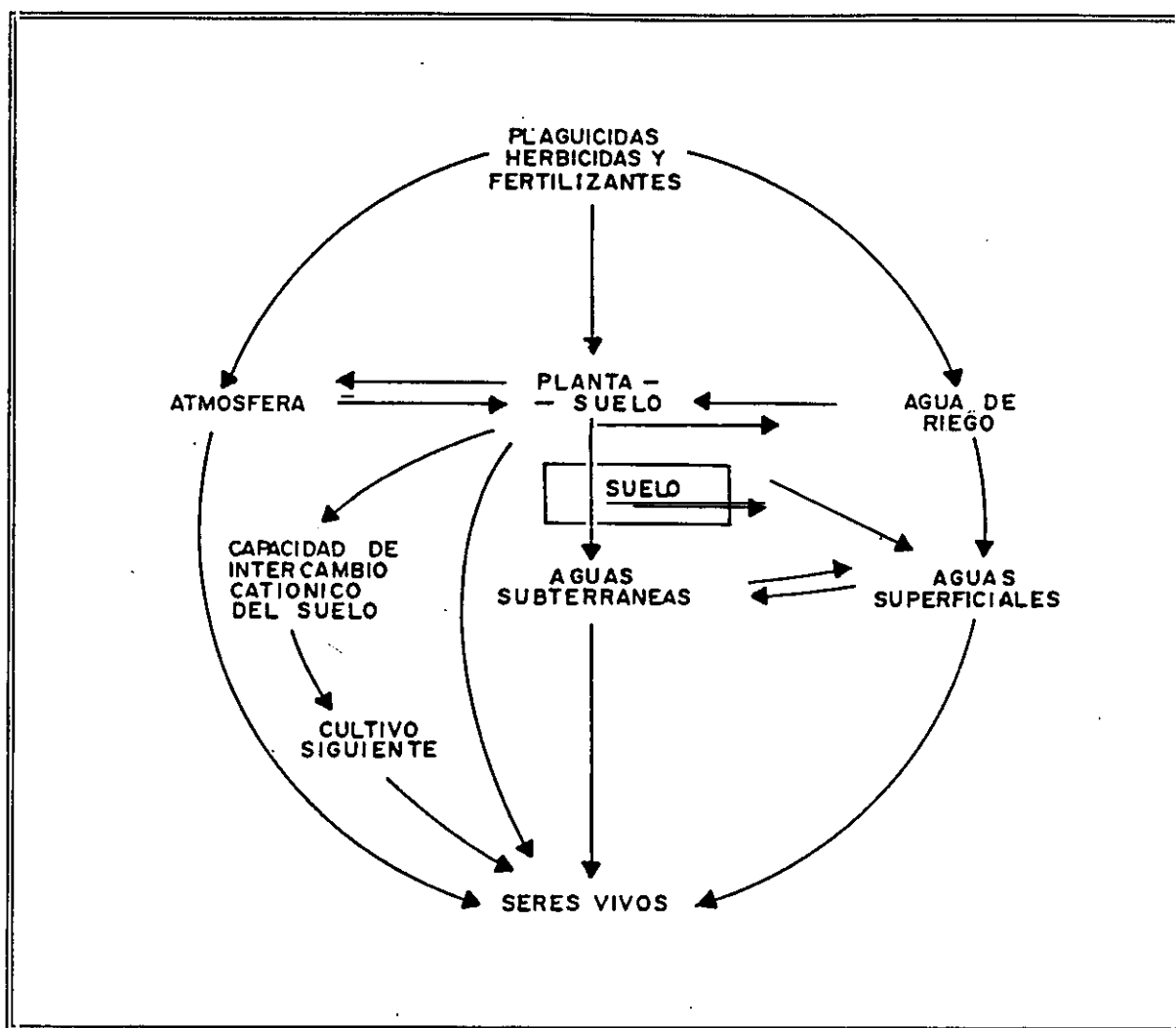


Figura 2. Esquema general de las vías de contaminación agraria.

Siguiendo este esquema se pueden analizar los efectos que produce sobre el suelo; la atmósfera, las aguas superficiales y subterráneas y los seres vivos.

A) Efectos sobre el suelo

El suelo es el principal receptor de productos, ya sea directamente o bien tras su aplicación a las plantas. Los herbicidas pueden quedar retenidos en la arcilla y en la materia orgánica, actuando como intercambiadores catiónicos, de forma que si se

produce algún cambio en el equilibrio iónico los productos pueden pasar a la solución del suelo para su posterior utilización o puede ocurrir, si el producto queda fuertemente retenido en el suelo, que la capacidad total de intercambio pueda verse reducida con el tiempo, lo que conlleva a la disminución de la fertilidad natural del suelo e impide la normal utilización de los elementos nutritivos por parte de las plantas. Estos efectos son más acusados en los suelos cuya capacidad de intercambio catiónico es menor, esto es en suelos con poca materia orgánica y arcilla. Además algunos microorganismos son susceptibles de acumular determinados compuestos, produciéndose así su bioacumulación en la cadena trófica.

La adsorción de un herbicida por el suelo es la tendencia que tiene a quedar retenido en las partículas del suelo. Se define como la razón entre la concentración del herbicida en el suelo (C_s) y la concentración en el agua (C_a):

$$K_d = C_s / C_a$$

La adsorción de los herbicidas a la materia orgánica (MO) del suelo viene caracterizada por el coeficiente de adsorción K_{oc} . La relación entre estas constantes viene dada por la siguiente ecuación:

$$K_{oc} = (K_d \times 1.724 / MO) \times 100$$

De los plaguicidas encontrados en aguas subterráneas, la mayoría de ellos tienen valores de K_d inferiores a 5 (normalmente inferiores a 1) y K_{oc} inferiores a 300 ml/g.

B) Efectos sobre las aguas

Los productos que llegan a las aguas superficiales pueden ser fácilmente degradados por acción de la luz y las temperaturas altas, pero afectan a los organismos

que viven en este medio.

Según la Directiva 75/440 (D.O.C.E. L194, de 25-7-75) relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, la máxima concentración permitida de herbicidas es de 0.5 $\mu\text{g/L}$ y para un solo herbicida de 0.1 $\mu\text{g/L}$.

Los productos que llegan a las aguas subterráneas son difícilmente degradados debido a la inexistencia de luz y de microorganismos, permaneciendo en ellas y pudiendo aumentar su concentración a lo largo del tiempo por las aguas de lavado de los suelos contaminados.

Cuanto mayor es la solubilidad en agua de un herbicida, mayor es la cantidad del mismo que puede ser transportado en disolución. En general se admite que cuando la solubilidad es mayor de 30 ppm, existe un riesgo potencial de que el herbicida alcance el agua subterránea (López Geta et al, 1992).

C) Efectos sobre la atmósfera

En los tratamientos aéreos hay una pérdida directa a la atmósfera del producto antes de que alcance la superficie a aplicar. En los tratamientos de superficie siempre hay una pérdida del producto por volatilización. Además, si las condiciones de aplicación no son las adecuadas, viento o temperaturas elevadas, la difusión a la atmósfera se ve incrementada, pudiendo alcanzar valores del 40% o más altos.

D) Efectos sobre los seres vivos

* Efectos sobre la fauna y la flora natural: el efecto negativo más importante que se ha observado es la disminución de la diversidad biológica.

* Efectos negativos sobre las propias plagas: aparecen individuos resistentes, con lo que se obliga a realizar más tratamientos con el mismo producto, o con productos alternativos. Además estos organismos pueden acumular el producto, entrando así en la cadena trófica.

* Efectos sobre el hombre y otros seres vivos: la entrada en los organismos puede ser tanto por vía oral, como por inhalación o por vía dérmica. Algunos compuestos se pueden acumular en el sistema nervioso central o en los tejidos ricos en lípidos. Por último, cabe destacar que algunos plaguicidas son cancerígenos.

2. HERBICIDAS UTILIZADOS EN EL CULTIVO DEL MAIZ

2.1. Generalidades

El maíz (*Zea mays*) pertenece a la familia de las gramíneas. Este cereal es una especie que presenta gran cantidad de variedades, que suelen clasificarse atendiendo a la duración de su ciclo vegetativo (Guerrero García, 1984).

Para la siembra del maíz es necesaria una temperatura media del suelo de 10°C, y para su crecimiento son necesarias temperaturas entre 24°C y 30°C. Tiene además unas fuertes necesidades de agua, así el maíz es un cultivo propio de los regadíos o de los secanos húmedos del norte y noroeste de España. En cuanto al tipo de suelo, se adapta a muy diferentes suelos, generalmente con un pH comprendido entre 6 y 7.

En siembras tempranas, cuando el desarrollo del maíz es lento en su principio, porque las temperaturas no son elevadas, la competitividad de las malas hierbas es mayor que en situaciones más cálidas.

En cuanto a la reducción cuantitativa del rendimiento debido a las malas hierbas, hay numerosos datos que indican que esta reducción es importante. Por ejemplo en el valle del Ebro se realizó un estudio comparativo en una zona poco infestada, 25 plantas por metro cuadrado de malas hierbas, y se comprobó que un tratamiento de preemergencia aumentaba el rendimiento de la cosecha en un 14% (Guerrero García, 1984).

En la Tabla 1 se representan las materias activas recomendadas para el control de las malas hierbas en el cultivo del maíz (Vademecum, 1995).

Tabla 1. Herbicidas empleados en el control de las malas hierbas del maíz.

Alacloro	Dimetenamida + atrazina	Metolacloro + prometrina
Alacloro + atrazina	EPTC + atrazina + AD	Nicosulfurón
Alacloro + linurón	EPTC + atrazina + dialamida	Paraquat
Ametrina	Etalfluralina	Pendimetalina
Atrazina	Fluroxipir	Pendimetalina + linurón
Atrazina + simazina	Linurón	Piridato
Bentazona	MCPA	Piridato + atrazina
Bentazona + atrazina	Mecoprop	Rimsulfurón
Bromoxinil	Mecopro-p	Simazina
Butralina	Metobromurón	Sulcotriona
Cianazina	Metolacloro	Terbutrina + atrazina
Cianazina + atrazina	Metolacloro + atrazina	Vernolato + dialamida
Dimetenamida		

Los herbicidas seleccionados en el presente trabajo han sido:

- Atrazina: se ha seleccionado por ser la triazina más utilizada en el maíz en combinación con otros herbicidas; además ha sido encontrada en agua en numerosos estudios (Steinheimer y Brooks, 1984; Lee y Stokker, 1986) y ha presentado problemas de fitotoxicidad a cultivos en rotación (Tadeo et al, 1993). Se ha incluido en este estudio uno de sus metabolitos, la desetilatrizina, por ser fitotóxico y porque también ha sido encontrado en agua (Roy and Krapac, 1994).

- Alacloro y metolacloro: son herbicidas muy utilizados en mezclas con la atrazina, que pertenecen al grupo de las cloroacetanilidas, lo que permite además realizar un estudio comparativo entre ellos. El alacloro

y el metolaclo también han sido encontrados en aguas (USEPA, 1988; Durand y Barceló, 1992).

- Pendimetalina y etalfluralina: son también muy utilizadas en combinación con la atrazina, y ambas pertenecen al grupo de las dinitroanilinas, por lo que se puede hacer un estudio comparativo entre ellas.

Las propiedades químicas de estos herbicidas se exponen en la Tabla 2 y la estructura empírica de cada herbicida se representa en la Figura 3.

2.2. Atrazina

La atrazina (2-cloro 4-etilamino 6-isopropilamino 1,3,5-triazina) es un herbicida selectivo en cultivos de maíz, sorgo y frutales. Puede emplearse en pre y postemergencia del cultivo y es absorbida fundamentalmente por la raíz de la planta, siendo su principal modo de acción la inhibición de la fotosíntesis. La atrazina pertenece al grupo de las triazinas y es el herbicida más utilizado en maíz en mezclas con otros compuestos. Es un herbicida altamente selectivo para el maíz, ya que permite eliminar eficazmente las malas hierbas competitivas sin ninguna reducción del rendimiento del cultivo. Son cultivos sensibles: cacahuete, cereales, espárrago, patata, remolacha azucarera, soja, tabaco y tomate. Deben transcurrir entre 5 y 10 meses hasta la implantación de los cultivos anteriores.

2.3. Alacloro

El alacloro (2-cloro N-(2,6-dietilfenil) N-metoximetil acetamida) es un herbicida selectivo, de acción residual, interfiere la síntesis de proteínas y altera la permeabilidad de las membranas. Las gramíneas lo absorben fundamentalmente por

la parte de la plántula comprendida entre la semilla y el primer nudo y también por las raicillas de las plántulas. Resulta selectivo en cultivos de algodón, cebolla, col, coliflor, girasol, maíz y soja. El alacloro debe aplicarse en preemergencia de la mala hierba y en presiembra. Con el fin de potenciar y complementar la actividad herbicida del alacloro se le formula con atrazina y linurón. Las asociaciones con atrazina tienen como finalidad el control de monocotiledóneas y dicotiledóneas anuales. Son cultivos sensibles: cucurbitáceas y remolacha.

2.4. Metolacloro

El Metolacloro (2-cloro N-(2-etil 6-metilfenil) N-(2-metoxi 1-metiletil) acetamida) actúa como inhibidor de la germinación. Se utiliza en el control de gramíneas en cultivos de algodón, girasol, maíz, patata, remolacha y soja. Con el fin de complementar su campo de acción, suele formularse con atrazina y prometrina.

2.5. Pendimetalina

La pendimetalina (N-(1-etilpropinil) 2,6-dinitro 3,4 xilidina) es un herbicida residual, actúa durante 3-4 meses, es absorbido por la raíz de las semillas en germinación y plántulas de mono y dicotiledoneas; interfiere en la división y elongación de las células. Resulta selectivo en ajo, algodón, cebada, cebolla, cítricos, fresal, frutales de hoja caduca, girasol, guisante, judía, lechuga, maíz, parral de vid, patata, pimiento de trasplante, soja, tabaco, tomate y vid. Debe ser aplicado en preemergencia de la mala hierba o en postemergencia temprana. Cuando se aplica en presiembra o pretrasplante debe incorporarse mediante una labor ligera.

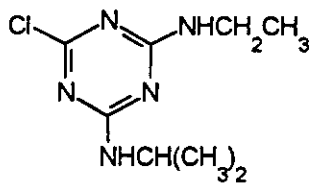
2.6. Etalfluralina

La etalfluralina (N-etil N-(metilalil) 2,6-dinitro 4-trifluorometil anilina) es un herbicida residual. Inhibe la germinación de las semillas y el crecimiento de las raíces. Selectivo en el control de mono y dicotiledóneas anuales en cultivos de algodón, girasol, judía, pimiento y tomate de trasplante, soja y, en maíz, en mezcla con atrazina. Se aplica desde 15 días antes hasta inmediatamente antes de la siembra, o en trasplante e incorporación. No se pueden sembrar cereales o remolacha hasta 6 meses pasada la aplicación y 12 meses cuando se trate de espinaca.

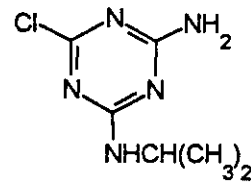
Tabla 2. Propiedades químicas de los herbicidas seleccionados.

Propiedad	Atrazina	Alacloro	Metolacloro	Pendimetalina	Etalfluralina
Formula molecular	$C_9H_5Cl_3N_4$	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	$C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$
Peso molecular	215.69	269.77	283.80	281.31	333.3
Solubilidad en agua (mg/L)	33	240	530	0.275	0.3
Vida media (días)	60	15	90	90	60
Coefficiente de adsorción (ml/g)	123	170	200	5000	4000
Presión de vapor (mm Hg)	2.89×10^{-7}	1.4×10^{-5}	3.135×10^{-5}	9.4×10^{-6}	8.8×10^{-5}
Constante de Henry (K_H)	2.5×10^{-7}	3.7×10^{-7}	1.3×10^{-6}	8.5×10^{-7}	5.3×10^{-3}
K_{112}/K_{oc}	6.2×10^{-16}	6.8×10^{-16}	9.9×10^{-15}	1.4×10^{-16}	6.9×10^{-9}

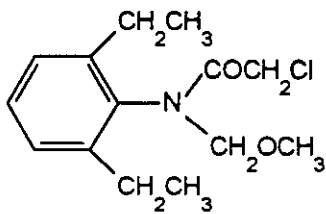
Figura 3. Estructura química de los herbicidas.



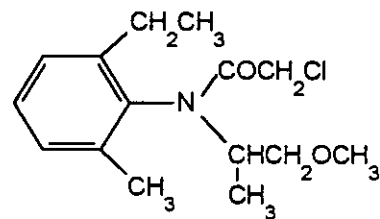
Atrazina



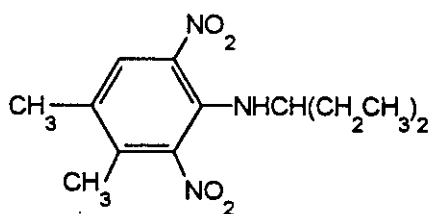
Desetilatrizona



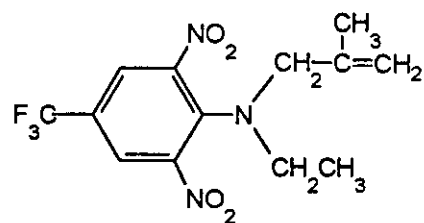
Alacolor



Metolacolor



Pendimetalina



Etalfluralina

3. PERSISTENCIA Y DISIPACION DE LOS HERBICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE.

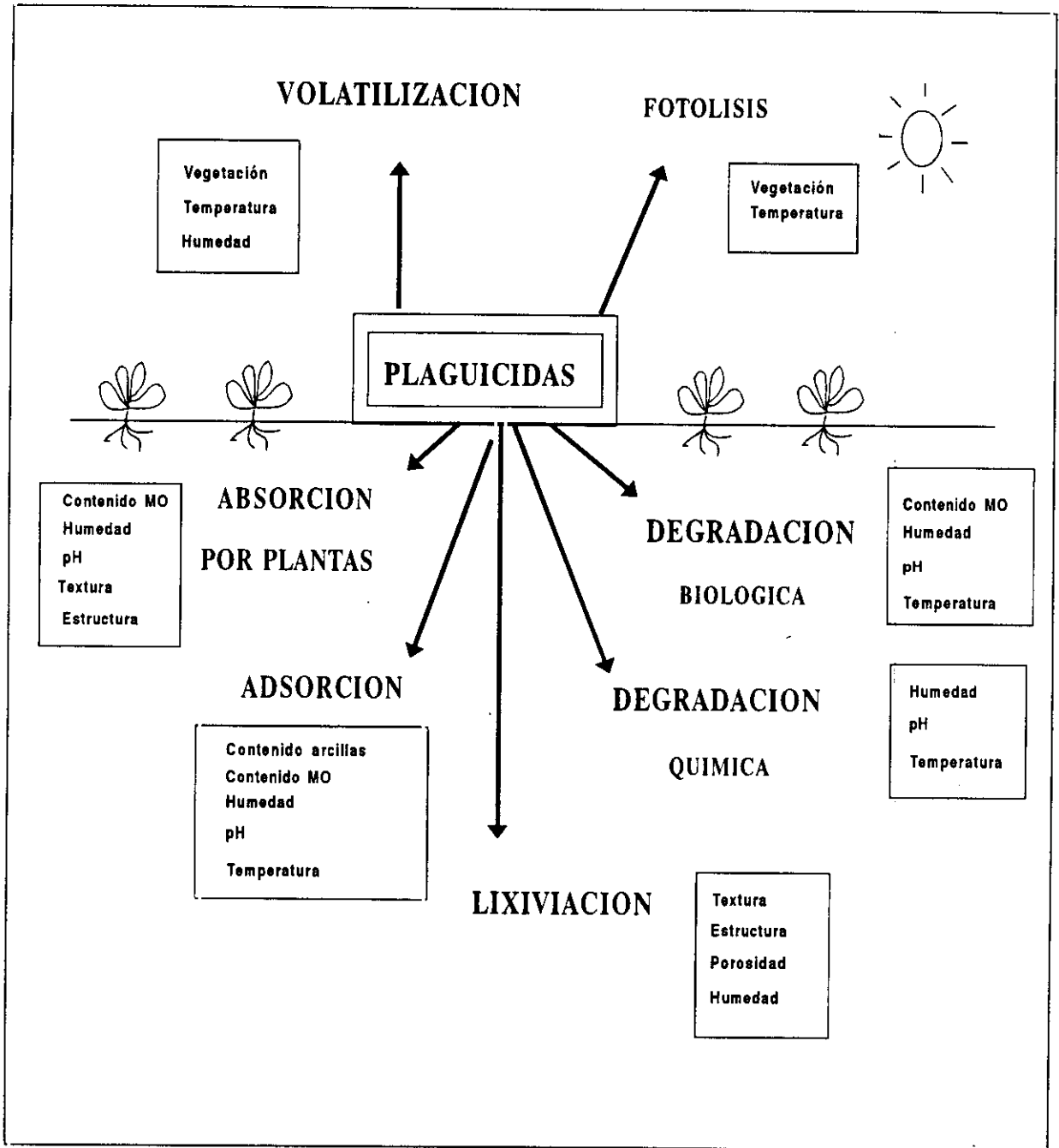
Los herbicidas mejoran el rendimiento de las cosechas, pero pueden ocasionar un impacto negativo sobre el medio ambiente. Algunos herbicidas y sus productos de degradación tóxicos tienen una persistencia alta en el terreno lo que puede producir que aparezcan en corrientes de aguas superficiales o subterráneas por escorrentía o lixiviación, que afecten a los cultivos en rotación o que se volatilicen y sean precipitados por la lluvia en lugares distintos a aquellos en donde se utilizaron. De hecho, numerosos productos herbicidas han sido detectados en aguas superficiales y subterráneas tanto en Europa como en Canadá y en Estados Unidos en concentraciones superiores al límite legal establecido (EPA, 1990; Economic Commission for Europe, 1992). Asimismo diversos trabajos han permitido encontrar niveles fitotóxicos de determinados herbicidas en muestras de suelo al final del cultivo que afectarían a cultivos en rotación (Tadeo et al, 1993). Por último, en otros estudios se han encontrado cantidades apreciables de distintos herbicidas en agua de lluvia y en la niebla (Atlas and Giam, 1990; Richards et al, 1987; Glotfelty et al, 1987).

La Figura 4 muestra un esquema de los procesos que afectan a la disipación de los plaguicidas del suelo.

3.1. Persistencia

La persistencia de un herbicida en el suelo depende principalmente de las características fisicoquímicas del compuesto, de las condiciones ambientales, de las características del suelo y de las prácticas culturales realizadas en el terreno.

Figura 4. Procesos que afectan al transporte de los plaguicidas.



La vida media de un compuesto se define como el tiempo necesario para que su concentración sea la mitad de la inicial y es un parámetro característico de su persistencia en el medio. Este dato puede tener una gran variabilidad (Wauchope, 1985) debido a la gran cantidad de factores que afectan a la persistencia de un determinado compuesto.

En la Tabla 2 se muestran las vidas medias de los compuestos estudiados, presentando el alacloro una vida media corta y de mayor duración la del resto de los compuestos.

En general los compuestos que tengan vidas medias superiores a 15-20 días deben ser cuidadosamente evaluados por la posibilidad de que contaminen aguas subterráneas (López Geta et al, 1992).

3.2. Disipación

Los procesos mediante los que un herbicida se disipa del suelo son la degradación, la lixiviación, la volatilización y la escorrentía.

3.2.1. Degradación

Es el proceso mediante el cual una determinada materia activa es transformada a través de una serie de cambios en su molécula en otro u otros compuestos o metabolitos. Existen tres formas de degradación de un herbicida en un suelo: la degradación química, la degradación biológica y la fotodescomposición.

A. Degradación química

Consiste en una serie de reacciones químicas que se producen sin la

intervención de microorganismos ni de los rayos ultravioleta. La degradación depende fundamentalmente del tipo de suelo, de la temperatura, de la humedad y de las características del compuesto.

La degradación de la atrazina tiene lugar fundamentalmente por vía química (Obrador, 1992), siendo el metabolito más importante que se forma por ésta vía la hidroxiatrazina.

B. Degradación biológica

Es la degradación realizada por los microorganismos del suelo. Este tipo de degradación depende fundamentalmente del contenido en materia orgánica del suelo, de la humedad, de la temperatura, del pH y del tipo de compuesto.

La atrazina también puede ser degradada biológicamente, siendo el metabolito más importante la desetilatrazina.

La degradación del alacloro, del metolacloro, de la pendimetalina y de la etalfluralina es fundamentalmente biológica (Sun et al, 1990; Burgard et al, 1993; Singh y Kulshrestha, 1991; Wills et al, 1974).

C. Fotodescomposición

Es la degradación del producto debida a la acción de los rayos ultravioleta. Esta vía de degradación ha sido menos estudiada aunque puede ser importante en la isomerización o en la degradación de determinados compuestos, principalmente cuando se encuentran expuestos a la luz, en la superficie de las plantas o en el suelo. En general este proceso es poco importante para los herbicidas estudiados.

3.2.2. Volatilización

La volatilización de los herbicidas del suelo disminuye la eficacia del tratamiento y es una importante vía de distribución de estos productos al medio ambiente (Taylor and Spencer, 1990). Así, la velocidad de volatilización después de la aplicación es un criterio para la evaluación del comportamiento medio ambiental de los plaguicidas por las autoridades (Klein et al, 1992).

La volatilización depende de numerosos factores. Las propiedades del compuesto que más influyen en la volatilización son su presión de vapor, la solubilidad en agua, tipo de estructura química, y número, tipo y posición de los grupos funcionales (Guenzi and Beard, 1974). La volatilización también depende del contenido de agua del suelo, de su densidad, el contenido en arcilla y materia orgánica, la adsorción del compuesto y la estructura del suelo. Otros factores como la temperatura, la velocidad superficial del viento, la evaporación, la humedad y la precipitación, la cantidad de herbicida aplicado, la profundidad de incorporación, el riego y las prácticas culturales también afectan a la volatilización (Jury 1987a; Spencer, 1982). La volatilización puede ser descrita matemáticamente y depende del balance entre el flujo de compuesto en el suelo y la superficie y del flujo de compuesto en la superficie del suelo y la atmósfera (Jury, 1987b).

Una medida de la volatilidad de los compuestos se realiza en función del valor de la constante de Henry (K_H):

$$K_H = C_g / C_L$$

donde C_g es la densidad de vapor a saturación (g/m^3 de aire) del herbicida, y C_L la solubilidad en agua del herbicida (g/m^3). De forma que cuanto mayor sea ésta, mayor será la volatilidad del compuesto. Así, según el valor de la constante de Henry los

compuestos se clasifican en (López Geta et al, 1992):

- * Volatilidad elevada $K_H > 1300 \text{ atm/mol/m}^3$.
- * Volatilidad intermedia $13 < K_H < 1300 \text{ atm/mol/m}^3$.
- * Volatilidad baja $K_H < 13 \text{ atm/mol/m}^3$

La atrazina y el metolacloro son muy poco volátiles, mientras el alacloro, pendimetalina y, sobre todo la etalfluralina, tienen una cierta volatilidad lo que unido a otras circunstancias que la favorezcan, puede ocasionar una volatilidad importante.

Jury et al (1987) establecieron una clasificación más precisa ya que tuvieron en cuenta la adsorción de los plaguicidas al suelo. Así, la volatilización de un compuesto del suelo se incrementa al aumentar el cociente entre la constante de Henry y el contenido en materia orgánica del suelo (K_H^2/K_{oc}). Con este dato, establecieron la siguiente clasificación:

- * Categoría I: 1.25×10^{-5}
- * Categoría II: 1.25×10^{-9}
- * Categoría III: 1.25×10^{-13}

Siguiendo esta última clasificación, la etalfluralina pertenece a la categoría II con mayor volatilización que el alacloro, pendimetalina metolacloro y atrazina, que pertenecen a la categoría III.

3.2.3. Lixiviación

El movimiento de los herbicidas en el suelo depende de las características del suelo y de las de los compuestos.

En cuanto a las características del suelo influye principalmente la textura (contenido en arena, limo y arcilla) y la materia orgánica. Los suelos de textura arenosa o franca generalmente permiten que el agua se mueva rápidamente a su través, favoreciendo la lixiviación de los herbicidas. Sin embargo los suelos de textura fina presentan una disminución de la velocidad del flujo de agua. La materia orgánica retiene el herbicida, por lo que no está disponible para ser lixiviado.

Las características de los compuestos que afectan a la lixiviación son la vida media, la adsorción en suelo y la solubilidad en agua. Para evaluar el riesgo de lixiviación de los herbicidas Gustafson (1989) combina el coeficiente de reparto carbono orgánico-agua y la vida media mediante el índice GUS. Para ello representó el logaritmo de la vida media frente al logaritmo del coeficiente de reparto carbono orgánico-agua para grupos de plaguicidas que se consideran lixiviables y no lixiviables. Observó que los dos grupos de compuesto podían ser separados por una función hiperbólica definida por los valores de la siguiente ecuación:

$$\text{GUS} = \log(t_{1/2})[4 - \log K_{oc}]$$

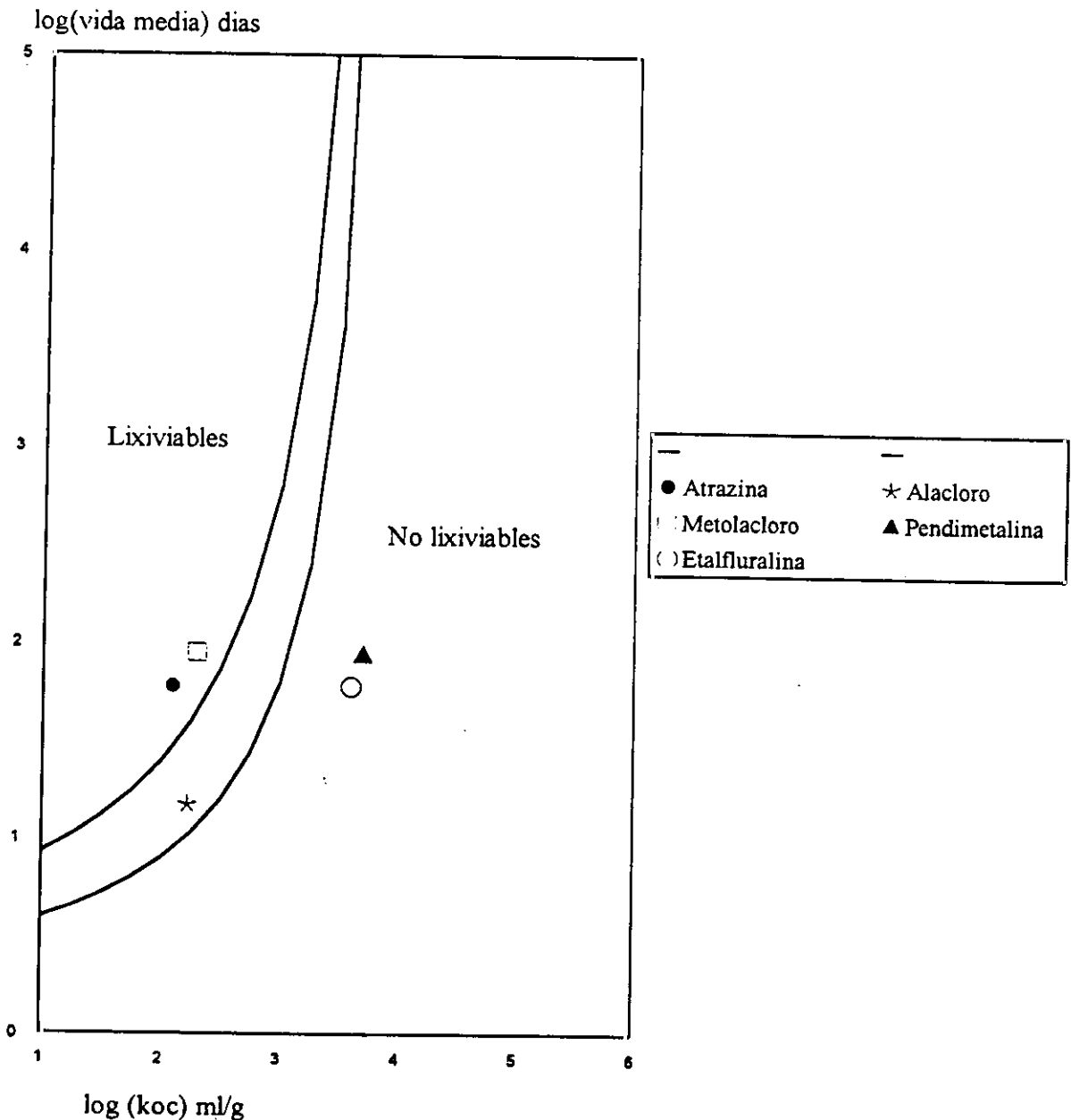
En base al índice GUS se pueden distinguir tres grupos de plaguicidas: los lixiviables o que presentan un riesgo elevado, definidos por valores de GUS mayores de 2.8; los no lixiviables o de bajo riesgo, con valores del índice inferiores a 1.8; y, un grupo de transición o de riesgo potencial intermedio, caracterizado por valores intermedios entre 1.8 y 2.8.

En la Figura 5 se observa el gráfico del índice GUS y la situación de los compuestos objeto de estudio en este trabajo, de forma que la atrazina y el metolaclo son compuestos lixiviables, el alacloro intermedio y la etalfluralina y la pendimetalina no lixiviables.

un grupo de transición o de riesgo potencial intermedio, caracterizado por valores intermedios entre 1.8 y 2.8.

En la Figura 5 se observa el gráfico del índice GUS y la situación de los compuestos objeto de estudio en este trabajo, de forma que la atrazina y el metolacoloro son compuestos lixiviables, el alacloro intermedio y la etalfluralina y la pendimetalina no lixiviables.

Figura 5. Índice GUS.



3.2.4. Escorrentía

Los herbicidas pueden ser transportados por las aguas de escorrentía, ya sea en disolución o absorbidos por las partículas del suelo. El contenido de herbicida en las aguas de escorrentía depende de las condiciones climáticas y de las características del terreno, de la dosis y formulación del herbicida, de su solubilidad en agua y de la adsorción del compuesto al suelo. La intensidad y duración de las precipitaciones y el tiempo desde la aplicación del herbicida, junto con la topografía del terreno, son los aspectos más importantes (Weber et al, 1980). Este proceso de transporte de los herbicidas puede tener relevancia en campos con una determinada pendiente, asociado a la erosión del suelo, pero no será considerado en el presente trabajo.

3.3. Modelos matemáticos

En el transporte de plaguicidas influyen un gran número de procesos entre los que cabe citar la adsorción, la desorción, la degradación, la lixiviación, la volatilización y la escorrentía, por lo que una modelización matemática incluyendo todos estos factores permitiría realizar una evaluación realista del comportamiento de los herbicidas en el medio ambiente.

En los últimos años se han desarrollado diferentes modelos para simular el comportamiento de los herbicidas. Se puede establecer una primera clasificación en función de los procesos que consideran. Existen modelos que sólo tienen en cuenta la degradación, como el modelo de Walker (Walker, 1974) o modelos que consideran la movilidad del pesticida a lo largo del perfil del suelo.

3.3.1. Modelo de persistencia de Walker

El modelo de Walker es el más sencillo. Simula la persistencia del pesticida en la capa arable del suelo considerando solamente la degradación química y/o biológica del pesticida, sin tener en cuenta la lixiviación, volatilización o adsorción (Walker, 1974). Necesita relativamente pocos datos de entrada y se basa en calcular la temperatura y la humedad del suelo con los datos meteorológicos y el aporte de agua por riego y por precipitación, para determinar en función de estos parámetros y de las constantes de degradación obtenidas previamente, la disipación del pesticida. Este modelo se ha seleccionado en este trabajo ya que su aplicación es sencilla y es válido siempre que los procesos que no considera no sean especialmente importantes.

3.3.2. Modelos de transporte

Estos modelos consideran la lixiviación de los herbicidas a otras capas del suelo, simulando el flujo de agua y de pesticida en el suelo.

Los procesos identificados como importantes en el comportamiento de un pesticida en el suelo a tener en cuenta en la simulación matemática son:

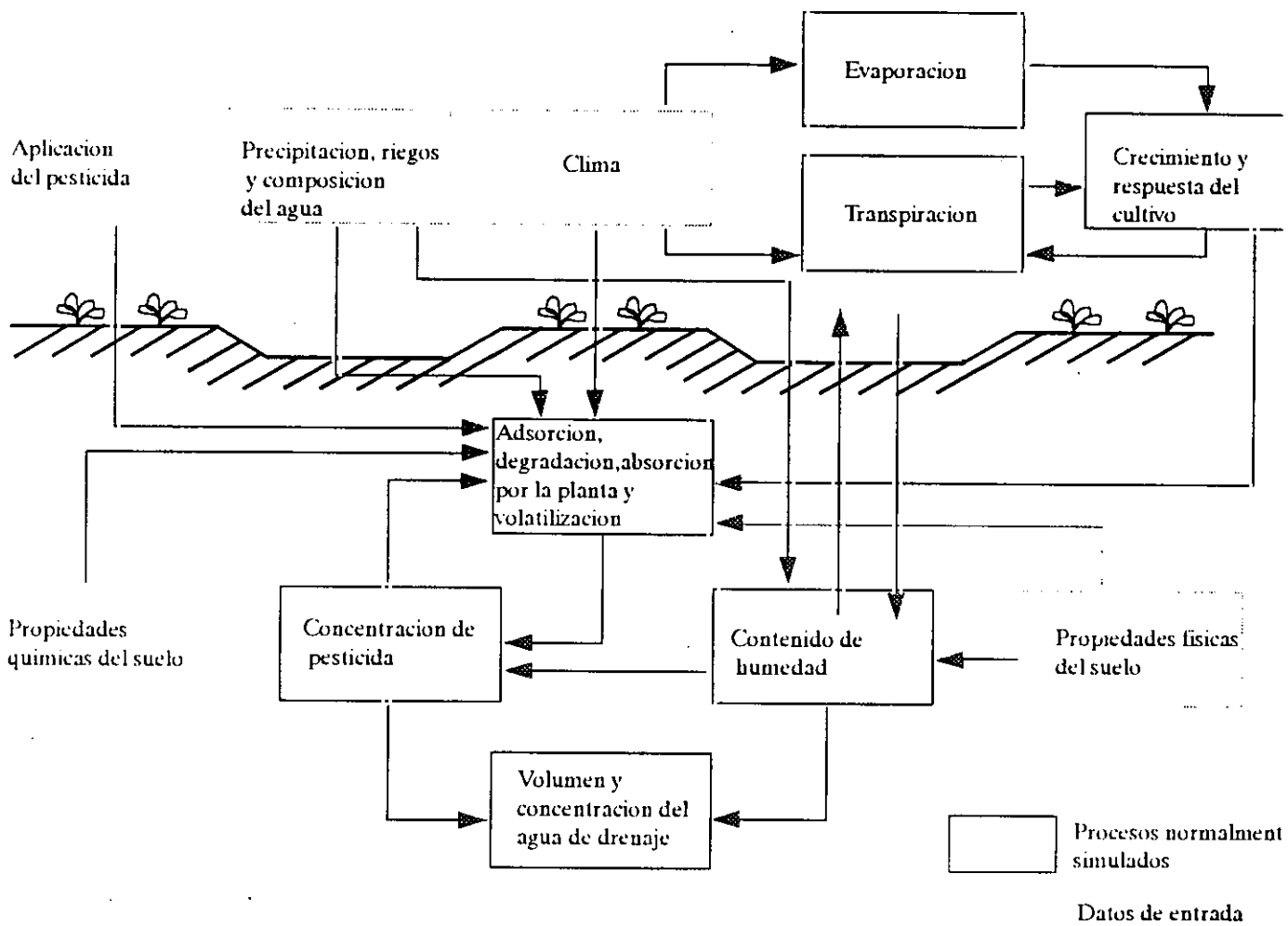
- Degradación de pesticidas por los microorganismos del suelo.
- Degradación química.
- Adsorción del pesticida por los constituyentes orgánicos y minerales de la matriz del suelo.
- Absorción del pesticida por las plantas.

- Volatilización.

- Lixiviación.

La Figura 6 representa un esquema de los procesos, que intervienen en el comportamiento de un pesticida en el suelo y la interrelación de estos procesos junto con los datos que requieren los modelos para llevar a cabo la simulación (condiciones climáticas, riego, cantidad de pesticida aplicado, propiedades físico-químicas del suelo y propiedades del herbicida).

Figura 6. Esquema de los procesos que intervienen en el comportamiento de un pesticida en el suelo y de los datos que requieren los modelos para realizar la simulación.



La simulación del comportamiento de los pesticidas con estos modelos ha adquirido especial interés debido a que tiene las siguientes aplicaciones (Wagenet & Rao, 1990):

- Decidir el momento adecuado para la aplicación del herbicida para que se disipe sin llegar a las aguas subterráneas.

- Predecir la movilidad y persistencia de pesticidas que estén todavía en fase de desarrollo. De esta forma se puede evaluar el riesgo de un pesticida para el medio ambiente y para la salud humana antes de ser utilizado.

- Ayudar a los agricultores a diseñar un cultivo efectivo y estrategias en el manejo del suelo y del pesticida de manera que permita el máximo rendimiento en el cultivo con la mínima aplicación de pesticida, produciendo así el mínimo impacto ambiental.

- Seleccionar compuestos alternativos con el mismo comportamiento como pesticida pero diferente comportamiento medioambiental o evaluar el manejo de prácticas alternativas.

- Reducir los ensayos de campo con tomas de muestra a distintas profundidades, que suponen un coste muy elevado debido al gran número de pesticidas que existen en el mercado y a las distintas condiciones climáticas y tipos de suelo a ensayar.

Los modelos matemáticos varían en el enfoque conceptual y en el grado de complejidad que presentan (Addiscott and Wagenet, 1985). Una forma de distinguir los modelos es mediante su clasificación en deterministas y estocásticos. En el

siguiente esquema se muestra esta clasificación junto con los modelos pertenecientes a cada grupo (Wagenet y Rao, 1990; Addiscott y Wagenet, 1985).

I. MODELOS DETERMINISTAS

A. Mecanicistas (basados en parámetros de velocidad).

1. Analítica

* PESTAN: pesticide Analytical Solution (Enfield et al, 1982).

* BAM: Behaviour Assesment Model (Jury et al, 1983).

* Nielsen & Biggar, 1962.

* Van Genuchten & Wierenga, 1976.

2. Numérica

* LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model (Wagenet and Huston, 1987).

* Childs & Hanks, 1977.

* Robbins et al, 1980.

B. Funcionales (basados en parámetros de capacidad).

* PRZM: Pesticide Root Assesment Model (Carsel et al, 1984).

* CREAMS: Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems (USDA, 1980).

* SESOIL: Seasonal Soil Compartment Model (Bonazoutas and Wagner, 1984).

* CMIS/CMLS: Chemical Movement in Layered Soils (Nofziger and Hornsby, 1986).

* MOUSE: Method of Unsaturated Zone Solute Estimation (Pacenka and Steenhuis, 1984)

* CALF: Calculates Flow (Nicholls et al, 1982).

* SLIM: Solute Leaching Intermediate Model (Addiscott and Whimore 1991).

II. MODELOS ESTOCASTICOS (mecanicistas y no mecanicistas)

Dagan & Bresler, 1979.

Bresler & Dagan, 1981.

Jury et al, 1982.

Knighton & Wagenet, 1987.

Los modelos deterministas consideran que para unas determinadas condiciones físicas y químicas existentes en el suelo se produce una determinada distribución de agua y pesticida en el perfil, de forma que no considera la incertidumbre inherente a los procesos que están operando en el suelo.

Los modelos estocásticos consideran que los procesos que operan en el suelo tienen una variabilidad temporal y espacial, y los describen en términos estadísticos, de manera que predicen el valor medio de los flujos de agua y de pesticida y sus desviaciones.

Los modelos deterministas se clasifican a su vez en mecanicistas y funcionales.

Los modelos mecanicistas se basan en parámetros de velocidad por lo que también se les llaman modelos de velocidad. Describen los principales mecanismos de los procesos en términos de velocidad y se utilizan fundamentalmente en el campo de la investigación para comprobar hipótesis. Se clasifican además según la solución de las ecuaciones de flujo que presentan (numérica o analítica). Estos modelos pueden ser aplicados en condiciones de flujo de agua constante, simplificándose de esta forma las ecuaciones, lo que permite resolverlas analíticamente. Utilizando dichas condiciones son muy útiles para clasificar los pesticidas en categorías que describen su potencial

de ser lixiviados, pero no pueden ser aplicados en condiciones de campo ya que en estas condiciones el flujo de agua cambia con el tiempo.

Los modelos funcionales se basan en parámetros de capacidad, por lo que también se les llama modelos de capacidad, e incorporan tratamientos simplificados de los procesos de transporte; también se llaman modelos de manejo, ya que han sido desarrollados para asesorar en la utilización de pesticidas.

Se ha seleccionado para este trabajo el modelo de transporte LEACHM, ya que a pesar de requerir un gran número de parámetros muchos de ellos pueden ser estimados.

JUSTIFICACION DEL TRABAJO

JUSTIFICACION DEL TRABAJO

El estudio de la contaminación producida por los productos fitosanitarios ha adquirido una gran importancia debido a un mayor conocimiento de los efectos negativos que pueden producir estos productos sobre el medio ambiente y a una instrumentación analítica más precisa que ha permitido detectarlos con fiabilidad.

Los pesticidas son productos de toxicidad variable que pueden contaminar el agua, el aire, el suelo y los alimentos, originando un riesgo potencial para los seres vivos incluso a concentraciones muy bajas.

La puesta a punto de métodos analíticos que permitan detectar concentraciones residuales de herbicidas en muestras de agua, suelo y aire es necesaria para poder determinar la contaminación que producen en el medioambiente.

Por otro lado, el estudio del comportamiento de un herbicida desde que se realiza su aplicación en el suelo permite analizar las pérdidas por volatilización que producen la contaminación atmosférica, las pérdidas por escorrentía y lixiviación que conllevan la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas y, por último la persistencia y adsorción en el suelo que llevan consigo la contaminación del suelo, y la fitotoxicidad hacia determinados cultivos posteriores.

El uso de modelos matemáticos para simular la distribución de los herbicidas en el medioambiente permite analizar la contaminación que pueden producir determinados productos en distintas condiciones, de manera que es posible minimizar la contaminación e incluso analizar el efecto potencial como contaminante de productos en fase experimental.

El presente estudio se ha llevado a cabo con los herbicidas más utilizados en los cultivos del maíz, por ser un cereal de gran importancia económica que generalmente requiere el uso de herbicidas.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

La finalidad del presente trabajo es el desarrollo de la metodología analítica necesaria para la determinación a nivel residual de herbicidas utilizados en el maíz en distintas matrices como suelo, agua y aire y su aplicación al estudio del comportamiento de estos herbicidas en el medioambiente, determinando la volatilización, la persistencia y la lixiviación de estos productos y realizando la predicción de estos procesos con modelos matemáticos de simulación.

Para la consecución de este trabajo se han desarrollado los siguientes capítulos:

- I. Puesta a punto de los métodos analíticos necesarios para la determinación de residuos de estos herbicidas en muestras de suelo, aire y agua. Para ello se ha utilizado la cromatografía de gases con detectores de nitrógeno-fósforo y de masas.
- II. Estudio de la disipación de estos compuestos del suelo en condiciones controladas mediante el diseño de experimentos para determinar los principales factores que influyen en la volatilización y degradación.
- III. Estudio de la persistencia y movilidad de los herbicidas en condiciones de campo mediante tratamientos herbicidas de estos productos en distintas parcelas experimentales, analizando su evolución con el tiempo a dos profundidades (0-10cm y 10-20 cm) bajo diferentes condiciones de cultivo y riego.
- IV. Aplicación de varios modelos matemáticos de distinto grado de complejidad para llevar a cabo la simulación del comportamiento de estos herbicidas en el medioambiente.

**CAPITULO I: DETERMINACION DE LOS NIVELES DE
LOS HERBICIDAS DEL MAIZ EN
DIFERENTES MATRICES
MEDIOAMBIENTALES**

1. INTRODUCCION

La contaminación del medio ambiente por los plaguicidas se produce a concentraciones muy bajas, por lo que los métodos analíticos seleccionados para su determinación han de ser capaces de detectar estos compuestos a nivel de trazas.

El análisis de plaguicidas se suele llevar a cabo mediante cromatografía, ya sea de gases (GLC) (Durand et al, 1992; Ambrus et al, 1981; Potter et al, 1991) o de líquidos (HPLC) (Battista et al, 1988; Bogus et al, 1990; Macomber et al, 1992) o mediante métodos inmunoenzimáticos (ELISA) (Lawruk et al, 1992; Feng et al, 1990; Schlaeppli et al, 1991).

La cromatografía de gases, que se desarrolló a nivel comercial en 1954, ha sido fundamental en la determinación de residuos de plaguicidas. El desarrollo de detectores específicos y sensibles, así como el de columnas con gran poder de separación ha hecho de esta técnica uno de los métodos más utilizados en la determinación de residuos de plaguicidas.

En el análisis cromatográfico tiene gran importancia la columna utilizada. Las columnas de relleno de fase líquida de silicona fueron las más utilizadas, empleando fases estacionarias polares, no polares o mezclas de ellas, obteniendo buenos resultados ya que permitían una buena cuantificación de los compuestos (Hammarstrand, 1976). Las columnas capilares, con mayor poder de separación, son más adecuadas para analizar mezclas complejas por lo que se emplean en la mayor parte de los análisis de estos herbicidas y su utilización es fundamental en los análisis multiresiduos (Sánchez-Brunete et al, 1994), empleando para ello columnas con fases no polares o de polaridad intermedia. Diversos trabajos han sido realizados comparando columnas de relleno y capilares en el análisis de plaguicidas, siendo en

muchos casos la eficacia análoga (Fehringer y Walters, 1986), pero las columnas capilares son las más utilizadas en la actualidad debido a su mayor poder de resolución (Fehringer y Walters, 1983).

El detector de captura de electrones (ECD) (Lovelock, 1963) es muy sensible en la determinación de compuestos capaces de captar electrones. Es el detector más utilizado para determinar dinitroanilinas (Day, 1978; West et al, 1988). Las cloracetamidas y las triazinas pueden ser detectadas por ECD (Burkhard and Guth., 1981; Cessna et al, 1980; Grover et al; 1981) aunque en estos casos se prefieren utilizar otros detectores ya que el detector ECD no es muy selectivo, por lo que presenta interferencias por tener una respuesta fuerte a otros grupos funcionales electronegativos (Wylie P.L. and Oguchi, 1990).

El detector de ionización de llama (FID) fue uno de los primeros en utilizarse, pero debido a su falta de sensibilidad se modificó mediante la adición de una sal alcalina (AFID) lo que hizo que fuese sensible y selectivo para compuestos con nitrógeno o fósforo en su molécula (Greenhalgh y Cochrane, 1972), por lo que se le llama detector de nitrógeno-fósforo, NPD. Así la EPA recomienda la determinación por GC-NPD en el análisis de acetanilidas y triazinas (Grosser Z.A. et al, 1993). Las dinitroanilinas también pueden ser cuantificadas con precisión con este detector (García-Valcárcel et al, 1995).

La espectrometría de masas es una técnica de gran interés ya que permite la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos, por lo que se le considera el detector universal. Este detector presenta el inconveniente de tener moderada sensibilidad, lo que se puede solucionar usando el modo de selección de iones, SIM. Por permitir la identificación de los compuestos es muy utilizado para la determinación de triazinas (Sury et al, 1980), dinitroanilinas (Mattern et al, 1991) y cloracetamidas (Marucchini et al, 1988).

En este trabajo se ha empleado como técnica analítica la cromatografía de gases, utilizando columnas capilares y como detectores el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) y el detector de masas (MS).

1.1. Antecedentes

1.1.1. Agua

El método tradicional para extraer plaguicidas de agua ha sido la extracción líquido-líquido (L-L), siendo el diclorometano el disolvente recomendado por la EPA (1983) para la extracción, aunque también se ha empleado el acetonitrilo (Popl et al, 1983). El extracto obtenido puede analizarse directamente o realizar una purificación en columna con Florisil (Durand, 1992) o alúmina con sílica-gel (Leoni et al, 1991). La extracción sólido-líquido (S-L) se ha empleado muy satisfactoriamente por ser un método rápido y realizar la extracción sin requerir purificación del extracto para lo que se utilizan cartuchos de sílice C-18 (Simal et al, 1993; Bagnati et al, 1988; Brooks et al, 1989 Junk and Richard, 1988) o membrana de sílice C8 (Davi et al, 1992).

1.1.2. Suelo

El análisis de plaguicidas del suelo se puede realizar mediante extracción con disolventes, para lo cual se ha empleado acetonitrilo (Balinova and Balinova, 1991), metanol (Koskinen et al, 1991), acetato de etilo (Sánchez-Brunete et al, 1994) o acetona (Sánchez-Brunete and Tadeo, 1995) no siendo en general necesario realizar una purificación, aunque en algunos casos se hace con alúmina (Marucchini et al, 1988).

1.1.3. Aire

Los ensayos de volatilización se llevan a cabo mediante la retención de los herbicidas en una determinada fase para posteriormente realizar la extracción de estos compuestos de esta fase con un disolvente que sea adecuado. Para la retención de los herbicidas se puede emplear una fase líquida como etilenglicol, xileno o hexano (García-Valcárcel et al, 1995; Swann and Behrens, 1972; Spencer and Cliath, 1974) o emplear distintos adsorbentes como el Florisil (Parochetti et al, 1976), cartuchos comerciales de poliuretano (PUF) (Grass et al, 1994; Maajewski et al, 1993) o amberlita XAD-4 (Cooper et al, 1990).

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

A. PATRONES

Los patrones de los herbicidas fueron obtenidos de las siguientes casas comerciales:

Atrazina (99,5%), desetilatrazina (98%) y metolacloro (96,1%) Ciba Geigy Co., Switzerland).

Alacloro (99%) (Monsanto, USA).

Pendimetalina (99,5%) (American Cyanamid, USA).

Etalfluralina (89,9%) (Ely Lilly y Co.).

B. DISOLVENTES

Acetato de etilo para análisis de residuos, acetona para análisis, hexano mezcla

de alcanos y diclorometano para análisis de residuos. Fueron obtenidos de PANREAC (España).

C. REACTIVOS

Se utilizaron los siguientes reactivos: sulfato sódico anhidro (MERCK), cloruro sódico (MERCK) y Florisil 0,15-0.25 mm, 60-100 mallas, Serva (Feinbiochemica, GMBH and Co).

D. PATRON INTERNO

El patrón interno empleado fue la N-etil-p-cloroacetanilida que se preparó en el laboratorio. Para ello se hizo reaccionar 200 mg de p-cloroacetanilida con 432 mg de yoduro de etilo en 20 mL de dimetilsulfóxido a temperatura ambiente. Después se diluyó la mezcla de reacción con hexano y se hidrolizó con agua destilada. La fase orgánica se decantó y se secó sobre sulfato sódico anhidro

2.2. Instrumentación

A. GC-NPD

Cromatógrafo Hewlett Packard 5890 con detector NPD e inyector automático de muestra. La columna empleada fue una capilar HP-1 (12mx0.22mm id). El gas portador utilizado fue helio con un flujo de 1 ml/min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 270°C. El programa empleado fue: 70°C durante 1 min. y después a 15°C/min hasta 230°C para permanecer a ésta temperatura durante 1 minuto.

La concentración de cada compuesto se calculó comparando las áreas obtenidas en el análisis de las muestras con las de un patrón externo inyectado antes y después de cada muestra.

B. GC-MS

Cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo 8500 equipado con detector de trampa de iones Finnigan (ITD). La columna empleada fue capilar de sílice BP-1 (12 m x 0.22 mm). Se utilizó helio como gas portador a 10 psig. La temperatura del inyector y del detector fue de 250°C y 300°C, respectivamente. Las muestras se inyectaron sin división de flujo, con la válvula cerrada durante 1 minuto. El programa utilizado consistió en mantener la columna a 85°C durante 1 minuto, después se programó a 20°C/min hasta 180°C, durante 0.5 min, y a 10°C/min hasta 250°C, permaneciendo a esta temperatura durante 5 minutos.

Los parámetros de adquisición del espectrómetro de masas fueron: temperatura de la línea de transferencia, 250°C; rango de masas, 50-350 daltons; velocidad de scan, 1 s por scan, 5- μ scan; radio frecuencia y voltaje, 1.1 MHz and 0-7.5 Kv; control de ganancia automático de 78 μ s a 25 ms; tiempo de espera del disolvente de 5 min.

La concentración de cada compuesto se calculó comparando las áreas obtenidas para cada herbicida con la del patrón interno.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Análisis de muestras de agua

El análisis de muestras de agua se llevó a cabo colocando 1 L de la muestra de

agua a analizar en un embudo de decantación de 2 L. Se realizaron tres extracciones con 50 ml de diclorometano agitando manualmente durante 2 minutos. El disolvente orgánico se filtró a través de un embudo con sulfato sódico anhidro para eliminar los restos de agua. Las fases orgánicas se recogieron en un matraz de fondo redondo (250ml) y el disolvente se evaporó a sequedad en un rotavapor a 40°C. A continuación se añadieron pequeños volúmenes de hexano (6mL) y se evaporó de nuevo a sequedad, repitiendo esto último tres veces con el objetivo de eliminar los restos de diclorometano, ya que interfieren en el análisis cromatográfico. El residuo se recogió en un tubo graduado con acetato de etilo, que se concentró con flujo de aire hasta un volumen de 1ml y se tomó una alícuota (2 μ l) que se determinó por cromatografía de gases.

Para comprobar el método analítico propuesto se realizaron diversas recuperaciones de estos herbicidas. Para ello se añadieron a 1L de agua destilada alícuotas de disoluciones de los patrones para conseguir concentraciones de 0.2 y 1.0 μ g/L de estos herbicidas y se realizaron las recuperaciones siguiendo el procedimiento analítico antes descrito. Se realizaron 4 repeticiones a cada concentración. En este estudio se seleccionó la pendimetalina entre las dos dinitroanilinas por ser más utilizada en el cultivo del maíz y porque las propiedades fisico-químicas de ambos compuestos son similares.

2.3.2. Análisis de muestras de suelo

Se tomó una muestra de 20g de suelo en un erlenmeyer de 500 mL y se le añadieron 100 mL de acetato de etilo. La extracción se realizó mediante agitación en un agitador orbital durante 30 minutos a 280r.p.m. La fase orgánica se filtró decantando el disolvente sobre un filtro Whatman No. 1 para recogerlo en un matraz de fondo redondo de 500 mL. Se añadieron de nuevo 100mL de acetato de etilo al erlenmeyer que contiene la muestra de suelo y se repitió la agitación. La fase orgánica

se filtró uniéndose a la anterior y el residuo que queda en el erlenmeyer se lavó dos veces con 25 mL de acetato de etilo. El disolvente de las fases orgánicas se evaporó a sequedad en un rotavapor a 40°C y a vacío. El residuo se disolvió en acetato de etilo y una alícuota se analizó mediante GC-MS y GC-NPD.

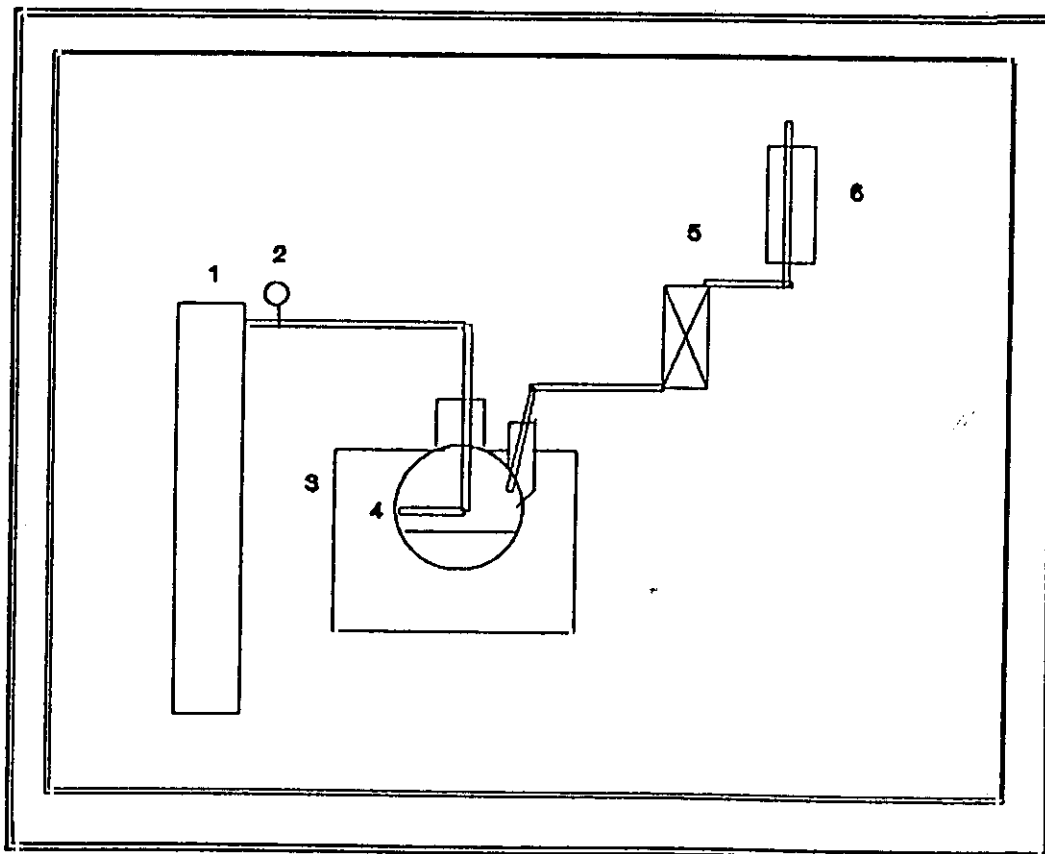
Para comprobar el método analítico propuesto se añadieron a 20 g de suelo alícuotas de disoluciones de los patrones para conseguir concentraciones de 0.2 y 1.0 $\mu\text{g/g}$ de estos herbicidas y se realizaron las recuperaciones siguiendo el método de análisis antes descrito. Se realizaron 4 repeticiones a cada concentración. También en este estudio se seleccionó la pendimetalina entre las dos dinitroanilinas.

2.3.3. Análisis de muestras de aire

Para seleccionar el método analítico a emplear en el análisis de herbicidas de muestras de aire fue necesario diseñar un equipo de medida de volatilización a nivel de laboratorio y comprobar la validez de distintas fases de retención de los herbicidas para decidir la más adecuada.

El equipo empleado para llevar a cabo los ensayos de volatilización se esquematiza en la Figura I.1. El aire pasa por la cámara de volatilización donde está el suelo con los herbicidas, arrastrando con él lo que se ha volatilizado de estos compuestos. Posteriormente el aire se hace pasar a través de una fase donde quedan retenidos los herbicidas. Las fases empleadas para la retención de los herbicidas fueron: etilenglicol, florisil, amberlita XAD-4 y poliuretano. Después se colocó en todos los casos un frasco lavador con etilenglicol por si había pérdidas en los ensayos. Las condiciones medioambientales seleccionadas fueron: 50°C, flujo de aire de 200 ml/min, contenido en humedad del suelo del 10% y concentración de cada herbicida de 25 $\mu\text{g/g}$. La experiencia se realizó durante 6 horas.

FIGURA I.1. Esquema del equipo empleado en los ensayos de volatilización.



- 1. Aire
- 2. Manómetro
- 3. Baño de agua
- 4. Cámara volatilización
- 5. Fase de retención
- 6. Medidor de caudal

Se realizaron recuperaciones añadiendo a las fases seleccionadas alícuotas de disoluciones de los patrones para conseguir 0.5 y 1 μg de estos herbicidas en las fases. Se seleccionaron para realizar estos ensayos previos el alacloro, el metolacloro y la pendimetalina. A continuación se colocaron las fases para la retención de los herbicidas del aire en el equipo de volatilización diseñado en las condiciones antes descritas, pero con tierra sin tratar. Se realizaron diferentes ensayos con los herbicidas retenidos en estas fases para ensayar los siguientes métodos de extracción:

* Etilenglicol: el volumen empleado fue de 40 ml. Se añadieron 40 mL de una disolución 0.4 M de NaCl; se llevaron a cabo tres extracciones con 40 ml de hexano en un embudo de decantación.

* Florisil: se utilizó una columna con 10 g de forisil de 150-250 μm (60-100 mesh). Los herbicidas se eluyeron con 50 ml de acetona.

* Amberlita XAD-4: se empleó una columna con 10 g. Se realizaron cuatro extracciones en un agitador mecánico con 50 ml de acetato de etilo durante 1/2 hora.

* Poliuretano: se utilizó espuma de poliuretano comercial (7,7 cm x 2,2 cm). La extracción se llevo a cabo igual que con la amberlita.

El volumen final se llevó a sequedad en todos los casos y el residuo se recogió en 1 ml de acetato de etilo para su posterior análisis mediante GC-NPD siendo el cromatógrafo un Hewlett Packard 5890 y mediante GC-MS para la confirmación de la identidad de los compuestos. Se realizaron 5 repeticiones a cada concentración.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura I.2 se representa el cromatograma de un patrón con los herbicidas seleccionados, obtenido con el cromatógrafo Hewlett Packard con detector NPD. (Todas las figuras se recogen al final de este capítulo con el fin de facilitar su localización y poder compararlas entre sí).

En la Figura I.3 se representa el cromatograma de masas de un patrón con estos compuestos. Los principales iones de cada uno de estos compuestos se representan en la Tabla I.1. La desetilatrazina muestra su pico base a m/z 172. La atrazina tiene dos picos característicos que son el m/z 200 y 215. Los principales iones para el alacloro son el m/z 188 y 160. El metolacoloro presenta una fragmentación similar al alacloro, teniendo como iones fundamentales el m/z 238 y m/z 162 (Durand et al., 1992). El ión más abundante para la pendimetalina es el m/z 252. La etalfluralina tiene el ión más significativo a m/z 276. El patrón interno presenta su pico base a m/z 140. Los diferentes iones mostrados en la Tabla I.1. se han utilizado para confirmar la presencia de estos compuestos en las muestras a analizar y el pico base se ha empleado para la cuantificación de los mismos. La Figura I.4 recoge los iones característicos de cada uno de estos compuestos obtenidos por GC-ITD.

Tabla I.1. Principales iones de los espectros de masas de los herbicidas estudiados.

Herbicida	m/z	Abundancia relativa (%)	Fragmentación iónica
Desetilatrazina	172	100	$[M - CH_3]^+$
	187	24.5	$[M]^+$
Atrazina	200	100	$[M - CH_3]^+$
	215	63.9	$[M]^+$
	173	25.9	$[M - C_3H_7NH]^+$
Alacloro	188	100	$[M - CH_2OCH_3 - HCl]^+$
	160	99.1	$[M - CH_3OH - OCCH_2Cl]^+$
	238	18.9	$[M - CH_3OH]^+$
Metolacloro	162	100	$[M - CH_2OCH_3 - OCCHCl]^+$
	238	49.1	$[M - CH_2OCH_3]^+$
Pendimetalina	252	100	$[M - CH_2 - CH_3]^+$
Etalfluralina	276	100	$[M - CH_2 - (C = CH_3) - CH_3]^+$
I.S.	140	100	$[M - OCCH_3 - CH_3]^+$

3.1. Muestras de agua

3.1.1. Recuperaciones

Las recuperaciones obtenidas se muestran en la Tabla I.2, siendo en todos los casos superior al 85 %, obteniendo además una buena correlación entre ambas técnicas cromatográficas.

Tabla I.2. Recuperaciones de los herbicidas en agua.

Herbicida	Concentración ppm	Recuperación (%) \pm SD ^a	
		GC-ITD	GC-NPD
Desetilatrazina	1	97.7 \pm 1.2	103.0 \pm 3.1
	0.2	94.5 \pm 4.0	100.0 \pm 2.2
Atrazina	1	98.6 \pm 5.8	88.8 \pm 6.1
	0.2	100.4 \pm 4.2	98.5 \pm 5.5
Alacloro	1	89.0 \pm 7.1	94.2 \pm 5.8
	0.2	100.2 \pm 4.3	98.7 \pm 5.4
Metolacloro	1	90.4 \pm 6.0	94.5 \pm 4.7
	0.2	103.1 \pm 4.7	108.6 \pm 8.3
Pendimetalina	1	95.1 \pm 4.4	98.5 \pm 4.4
	0.2	108.4 \pm 2.1	104.5 \pm 5.8

^a Media de 5 repeticiones \pm desviación estandard.

3.1.2. Límite de detección

Se determinó el límite de detección de estos herbicidas con el detector de masas y con el detector NPD. El valor obtenido con detector de masas fue inferior a 0.1 ppb en el modo Full, pudiendo ser este resultado más bajo empleando el modo de selección de iones (SIM). En la Figura I.5 se observan los cromatogramas obtenidos en los ensayos realizados para obtener este límite de detección. El límite de detección con NPD es también inferior a 0.1 ppb.

3.1.3. Análisis de muestras reales

Se tomaron muestras de agua de pozos en Albacete en dos campos de cultivo de maíz. Se analizaron siguiendo el procedimiento analítico antes descrito. En uno de los pozos no se detectó la presencia de estos herbicidas, pero en el otro se encontró atrazina, desetilatrazina y alacloro a niveles superiores a 0.1 ppb, que es la máxima concentración permitida para cada herbicida en agua potable (European Community Directive, EC, 1980). La Tabla I.3 muestra los niveles encontrados de estos herbicidas en ese pozo y la Figura I.6 el cromatograma en GC-ITD de una muestra de agua de este pozo.

Tabla I.3. Análisis de herbicidas en agua de pozos de Albacete.

Herbicida	Fecha de muestreo	Concentración ($\mu\text{g/L}$) \pm SE ^a	
		GC-ITD	GC-NPD
Desetilatrazina	15/12/92	0.15 \pm 0.02	0.13 \pm 0.02
	21/01/93	0.11 \pm 0.02	0.12 \pm 0.02
Atrazina	15/12/92	0.89 \pm 0.06	0.74 \pm 0.05
	21/01/93	0.65 \pm 0.03	0.50 \pm 0.04
Alacloro	15/12/92	0.23 \pm 0.03	0.24 \pm 0.02
	21/01/93	0.22 \pm 0.02	0.23 \pm 0.02

^a Media de dos repeticiones \pm error standard.

3.1.4. Comparacion de los resultados obtenidos

Para comparar ambos métodos analíticos, GC-NPD y GC-MS, se utilizó con los datos obtenidos en las muestras de agua, la siguiente ecuación (Simal et al., 1993):

$$t = X_d \cdot (n)^{(1/2)} / S_d \quad (1)$$

donde n es el número de muestras (n=18 para las muestras de agua), X_d es la media de las diferencias obtenidas entre los dos métodos en el valor medido de cada muestra (-0.7256) y S_d es la desviación estandar (± 4.1047). El valor calculado para $|t|$, 0.7071, es inferior al valor crítico (3.182 a $p=0.05$), por lo tanto ambos métodos no dan diferencias estadísticamente significativas.

3.2. Muestras de suelo

3.2.1. Recuperaciones

En la Tabla I.4 se puede observar que las recuperaciones obtenidas fueron en todos los casos superior al 90%, así como la buena concordancia entre ambas técnicas cromatográficas.

Tabla I.4. Recuperación de herbicidas en muestras de suelo.

Herbicida	Concentración (ppm)	Recuperación (%) \pm SD ^a	
		GC-ITD	GC-NPD
Desetilatrazina	1	99.0 \pm 2.1	100.0 \pm 1.1
	0.2	96.0 \pm 1.7	99.4 \pm 2.3
Atrazina	1	95.3 \pm 10.4	100.0 \pm 0.6
	0.2	99.2 \pm 3.4	91.0 \pm 5.9
Alacloro	1	91.1 \pm 7.6	99.0 \pm 6.6
	0.2	96.1 \pm 3.0	98.5 \pm 1.7
Metolacloro	1	90.4 \pm 7.6	101.0 \pm 4.1
	0.2	97.5 \pm 6.7	98.0 \pm 2.3
Pendimetalina	1	90.0 \pm 4.9	98.3 \pm 2.3
	0.2	95.3 \pm 4.1	99.5 \pm 1.3
Etalfluralina	1	92.3 \pm 3.2	97.5 \pm 3.1
	0.2	96.3 \pm 3.8	97.2 \pm 3.9

^a Media de 5 repeticiones \pm desviación estandard.

3.2.2. Límite de detección

El límite de detección de estos herbicidas en suelo en GC-MS fue de 0.01 $\mu\text{g/g}$ empleando el modo Full, pudiendo rebajar este valor aproximadamente 5 veces al emplear el modo de selección de iones (modo Sim). En la Figura I.7 se pueden observar los cromatogramas obtenidos para el límite de detección en suelo. El límite de detección obtenido en NPD fue también inferior a 0.01 $\mu\text{g/g}$.

3.2.3. Análisis de muestras reales

Se tomaron muestras de suelo en fincas de maíz al final del cultivo (9-10 meses después de la aplicación) en Albacete, que habían sido tratados con mezclas de atrazina con alacloro o con pendimetalina, y se analizaron siguiendo el procedimiento antes descrito. La Figura I.8 muestra el cromatograma obtenido por GC-MS de una de las muestras analizadas. En la Tabla I.5 se muestran los niveles residuales encontrados de cada uno de estos herbicidas, que en algunos casos es superior a 0.1 $\mu\text{g/g}$, valor que puede ser fitotóxico para cultivos que se suelen utilizar en rotación con el maíz. (Tadeo et al., 1993).

Tabla I.5. Residuos de herbicidas encontrados en el suelo de diferentes fincas de maíz.

Fincas ^a	Herbicida ^b	Concentración ($\mu\text{g/g}$) \pm SD ^c	
		GC-ITD	GC-NPD
1	Desetilatrazina	0.02 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01
	Atrazina	0.14 \pm 0.09	0.12 \pm 0.08
	Pendimetalina	0.04 \pm 0.02	0.05 \pm 0.02
2	Desetilatrazina	0.01 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01
	Atrazina	0.05 \pm 0.03	0.06 \pm 0.03
	Pendimetalina	0.09 \pm 0.05	0.09 \pm 0.04
3	Desetilatrazina	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01
	Atrazina	0.11 \pm 0.02	0.12 \pm 0.01
	Alacloro	0.04 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01
4	Desetilatrazina	0.01 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01
	Atrazina	0.05 \pm 0.02	0.05 \pm 0.02
	Alacloro	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01

^a Propiedades del los suelos:

1: Arcillo arenosa, MO (Materia orgánica)=3.94%, pH=7.6.

2: Arcilloso, MO=0.99%, pH=7.77.

3: Franco arcillo arenosa, MO=1.22%, pH=8.6.

4: Arenoso franca, MO=1.23%, pH=8.5.

^b Dosis:

Fincas 1,2: Zeastomp 30/20 (1.5 Kg/Ha of pendimetalina + 1.0 Kg/Ha of atrazina).

Fincas 3,4: Lasso GD (0.8 kg/Ha de atrazina y 1.4 Kg/Ha de alacloro).

^c Media de tres repeticiones \pm desviación estandard.

3.2.4. Comparación de los resultados obtenidos

Ambos métodos analíticos fueron también comparados mediante la utilización de la ecuación I.1 con datos obtenidos en GC-NPD y GC-MS a , siendo en este caso el número de muestras $n=24$, $X_d = -1.5823$ y $S_d = \pm 3.8676$. El valor calculado para $|t|$ fue de 1.9189 que es también inferior al valor crítico (3.182 at $p=0.05$) y por lo tanto ambos métodos no dan diferencias estadísticamente significativas.

3.3. Muestras de aire

3.3.1. Recuperaciones

Se obtuvieron en todos los ensayos recuperaciones superiores al 85 % con buena precisión entre las repeticiones realizadas, como se representa en la Tabla I.6, pero en la amberlita los cromatogramas obtenidos presentaron muchas interferencias. Todas las muestras se analizaron por GC-ITD.

3.3.2. Límite de detección

El límite de detección de estos herbicidas obtenido con GC-ITD en etilenglicol, Florisil y poliuretano fue del orden de 0,5 ng/L de aire. La amberlita requiere una purificación previa, para conseguir límites de detección aceptables.

Tabla I.6. Recuperaciones de los herbicidas en las diferentes fases.

Herbicida	Cantidad μg	Recuperación (%) \pm SD ^a			
		Etilenglicol	Florisil	Amberlita	Poliuretano
Alacloro					
	1	107 \pm 9	104 \pm 7	108 \pm 9	94 \pm 2
	0,5	104 \pm 7	92 \pm 5	112 \pm 7	89 \pm 2
Metolacloro					
	1	97 \pm 5	96 \pm 6	112 \pm 9	93 \pm 2
	0,5	110 \pm 6	104 \pm 7	106 \pm 8	94 \pm 5
Pendimetalina					
	1	91 \pm 8	108 \pm 2	101 \pm 7	98 \pm 2
	0,5	89 \pm 9	90 \pm 7	109 \pm 6	89 \pm 2

^a Media de 4 repeticiones \pm desviación estándar.

3.3.3. Aplicación a ensayos de volatilización

Se realizaron ensayos en las condiciones especificadas en el método analítico. En la Tabla I.7 se recogen los resultados obtenidos en los ensayos de volatilización. Se puede observar que se obtienen valores similares con etilenglicol, Florisil y poliuretano; con la amberlita sólo se obtuvieron resultados aceptables para la pendimetalina.

Tabla I.7. Resultados obtenidos en los ensayos de volatilización mediante cromatografía de gases GC-ITD.

Herbicida	Herbicida volatilizado (ng/L) \pm SD ^a			
	Etilenglicol	Florisil	Amberlita	Poliuretano
Alacloro	6,2 \pm 0,5	6,1 \pm 0,6	----	7,1 \pm 0,6
Metolacloro	1,7 \pm 0,3	1,2 \pm 0,1	----	1,1 \pm 0,1
Pendimetalina	25,3 \pm 2,9	24,0 \pm 6,0	21,0 \pm 4,8	24,1 \pm 5,4

^a Media de 4 repeticiones \pm desviación estándar.

En las Figuras I.9 y I.10 se representan los cromatogramas obtenidos mediante GC-NPD y GC-MS de los ensayos con etilenglicol, florisil y poliuretano. Los cromatogramas de los ensayos con amberlita presentaron muchas interferencias, por lo que sería necesario realizar una purificación. Los resultados alcanzados con etilenglicol, Florisil y poliuretano ponen de manifiesto que los tres métodos son apropiados y suficientemente sensibles para realizar ensayos de volatilización en laboratorio. Para llevar a cabo el estudio de las variables que influyen en la volatilización se seleccionó de este estudio preliminar el Florisil, por lo que se realizaron recuperaciones con 0.5 y 1 μ g de todos los compuestos seleccionados en este trabajo, así, en la Tabla II. 8 se recogen las recuperaciones realizadas en Florisil de la etalfluralina y de la atrazina, que no fueron incluidas en este estudio preliminar.

Tabla II.8 Recuperaciones de los herbicidas en Florisil.

Herbicida	Cantidad (μg)	Recuperación \pm SD ^a (%)
Etalfluralina	1	101 \pm 5
	0.5	88 \pm 9
Atrazina	1	113 \pm 5
	0.5	110 \pm 8

^a Media de tres repeticiones \pm desviación estandard.

3.4. Resultados generales

Los métodos analíticos propuestos para la determinación de residuos de estos herbicidas en muestras de agua, suelo y aire son lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar estos compuestos, siendo posible confirmar la identidad de los herbicidas a nivel de trazas utilizando el detector de masas. Así, el análisis de herbicidas en muestras de agua se puede llevar a cabo mediante extracción L-L con diclorometano para detectar $0,1\mu\text{g/L}$. El análisis de herbicidas en muestras de suelo se puede realizar mediante extracción con acetato de etilo y alcanzar niveles de detección de $0.01\mu\text{g/g}$. Por último, para analizar trazas de herbicidas en el aire se puede emplear como fase de retención etilenglicol, Florisil o cartuchos de poliuretano siendo el límite de detección de 0.5ng/L .

FIGURA I.2. Cromatograma GC-NPD obtenido con un patrón de 1 ppm.

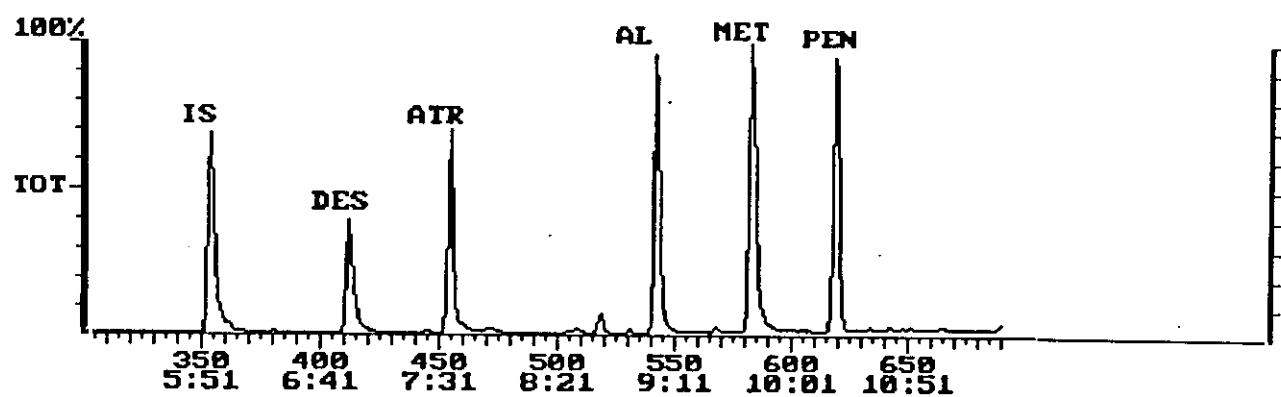
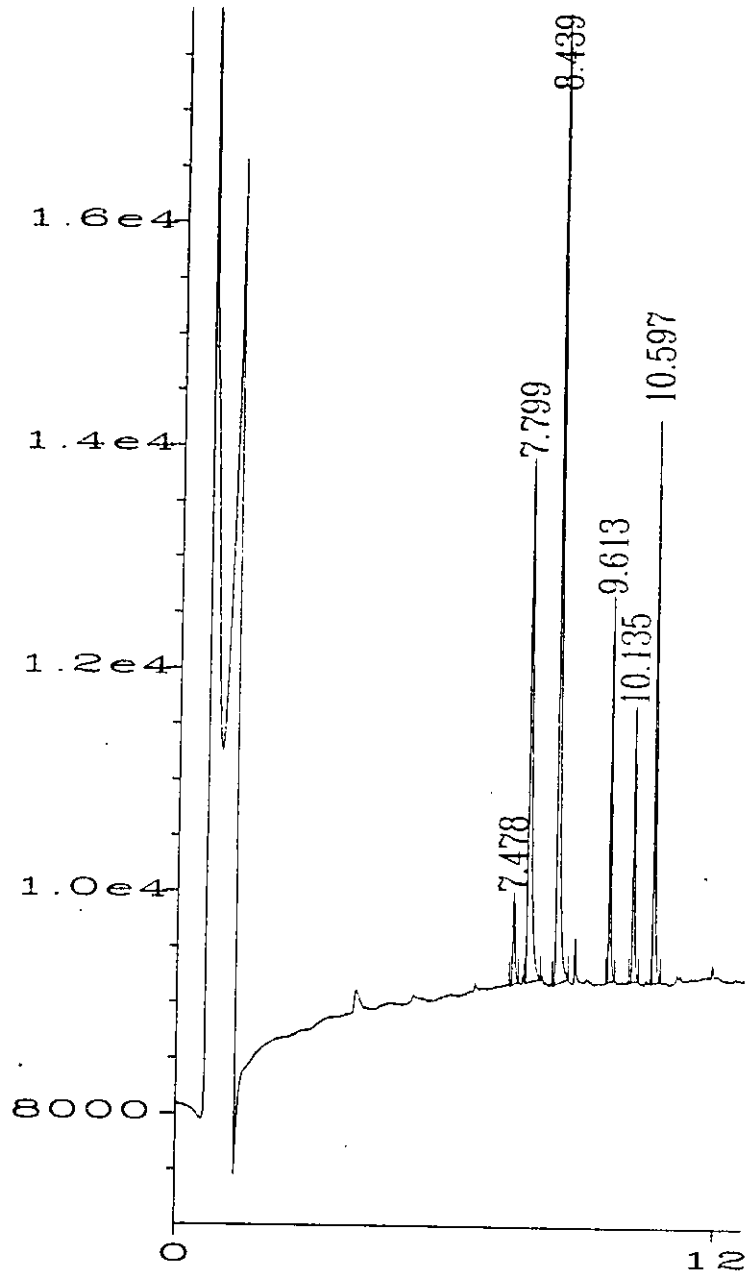


FIGURA I.3. Cromatograma GC-MS obtenido con un patrón de 1 ppm.



Ret Time	Area	Type	Width	Ref#	Name
7.799	20144	BB	0.060	1	desetilatrazina
8.439	29781	BB	0.042	1	atrazina
9.613	6818	BB	0.029	1	alaclo
10.135	5989	BB	0.036	1	metolaclo
10.597	11080	BB	0.032	1	pendimetalina

FIGURA I.4. Espectro de masas de cada uno de los herbicidas.

A) Desetilatrazina. B) Atrazina. C) Alacloro.

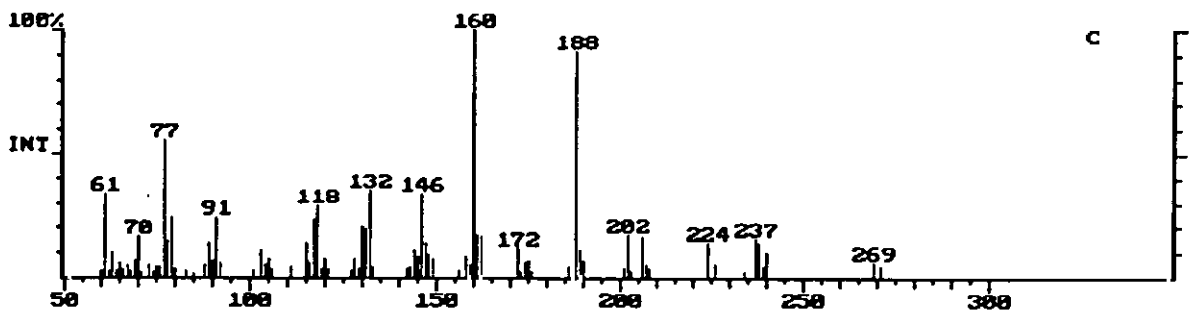
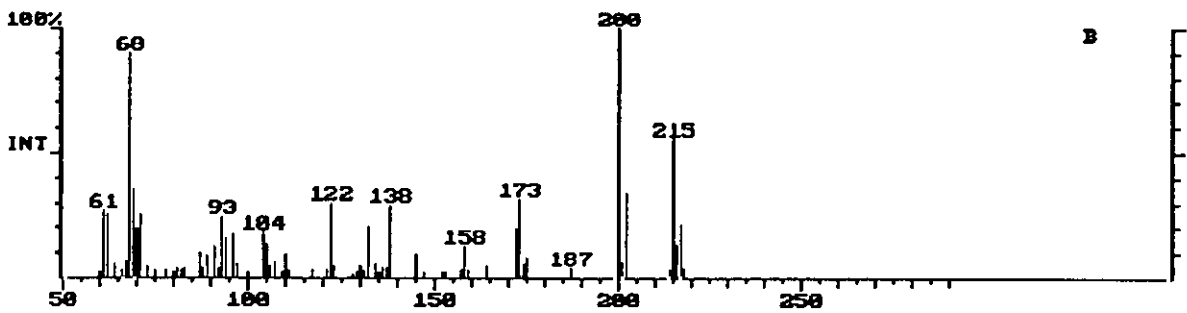
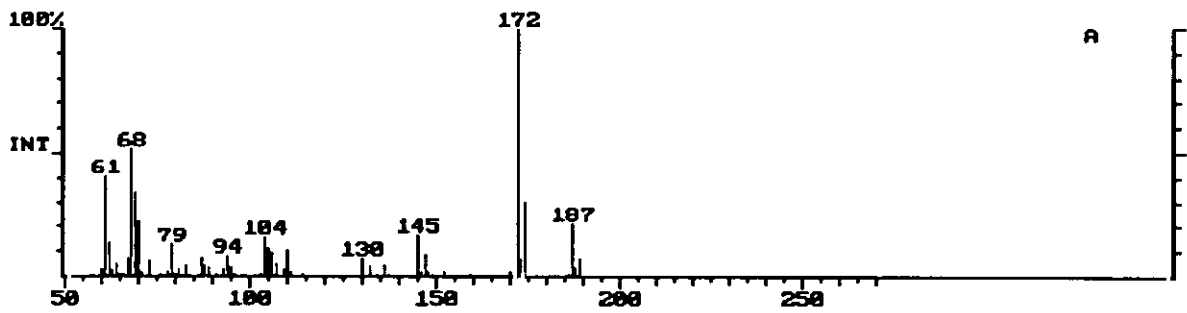


FIGURA I.4. Continuación. D) Metolacoloro. E) Pendimetalina. F) Etalfluralina.

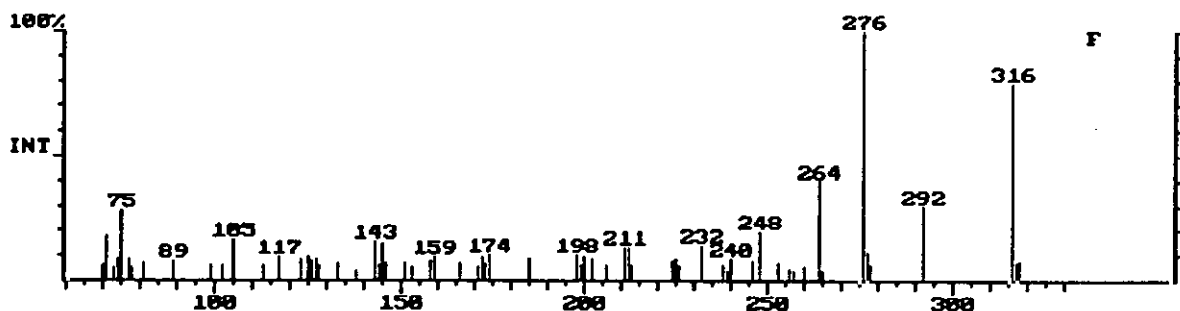
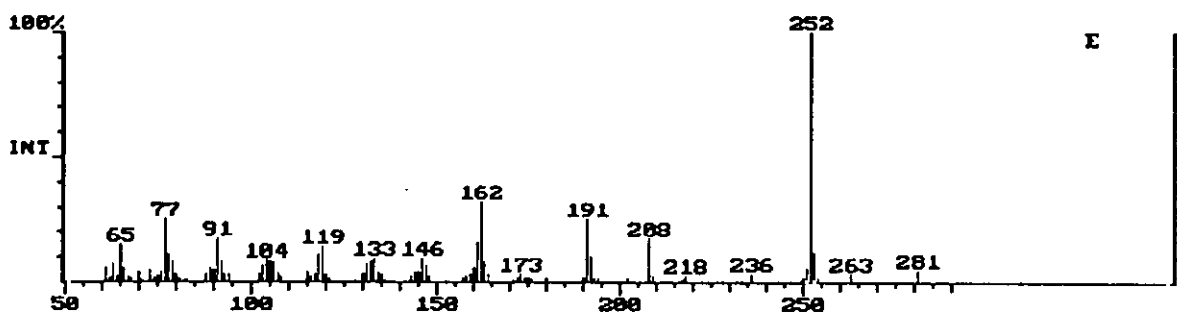
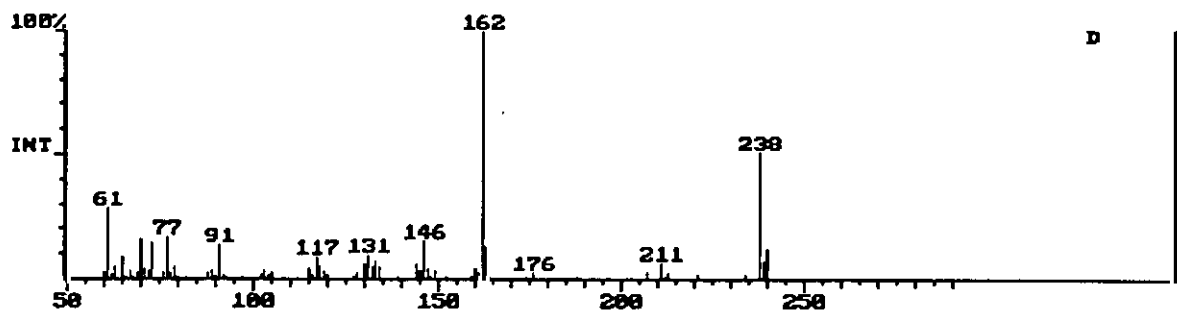


FIGURA I.5. Determinación del límite de detección en agua.

A) Modo Full. B) Modo Sim.

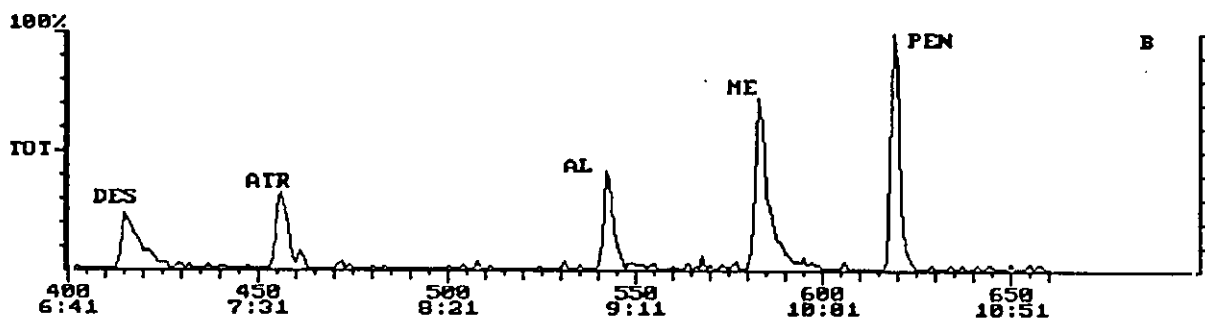
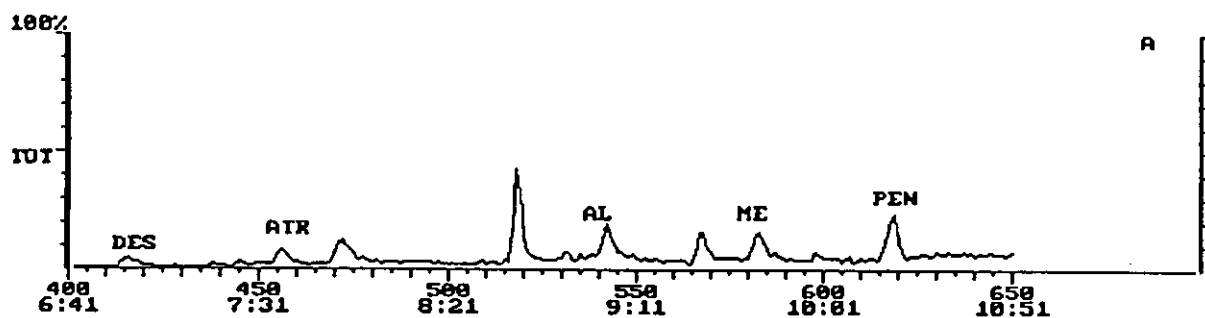


FIGURA I.6. Análisis de una muestra real de un pozo por GC-ITD.

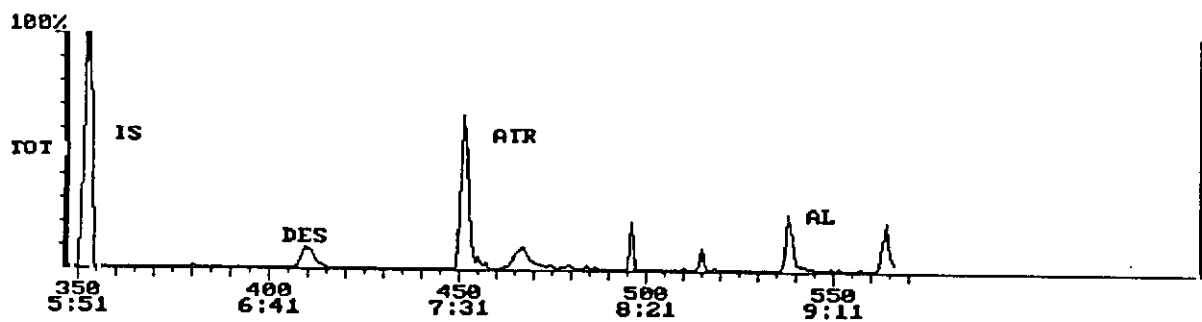


FIGURA I.7. Determinación del límite de detección en suelo.

A) Modo Full. B) Modo Sim.

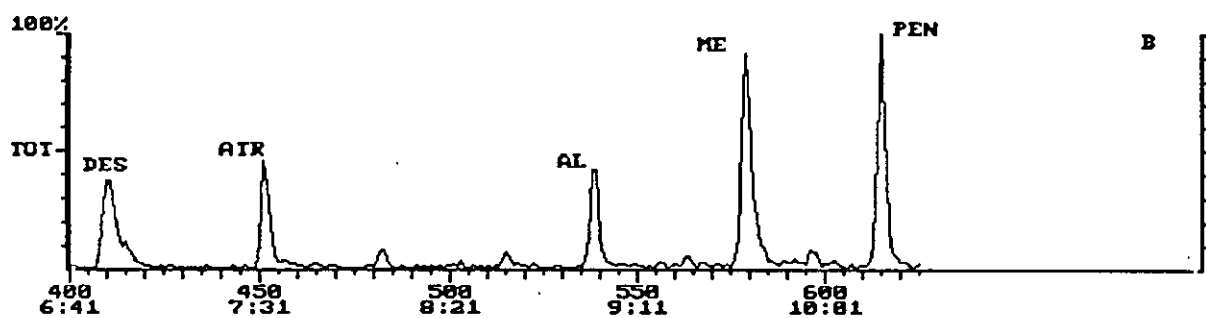
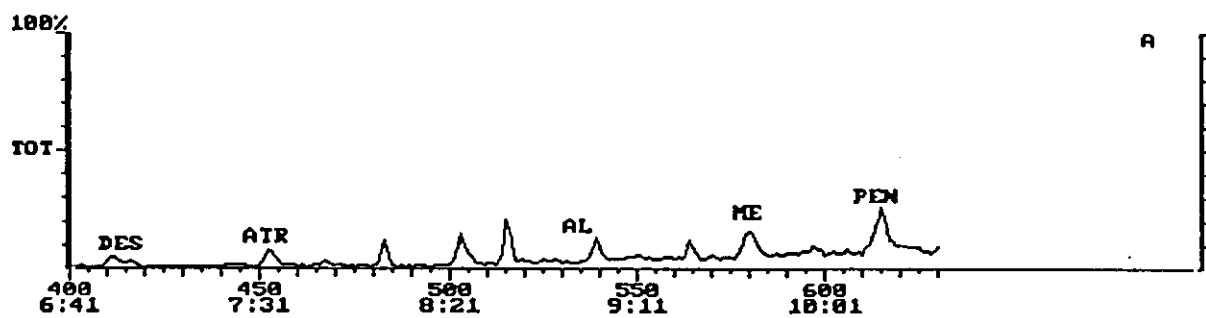


FIGURA I.8. Análisis de una muestra de suelo por GC-ITD.

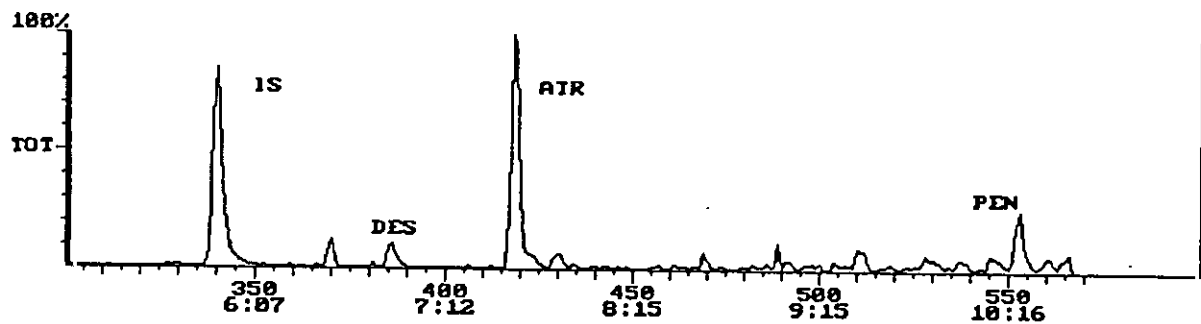
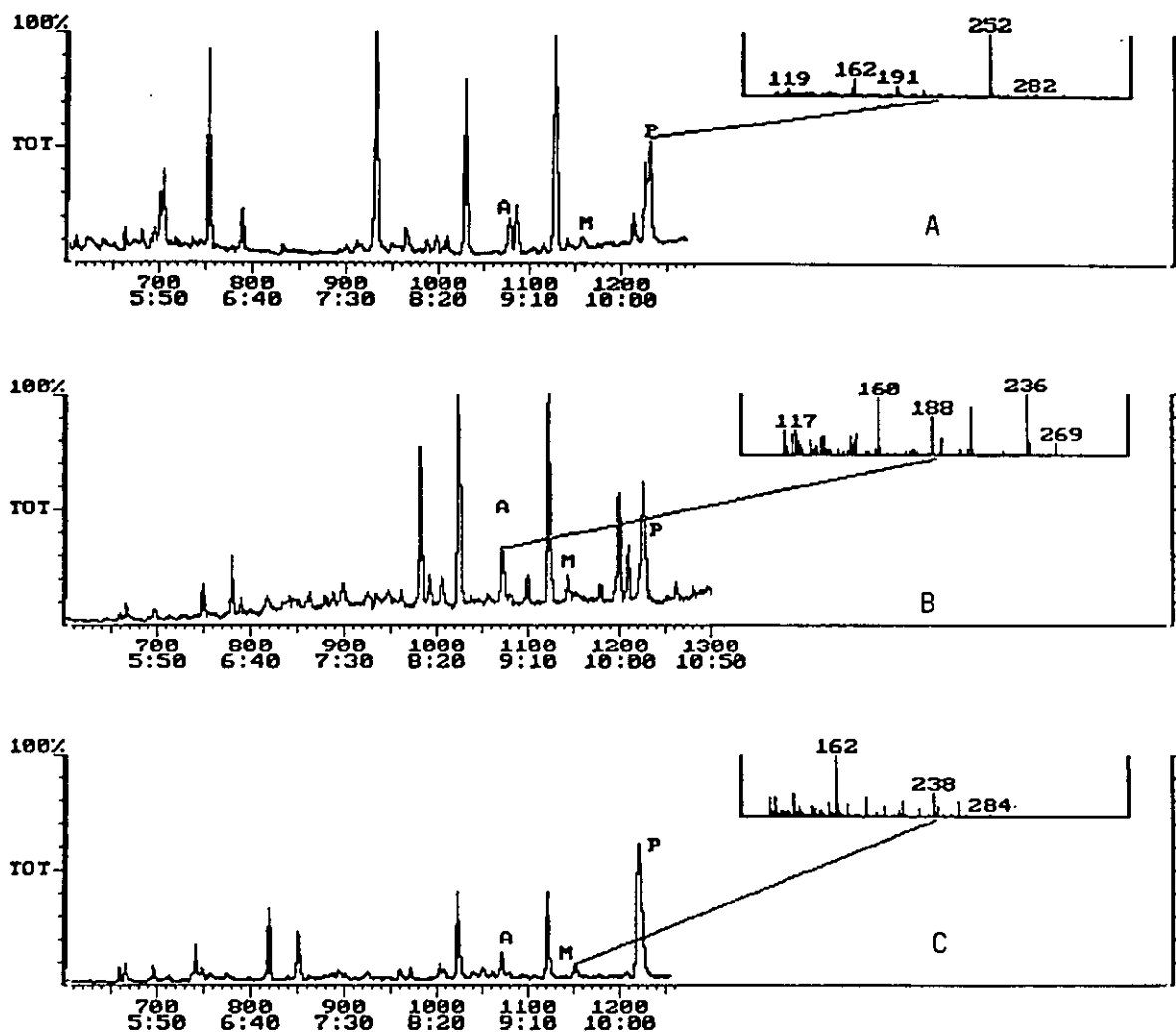


FIGURA I.9. Cromatogramas correspondientes a un ensayo de volatilización analizado mediante GC-ITD.

A) Etilenglicol. B) Florisil. C) Poliuretano.



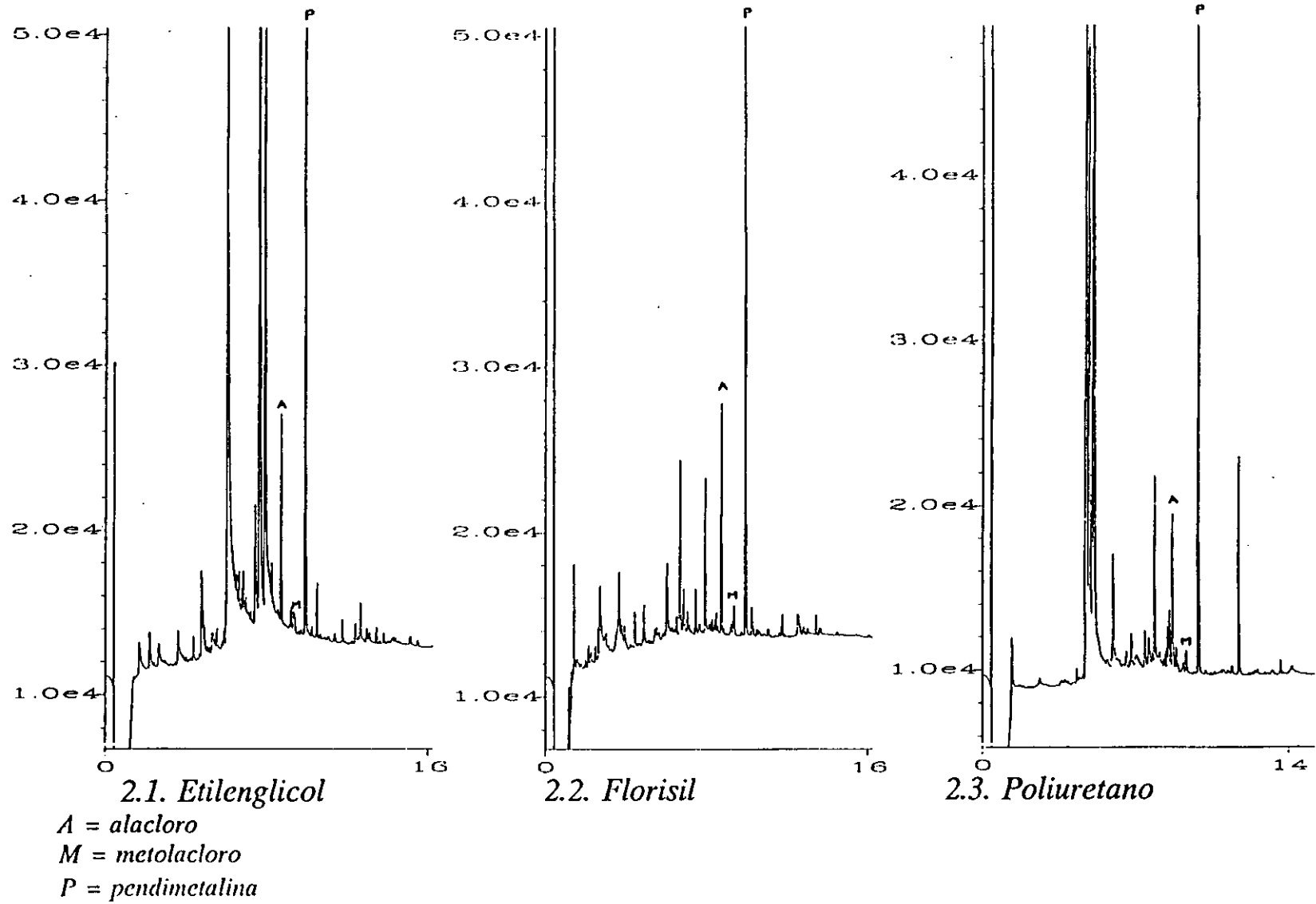


FIGURA I.10. Cromatogramas correspondientes a un ensayo de volatilización analizado mediante GC-NPD

**CAPITULO II: DISIPACION DE LOS
HERBICIDAS EN EL SUELO
EN CONDICIONES
CONTROLADAS.**

1. DEGRADACION

1.1. Introducción (antecedentes)

Los estudios sobre la degradación de los herbicidas son fundamentales para explicar el comportamiento medioambiental de estos productos (Laskowski et al, 1983). La metodología para obtener datos sobre la velocidad de degradación se puede realizar mediante experimentos de campo o de laboratorio. Los experimentos de campo tienen una gran variabilidad en cuanto a clima, condiciones de aplicación y de muestreo, lo que no permite conocer el efecto de los diferentes factores implicados. La alternativa es, por tanto, obtener los datos de la velocidad de degradación a partir de experimentos de laboratorio en condiciones controladas. Diversos trabajos ponen de manifiesto que la desaparición de un herbicida en campo puede ser simulada satisfactoriamente con los datos de laboratorio conociendo la velocidad de degradación de los compuestos a distintas temperaturas y humedades (Walker, 1973, 1974, 1976 a, b, and c, 1978; Smith y Walker, 1977).

De este modo, los ensayos de laboratorio son relevantes para la predicción real en campo, ya que permiten obtener información sobre la velocidad de degradación de los compuestos en el suelo y sobre la influencia en la misma de las diferentes condiciones climáticas.

El primer requerimiento de este tipo de ensayos es que deben estar estandarizados, de forma que se deben realizar en varios tipos de suelos y a unas determinadas condiciones de temperatura y humedad. De esta forma los ensayos de laboratorio pueden proveer información sobre la cinética de degradación de los herbicidas y la determinación de la vida media de éstos, que es una medida general de la degradación en suelo que representa una propiedad real del compuesto junto con

otras propiedades medioambientales, como son la presión de vapor o la solubilidad en agua.

El estudio del efecto de la temperatura y la humedad sobre la degradación se suele realizar empleando el diseño factorial. Para ello, se suele elegir el modelo descrito por Cockran y Cox (1966). Los valores típicos en estos estudios son para la temperatura: 15, 25 y 35°C y para la humedad del 3 al 50%. Este estudio permite obtener expresiones matemáticas que relacionan la degradación con cada una de estas variables.

Se han realizado estudios en condiciones de laboratorio con la atrazina, metolacloro, alacloro y pendimetalina (Walker, 1978; Walker y Zimdahl, 1981; Zimdahl et al, 1984; Walker et al, 1992) obteniendo resultados que presentan un amplio rango de variabilidad por lo que son difícilmente aplicables a unas condiciones concretas de cultivo. Por otra parte, existen muy pocos datos en la literatura científica sobre la vida media de estos compuestos en nuestras condiciones de cultivo y sobre la influencia sobre la misma de la temperatura y la humedad.

1.2. Materiales y métodos.

Los ensayos de degradación se realizaron cogiendo de las fincas seleccionadas alrededor de 8 kilos de tierra de la capa arable del suelo en la misma época en que se realizaron los ensayos de campo. Esta tierra se tamizó (2 mm), se colocó en bandejas y se trató con una disolución acuosa preparada con la formulación comercial correspondiente a las dosis que habitualmente se emplean según el tipo de suelo y el herbicida utilizado. La disolución acuosa se aplicó con un pulverizador sobre la tierra y la tierra tratada se tamizó tres veces y se dejó 24 horas a 4°C en una bolsa de plástico para homogeneizar el suelo. Se tomaron cuatro muestras de 30g y se mantuvieron en una estufa durante 24 horas a 100°C para medir la humedad inicial

y así poder fijar la humedad de cada tratamiento. A continuación se prepararon los tratamientos a distintas temperaturas y humedades. Para cada tratamiento se tomaron dos muestras de 350 g y se transfirieron a unos frascos de cristal a los que se le añadieron una determinada cantidad de agua hasta alcanzar la humedad elegida.

- Tratamientos a diferente temperatura. El estudio de temperatura se realizó mediante tratamientos con el mismo contenido en humedad del suelo. La humedad seleccionada suele ser alrededor del 75% de la capacidad de campo a -33 Kpa, para lo que se añade la cantidad apropiada de agua y los ensayos se realizaron a 4, 15, 25 y 32°C.

- Tratamientos a diferente contenido de humedad del suelo. El estudio de humedad se realizó mediante tratamientos a la misma temperatura y diferente humedad. La temperatura seleccionada fue 25°C y los ensayos se realizaron entre el 30 y el 90% de la capacidad de campo a -33Kpa del suelo en estudio.

Todos los tratamientos se colocaron en estufas a la temperatura de ensayo. La humedad se corrigió semanalmente y la toma de muestra (20g) se realizó a tiempo cero y periódicamente según el herbicida y el tratamiento (en general cada 15 días). Las muestras se guardaron en bolsas de plástico y se congelaron a -20°C hasta analizarlas. De esta forma se obtienen datos de la concentración de herbicida con el tiempo, que pueden ser ajustados para obtener información sobre la degradación y sobre la influencia de la temperatura y la humedad.

En la Tabla II.1 se presentan las propiedades de los suelos estudiados que más afectan a la degradación de los herbicidas y en la Tabla II.2 se recoge un resumen de los distintos tratamientos herbicidas realizados que se llevaron a cabo seleccionando las dosis recomendadas para el cultivo del maíz de cada uno de estos productos.

Tabla II.1. Propiedades del suelo.

Campo	Textura	pH	M.O. %	CC ¹ (%at-33pa)	Densidad (g cm ⁻³)
I	Franco arenosa	6.7	1.75	13.3	1.4
C	Franca	7.7	0.97	17.5	1.38
G1	Franca	7.8	0.93	20.4	1.4
A1	Franco arcillo arenosa	8.6	1.22	14.6	1.3
A2	Franco arenosa	8.5	1.23	10.6	1.2

¹ CC = Capacidad de campo.

Tabla II.2. Resumen de los tratamientos herbicidas aplicados.

Formulación	Herbicida (%p/v)	Dosis	Concentración
PRIMEXTRA (Ciba-Geigy)	Atrazina 19%	4,5 L/Ha	0.7 µg/g
	Metolacloro 30%	4,5 L/Ha	1.0 µg/g
LASSO GD (Monsanto)	Alacloro 35%	4 L/Ha	1.2 µg/g
STOMP 33 E (Cyanamid)	Pendimetalina 33%	5 L/Ha	1.3 µg/g
SONALEN (DowElanco)	Etalfluralina 33%	4.5 L/Ha	1.15 µg/g

Los estudios de degradación de la atrazina, metolacloro, pendimetalina y etalfluralina se realizaron en dos parcelas experimentales, una en el INIA, finca I, en Madrid y otra en La Canaleja, finca C, en Alcalá de Henares empleando las formulaciones comerciales recogidas en la Tabla II.2. Las características de estos suelos se han recogido en la Tabla II.1.

Los ensayos de degradación del alacloro se realizaron también en las fincas del I y C, y se dispuso, además, de dos fincas en Albacete, A1 y A2 y una en Guadalajara (G) realizándose también ensayos de degradación con tierra de estos campos. Las características físico-químicas de estos suelos se presentan en la Tabla II.1. y las dosis del herbicida utilizado en la Tabla II.2.

Los tratamientos realizados en cada tipo de suelo fueron los siguientes:

* Suelo finca I: se realizaron ocho tratamientos de dos repeticiones cada uno. El estudio de temperatura se realizó a 4, 15, 25 y 32°C y a una humedad del 10%. El estudio de humedad se realizó a 4, 7, 10 y 13% de contenido de humedad del suelo y a una temperatura de 25°C.

* Suelo finca C: se realizaron ocho tratamientos de dos repeticiones cada uno. El estudio de temperatura se realizó a 4, 15, 25 y 32°C y a una humedad del 12%. El estudio de humedad se realizó a 4, 8, 12 y 16% de contenido de humedad y a una temperatura de 25°C.

* Suelos fincas A1 y A2: se llevaron a cabo solamente cuatro tratamientos. Se realizaron experimentos a las temperaturas de 15, 25 y 32°C y a una humedad del 7% para llevar a cabo el estudio de la temperatura y al 4 y 7% de contenido de humedad a 25°C para realizar el estudio de la humedad.

* Suelo finca G: se realizaron cinco tratamientos. El estudio de temperatura se realizó a una humedad del 17% y a las siguientes temperaturas: 4, 15 y 25°C. El estudio de humedad se realizó también a 25°C y a los siguientes contenidos de humedad: 5, 10 y 17%.

Se tomaron muestras (20g) de cada tratamiento a tiempo cero y cada 15 días, lo que permitió obtener datos de la disminución de la concentración de herbicida con

el tiempo.

1.3. Resultados y discusión.

La cinética de degradación de los herbicidas suele ajustarse bien a reacciones de primer orden:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t \quad [1]$$

donde C es la concentración de herbicida que queda en el suelo ($\mu\text{g/g}$) en el tiempo t (días) desde la aplicación (t_0) y K (d^{-1}) es la constante de degradación. La vida media ($t_{1/2}$) para cada tratamiento se calcula según la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K \quad [2]$$

Cada tratamiento se ajusta a la ecuación [1] utilizando los análisis de las muestras tomadas a cada tiempo, lo que nos permite obtener la constante de degradación para cada tratamiento. Con esta constante, la ecuación [2] permite obtener la vida media del compuesto.

- Tratamientos a diferente temperatura. El efecto de la temperatura en la degradación puede ser descrito mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = A_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad [3]$$

donde K es la constante de degradación del herbicida, E_a es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Teniendo en cuenta una cinética de degradación del herbicida de primer orden,

ecuación [1], y la ecuación de Arrhenius se obtiene, después de tomar logaritmos con el objetivo de quitar exponenciales, la siguiente expresión:

$$\text{Ln } t_{1/2} = E_a/(R \cdot T) + \text{Cte} \quad [4]$$

ecuación que permite, utilizando los datos obtenidos en los tratamientos a distintas temperaturas y mismo contenido en humedad, el ajuste lineal del logaritmo neperiano de la vida media con la inversa de la temperatura para obtener la energía de activación, que da una medida de la dependencia de la degradación con la temperatura. Esta ecuación ha sido satisfactoriamente utilizada por diferentes autores (Zimdahl et al, 1970, Usoroh y Hance, 1974, Walker, 1978; Obrador et al, 1992).

- Tratamientos a diferente contenido de humedad. La relación entre la degradación y el contenido de humedad puede ser descrita mediante la siguiente ecuación empírica propuesta por Walker (1974):

$$t_{1/2} = A \cdot H^B \quad [5]$$

donde $t_{1/2}$ es la vida media, H el contenido de humedad del suelo (%), y A y B son constantes que nos dan una medida de la dependencia de la degradación con la humedad. Tomando logaritmos neperianos en la expresión [5] se obtiene la siguiente ecuación:

$$\text{Ln } t_{1/2} = \text{Ln } A - B \cdot \text{Ln } H \quad [6]$$

de forma que se puede realizar un ajuste lineal del logaritmo neperiano de la vida media y la humedad para obtener el valor de las constantes A y B. En este caso se emplean los tratamientos a la misma temperatura y diferente contenido de humedad.

1.3.1. Atrazina

A) Finca I

En la Figuras II.1 y II.2 se representan los ajustes de los datos experimentales a cinética de primer orden, ec.[1], para cada tratamiento.

En la Tabla II.3 se presentan los valores de las constantes de degradación y coeficiente de correlación obtenidos al aplicar la ecuación [1] a cada tratamiento (representados en las Figuras II.1. y II.2.) así como las vidas medias de la atrazina obtenidas con la ecuación [2].

Tabla II.3. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la atrazina en cada tratamiento del suelo de la finca I.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm ES$	r^2
4	10	309.7	0.0019 ± 5.10^{-4}	0.98
15	10	108.5	0.0064 ± 6.10^{-4}	0.95
25	10	41.2	0.0168 ± 1.10^{-3}	0.98
32	10	28.5	0.0243 ± 7.10^{-4}	0.99
25	4	79.6	0.0056 ± 1.10^{-3}	0.92
25	7	57.3	0.0121 ± 1.10^{-3}	0.92
25	10	41.2	0.0168 ± 1.10^{-3}	0.98
25	13	38.4	0.0180 ± 1.10^{-3}	0.92

Los datos de vida media de los tratamientos a distinta temperatura se pueden ajustar a la ecuación [4] en cada una de las fincas, Figura II.3, para obtener así la energía de activación, y los datos de vida media de los tratamientos a distinta humedad se pueden ajustar a la ecuación [6], Figura II.4, para obtener los valores de las constantes A y B.

Fig. II.1. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la atrazina a diferentes temperaturas en la finca I.

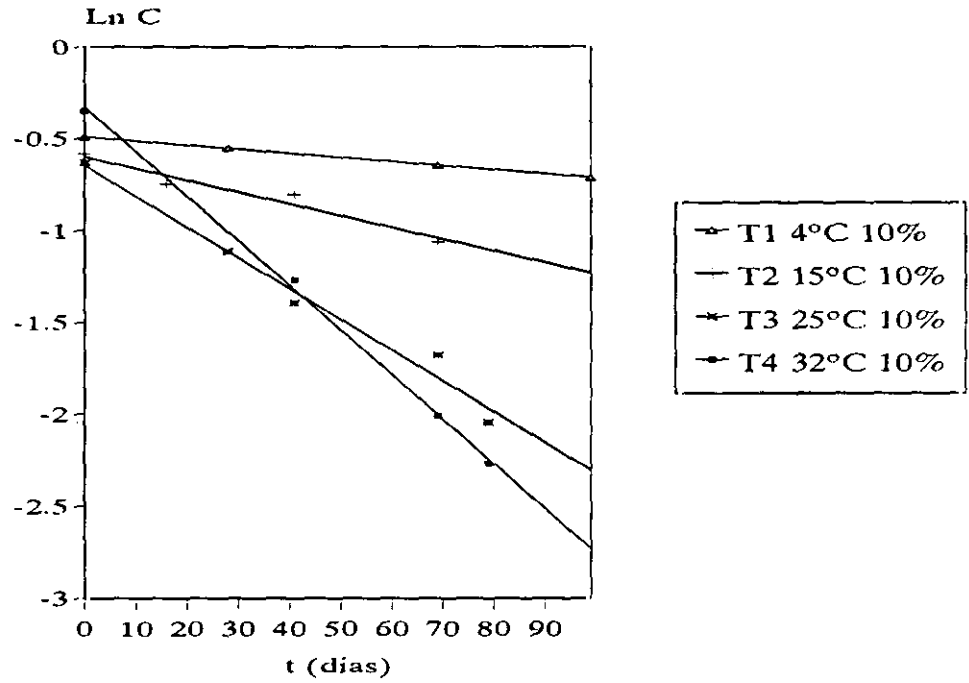


Fig II.2. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la atrazina a diferente contenido de humedad en la finca I.

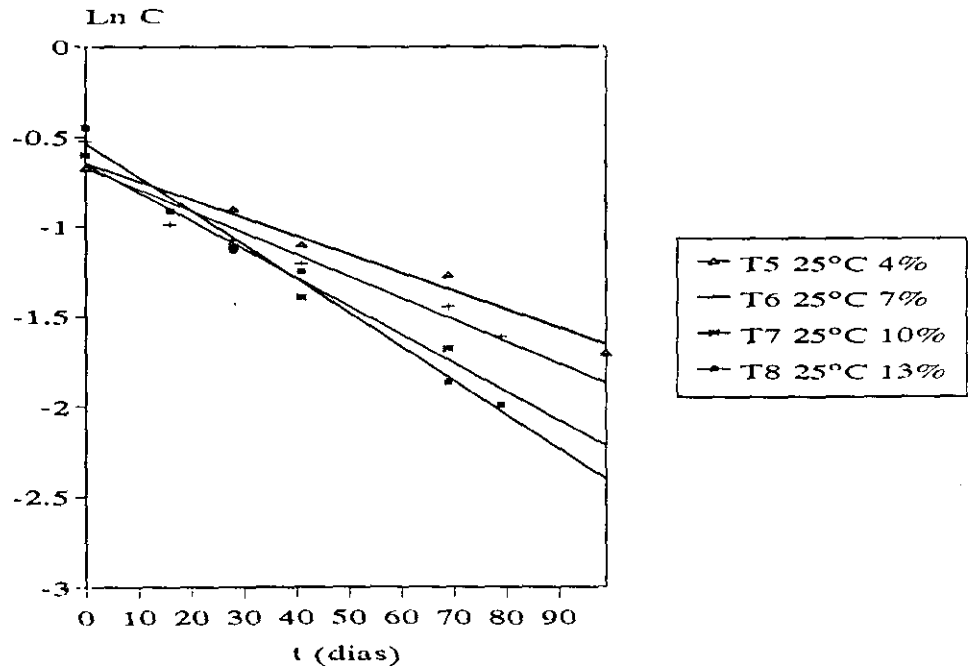


Fig II.3. Efecto de la temperatura en la degradación de la atrazina en la finca I.

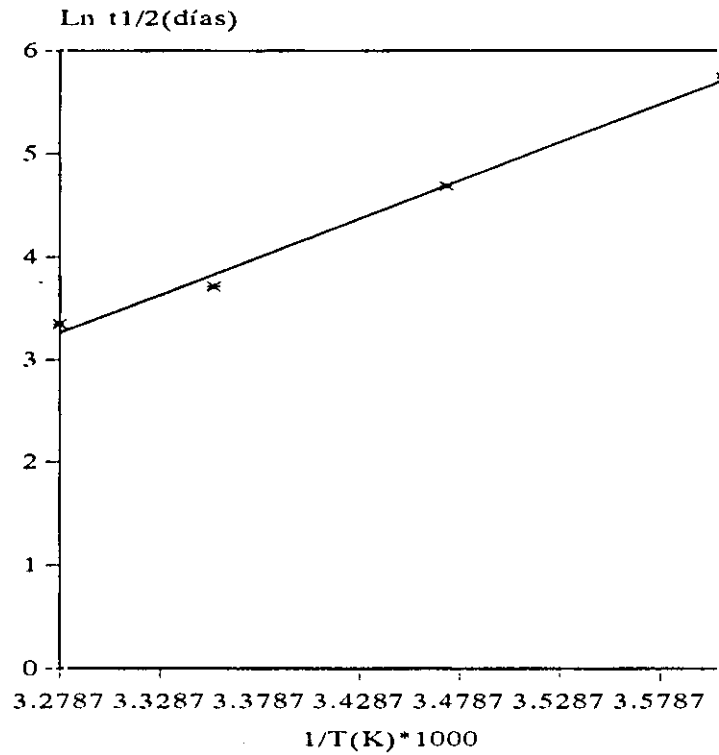
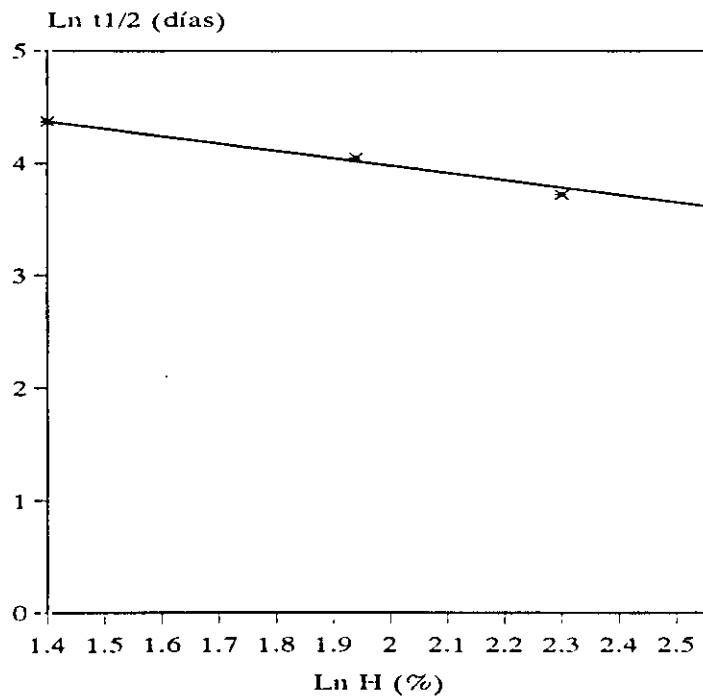


Fig II.4. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la atrazina en la finca I.



B) Finca C

Siguiendo el mismo procedimiento, en las Figuras II.5 y II.6 se representan los ajustes de cada tratamiento a cinética de primer orden, mostrando en la Tabla II.4 los valores obtenidos en cada tratamiento de la constante de degradación y la vida media de la atrazina. El ajuste de los tratamientos a la misma temperatura a la ecuación [4] se representa en la Figura II.7. y el ajuste de los tratamientos a la misma humedad a la ecuación [6] se muestra en la Figura II.8.

Tabla II.4. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la atrazina en cada tratamiento en la finca C.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm ES$	r^2
4	12	350.3	0.0020 ± 1.10^{-4}	0.97
15	12	142.9	0.0048 ± 5.10^{-4}	0.98
25	12	61.1	0.0113 ± 2.10^{-3}	0.91
32	12	38.6	0.0179 ± 3.10^{-3}	0.87
25	4	289.8	0.0024 ± 2.10^{-4}	0.86
25	8	89.9	0.0077 ± 8.10^{-3}	0.96
25	12	61.1	0.0113 ± 2.10^{-3}	0.91
25	16	49.8	0.0139 ± 1.10^{-3}	0.97

Fig. II.5. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la atrazina a diferentes temperaturas en la finca C.

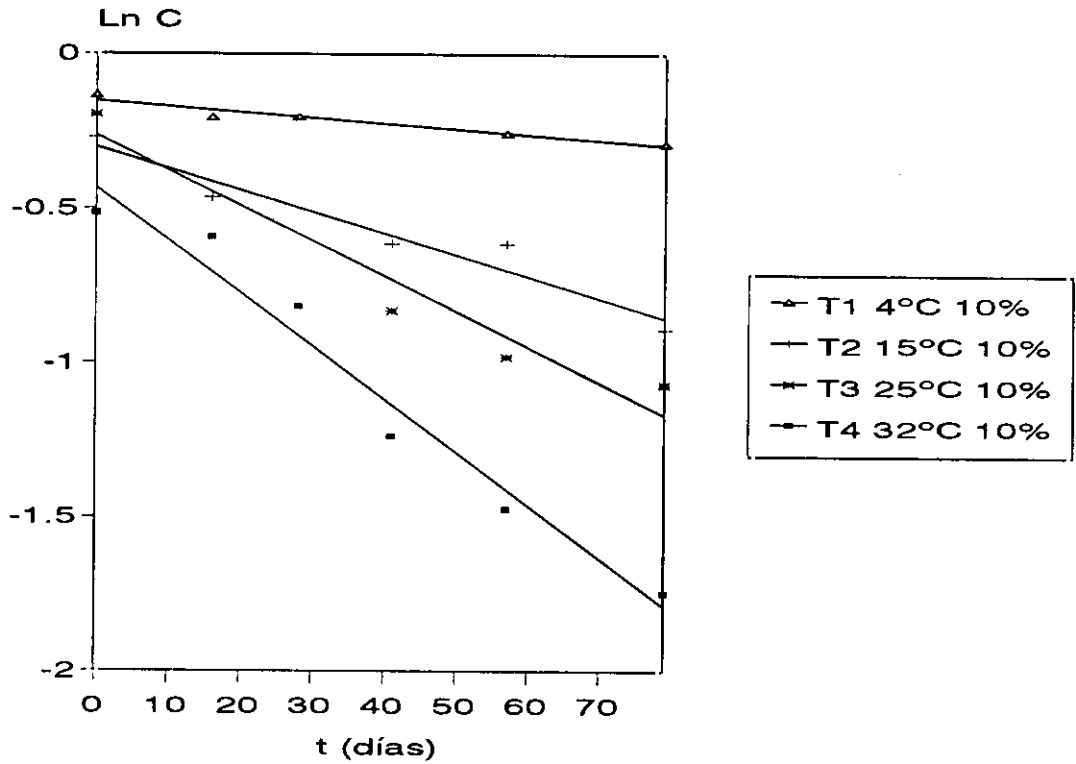


Fig II.6. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la atrazina a diferente contenido de humedad en la finca C.

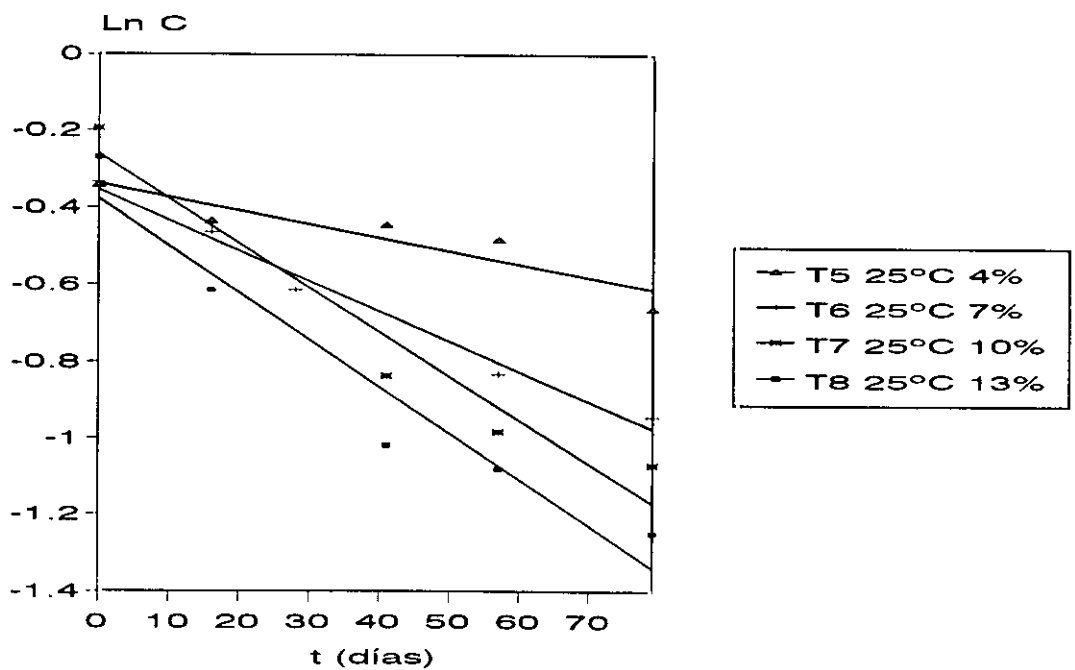


Fig II.7. Efecto de la temperatura en la degradación de la atrazina en la finca C.

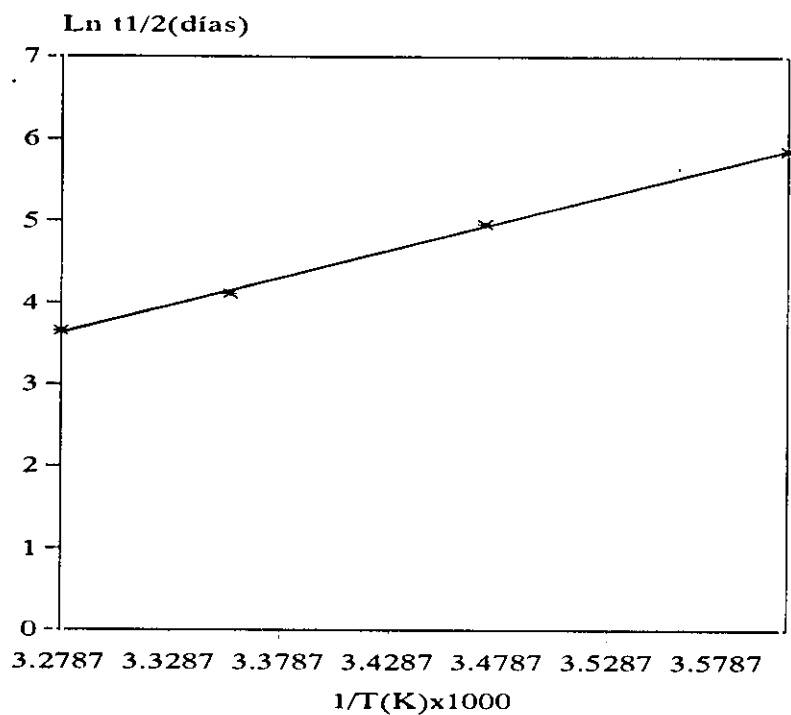
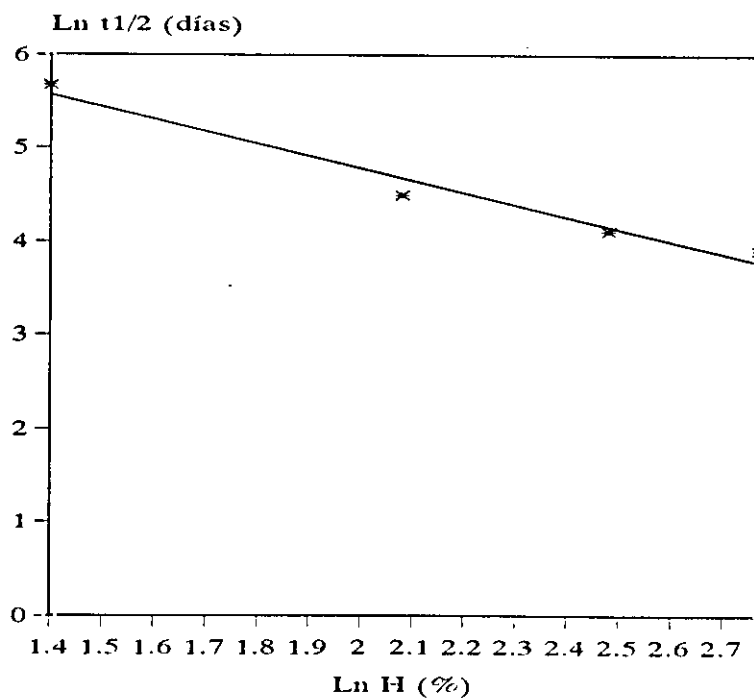


Fig II.8. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la atrazina en la finca C.



C) Comparación entre las dos fincas

Los resultados obtenidos en el estudio de degradación de la atrazina en las dos fincas son bastante parecidos, siendo mayor la vida media en el suelo de La Canaleja (C) en las diferentes condiciones, como se observa en las Tablas II.3 y II.4, debido, probablemente, a su menor contenido en materia orgánica, ya que parte de la degradación de la atrazina es por vía biológica.

La vida media de la atrazina varía entre 28 y 310 días para el suelo de la finca I y entre 38 y 350 para el de la finca C, según las condiciones de temperatura y humedad. Intervalos parecidos se pueden encontrar en la bibliografía para condiciones similares (Walker, 1978; Walker y Zimdahl, 1981; Obrador et al, 1992).

En la Tabla II.5 se presentan los valores obtenidos para la energía de activación y las constantes A y B. La dependencia de la degradación con la temperatura es mayor en el suelo de la finca I que en el de la finca C, aunque ambos datos son muy parecidos, de forma que una disminución de la temperatura de 10°C (de 25 a 15°C) supone multiplicar la vida media por un factor de 2.6 y 2.3 en las fincas I y C, respectivamente. La constante B representa la dependencia de la degradación con la humedad, siendo mayor en la finca C, ya que la pendiente de la recta prácticamente se duplica. Los datos obtenidos están en el rango de los encontrados en la bibliografía, ya que para la energía de activación oscilan entre 45 y 70 kJ/mol, para la constante A se encuentran datos entre 60 y 1700 y para B desde -0.16 hasta -1.2 (Walker, 1978; Walker y Zimdahl, 1981; Obrador et al, 1992).

Tabla II.5. Energía de activación (E_a , kJ/mol), constantes A and B, y error estandar (ES) junto con los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos para la atrazina con las ecuaciones [4] y [6].

Finca	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	$\ln A(\pm SE)$	A	$B(\pm SE)$	r^2
I	61.18(± 3.35)	0.99	5.28(± 0.14)	196.4	-0.650(± 0.06)	0.98
C	55.92(± 4.10)	0.99	7.71(± 0.37)	2230.5	-1.284(± 0.16)	0.97

D) Relación de las constantes de degradación con las propiedades del suelo

Se realizaron estudios en campo para determinar el nivel residual de atrazina cultivo de maíz en 11 fincas en la provincia de Albacete. Para poder simular con modelos matemáticos la concentración de atrazina era necesario conocer las constantes de degradación, para lo que se requerían numerosos experimentos de laboratorio por lo tanto, se intentó obtener una correlación entre las propiedades del suelo y las constantes de degradación. Para ello, se emplearon los datos de degradación obtenidos con los suelos I y C junto con estudios previos que se realizaron en fincas cercanas a estos cultivos (Obrador, 1992).

En la Tabla II.6 se presentan las características de ocho tipos de suelo y los valores de las constantes de degradación obtenidas en ensayos de laboratorio.

Tabla II.6. Propiedades del suelo y constantes de degradación de la atrazina en ocho fincas.

Campo	Arena ·%	Arcilla %	MO %	A	B	Ea(JK/mol)
A1	24.70	51.60	1.22	179.30	-0.4764	44.31
A2	15.00	73.40	1.23	127.70	-0.3471	44.31
A3	21.40	50.80	0.93	1739.4	-1.2150	59.44
A4	8.80	64.20	0.88	85.690	-0.3587	56.85
A5	7.20	77.10	0.66	98.261	-0.1294	48.35
A6	34.60	35.60	1.19	3377.4	-1.4420	46.34
I	11.54	64.81	1.75	196.40	-0.6500	61.18
C	18.22	44.36	0.97	2230.5	-1.2840	55.92

Se realizaron distintas correlaciones entre las constantes de degradación y el contenido en materia orgánica, arcilla, arena y limo de las 8 fincas de la Tabla II.6. Se obtuvieron las siguientes ecuaciones seleccionando los mejores ajustes:

$$B = -2.488 - 0.035 \cdot MO + 0.031 \cdot \text{Arena}(\%) \quad r^2 = 0.80 \quad P = 0.0143 \quad [7]$$

$$A = 6145 - 600 \cdot MO - 77.56 \cdot \text{Arena}(\%) \quad r^2 = 0.77 \quad P = 0.0216 \quad [8]$$

$$Ea = 109.96 - 0.647 \cdot \text{Arena}(\%) - 1.159 \cdot \text{Arcilla}(\%) \quad r^2 = 0.60 \quad P = 0.0984 \quad [9]$$

Las ecuaciones [7], [8] y [9] permiten obtener las constantes de degradación de los suelos que se muestran en la Tabla II.7.

Tabla II.7. Constantes de degradación obtenidas con las ecuaciones [7], [8] y [9].

Finca	Arena %	Arcilla %	Materia orgánica %	Densidad Kg/L	A	B	Ea Kj/mol
B1	36.3	33.8	1.43	1.36	2471	-1.41	47.28
B2	62.0	4.50	1.95	1.37	166	-0.63	64.63
B3	56.7	20.0	1.07	1.47	1105	-0.77	50.07
B4	52.8	15.1	1.06	1.43	1413	-0.89	58.27
B5	67.4	12.0	0.83	1.48	419	-0.43	52.42
B6	60.5	21.0	0.73	1.52	1014	-0.64	55.12
B7	37.1	3.70	1.22	1.14	2535	-1.38	81.65
B8	39.0	26.0	1.24	1.38	2375	-1.32	54.57
B9	54.0	24.0	1.32	1.45	1164	-0.86	47.18
B10	73.4	15.0	1.23	1.51	128	-0.34	44.31
B11	46.5	24.7	1.22	1.4	179	-0.47	44.31

1.3.2. Desetilatrazina

La desetilatrazina es un metabolito de la atrazina, que tiene una constante de formación (K1) y una de desaparición o degradación (K2):



La degradación de la atrazina se ajusta a cinética de primer orden y, con la aproximación al estado estacionario, el sistema queda descrito por la siguiente ecuación:

$$C_{DEA} = C_{A_0} \cdot K1 / (K2 - K1) \cdot [e^{(-K1 \cdot t)} - e^{(-K2 \cdot t)}] \quad [10]$$

donde C_{DEA} es la concentración de desetilatrazina en el suelo a tiempo t y C_{A_0} es la

concentración inicial de atrazina. La representación gráfica de esta ecuación supone que a tiempo cero la concentración de desetilatrastina es cero, después va aumentando con el tiempo, pasa por un máximo y después va disminuyendo ya que es mayor la cantidad de desetilatrastina que desaparece que la que aparece.

A) Finca I

El ajuste de los datos experimentales para cada tratamiento a la ecuación [10] permite obtener el valor de K1 y K2, que se muestran en la Tabla II.8. En la Figura II.9. se representan los ajustes de los datos experimentales a la ecuación [10] para los distintos tratamientos.

Tabla II.8. Constantes de formación (K1) y degradación (K2) de la desetilatrastina en el suelo de la finca I.

T°C	H(%)	K1(d ⁻¹)±SE	K2(d ⁻¹)±SE
4	10	0.0013±3.10 ⁻⁴	0.0222±7.10 ⁻³
15	10	0.0057±5.10 ⁻⁴	0.0744±7.10 ⁻³
25	10	0.0025±4.10 ⁻⁴	0.0417±9.10 ⁻³
32	10	0.0008±3.10 ⁻⁴	0.0200±1.10 ⁻²
25	4	0.0012±8.10 ⁻⁴	0.0252±1.10 ⁻²
25	7	0.0017±5.10 ⁻⁴	0.0408±1.10 ⁻²
25	10	0.0025±4.10 ⁻⁴	0.0417±9.10 ⁻³
25	13	0.0054±4.10 ⁻⁴	0.0703±4.10 ⁻³

Fig II.9. Evolución de la concentración de desetilatrazina en el tiempo para los tratamientos realizados a diferente temperatura en el suelo de la finca I.

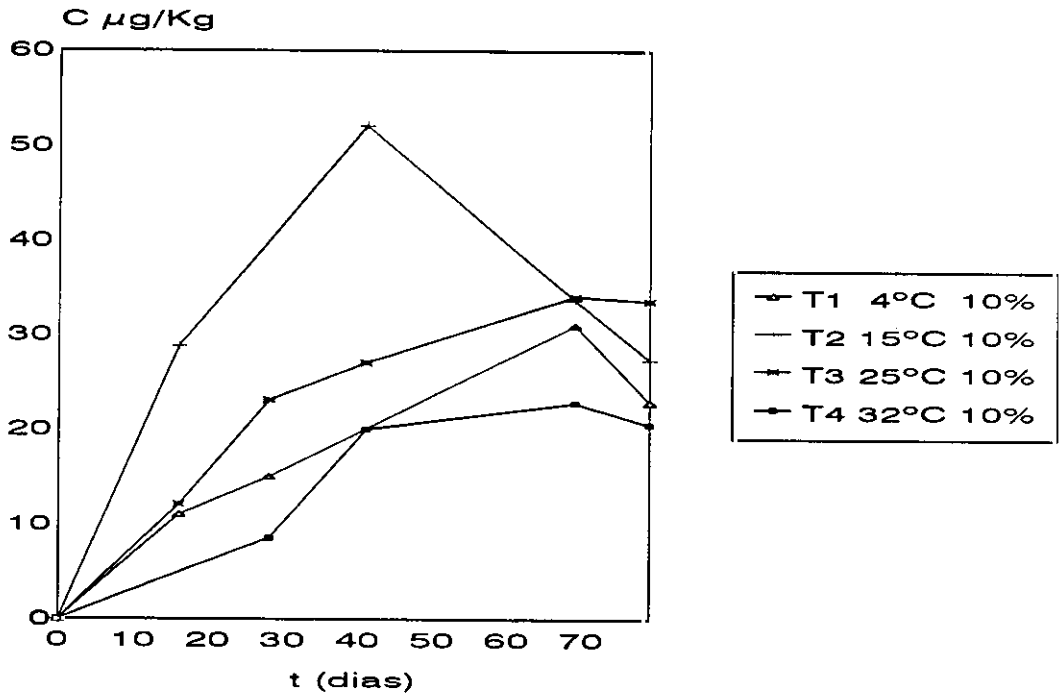
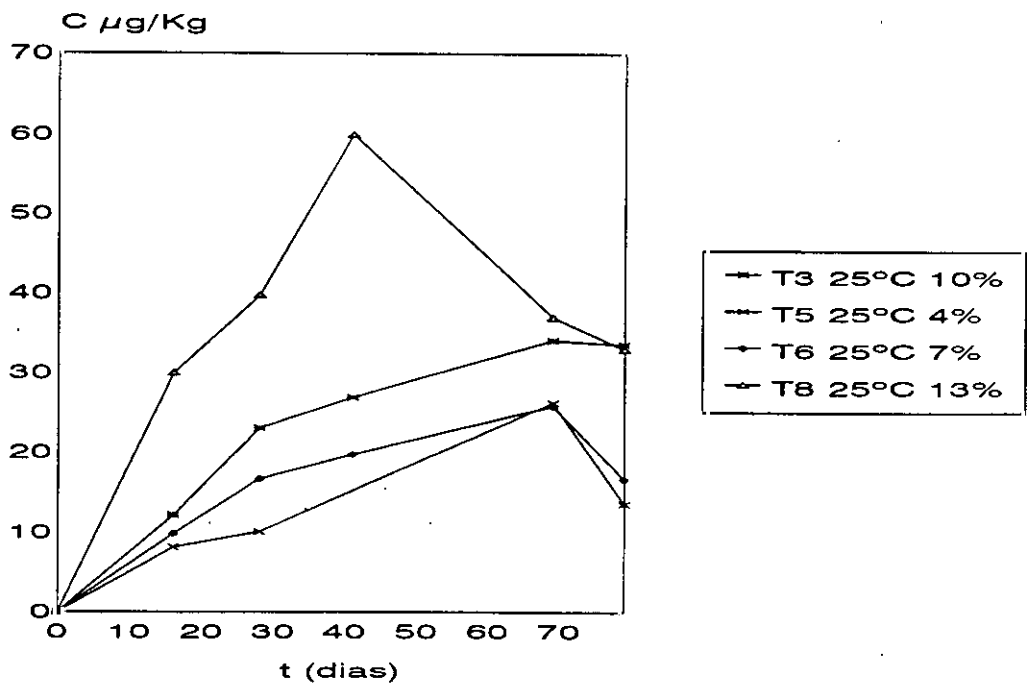


Fig II.10. Evolución de la concentración de desetilatrazina en el tiempo para los tratamientos realizados a diferente contenido de humedad en el suelo de la finca I.



B) Finca C

En las Figuras II.11 y II.12 se representan la evolución de la concentración de la desetilatrazina con el tiempo en los tratamientos realizados en el suelo de la Canaleja y en la Tabla II.9 muestra los resultados obtenidos al ajustar estos datos a la ecuación [10].

Tabla II.9. Constantes de formación (K1) y degradación (K2) de la desetilatrazina en el suelo de la finca C.

T°C	H(%)	K1(d ⁻¹)±SE	K2(d ⁻¹)±SE
4	12	0.0006±2.10 ⁻⁴	0.0112±9.10 ⁻³
15	12	0.0012±2.10 ⁻⁴	0.0199±7.10 ⁻³
25	12	0.0016±2.10 ⁻⁴	0.0314±6.10 ⁻³
32	12	0.0011±2.10 ⁻⁹	0.0199±1.10 ⁻⁹
25	4	0.0005±1.10 ⁻⁶	0.0170±2.10 ⁻⁴
25	8	0.0008±1.10 ⁻⁹	0.0280±1.10 ⁻⁹
25	12	0.0016±2.10 ⁻⁴	0.0310±6.10 ⁻³
25	16	0.0029±4.10 ⁻³	0.0322±4.10 ⁻³

Fig II.11. Evolución de la concentración de desetilatrazina en el tiempo para los tratamientos realizados a diferente temperatura en el suelo de la finca C.

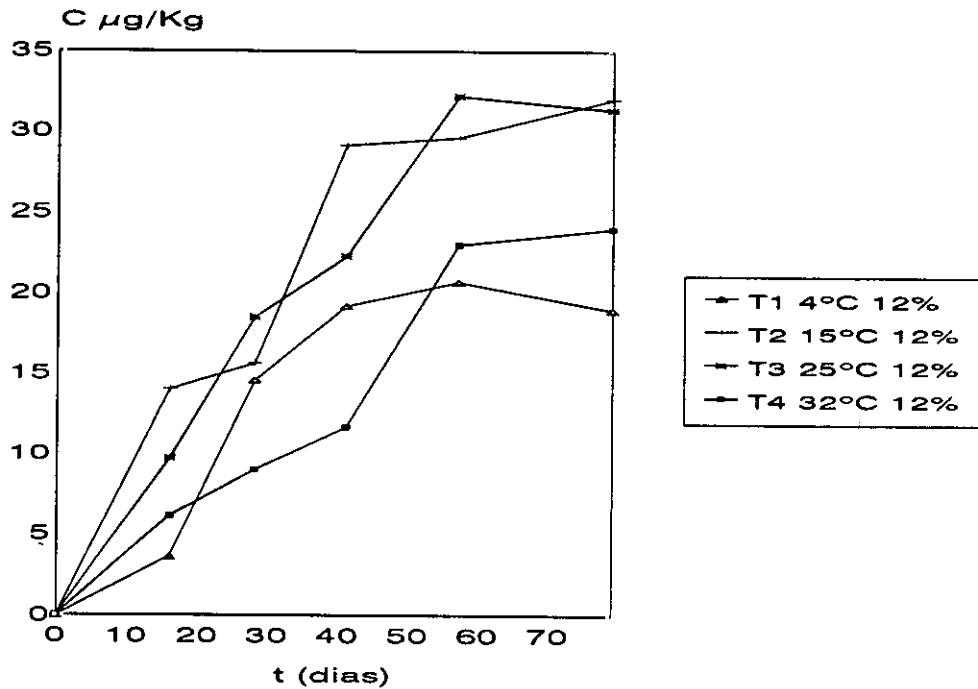
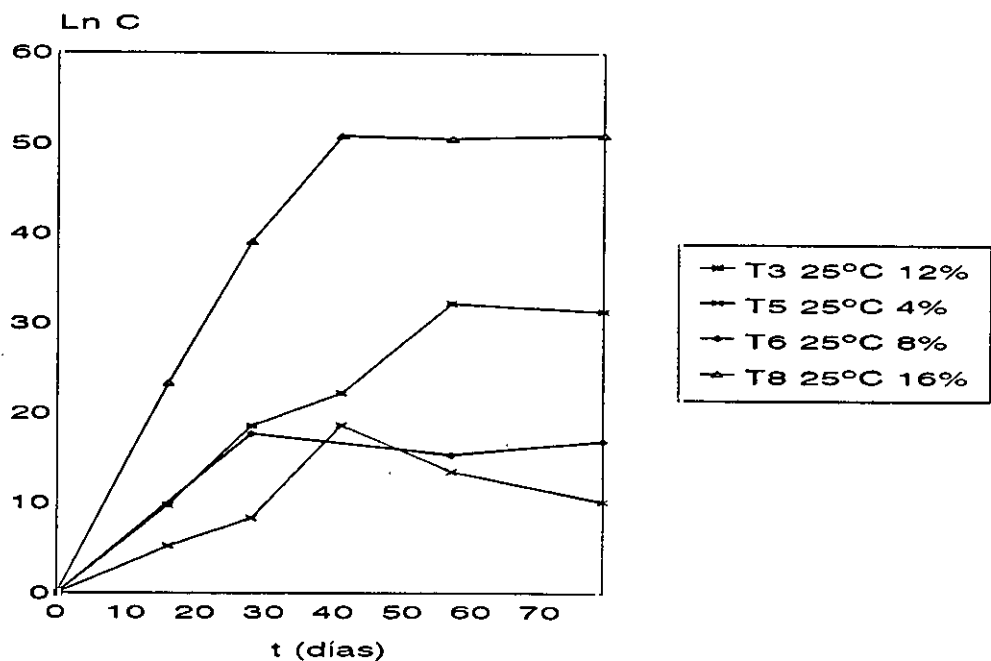


Fig II.12. Evolución de la concentración de desetilatrazina en el tiempo para los tratamientos realizados a diferente contenido de humedad en el suelo de la finca C.



C) Comparación entre los dos campos

La concentración de DEA en ambos tipos de suelo es muy pequeña, siendo la máxima concentración de DEA del 6% de la concentración inicial de atrazina. Estos resultados son debidos a que la formación de la DEA es por vía biológica, que no es la principal fuente de desaparición de la atrazina. Concentraciones similares de DEA han sido encontradas por otros autores ().

Los datos de las Tablas II.8 y II.9 muestran en los dos campos resultados similares; así la velocidad de desaparición de la desetilatrizona es del orden de diez veces mayor que la velocidad de formación.

La velocidad de formación y de desaparición de la DEA aumentan con la temperatura, tienen un óptimo a 15°C en la tierra del Inia y a 25°C en la canaleja y luego disminuyen. La humedad del suelo produce un aumento de ambas constantes en el intervalo estudiado. Estas constantes son superiores en el Inia que en la Canaleja, debido a que este suelo contiene mayor materia orgánica, lo que facilita las reacciones biológicas.

Siguiendo el mismo procedimiento que en los estudios de degradación, las constantes de formación y degradación de la desetilatrizona a distintas temperaturas se podrían ajustar a la ecuación [4] (ajustando los datos que conlleven un aumento de la velocidad con la temperatura) y las obtenidas a distintas humedades a la ecuación [6], para obtener la influencia de estos factores. Los datos de los ajustes se muestran en la Tabla II.10, donde se observa que los resultados obtenidos son muy parecidos en ambos campos.

Tabla II.10. *Energía de activación (E_a , kJ/mol), constantes A and B, y errores estandard.*

Campo	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	Ln A($\pm SE$)	A	B($\pm SE$)	r^2
Formación de la desetilatrizina						
F1	21.67(± 5.40)	0.80	8.08(± 0.66)	3229	-1.157(± 0.31)	0.91
F2	21.13(± 6.23)	0.68	9.36(± 0.52)	11614	-1.204(± 0.23)	0.93
Degradación de la desetilatrizina						
F1	21.21(± 7.44)	0.72	4.76(± 0.39)	116.74	-0.776(± 0.19)	0.91
F2	34.86(± 12.0)	0.68	4.66(± 0.10)	105.63	-0.466(± 0.10)	0.92

1.3.3. Metolacloro

A) Finca I

Siguiendo el mismo procedimiento que el explicado para la atrazina, en las Figuras II.13 y II.14 se muestran los ajustes de degradación a la ecuación [1] para cada tratamiento, en la Tabla II.11. se representan los valores de las constantes de degradación y la vida media del metolacloro, y las Figuras II.14 y II.15 muestran el ajuste de los tratamientos a las ecuaciones [4] y [6], respectivamente.

Fig. II.13. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del metolacloro a diferentes temperaturas en la finca I.

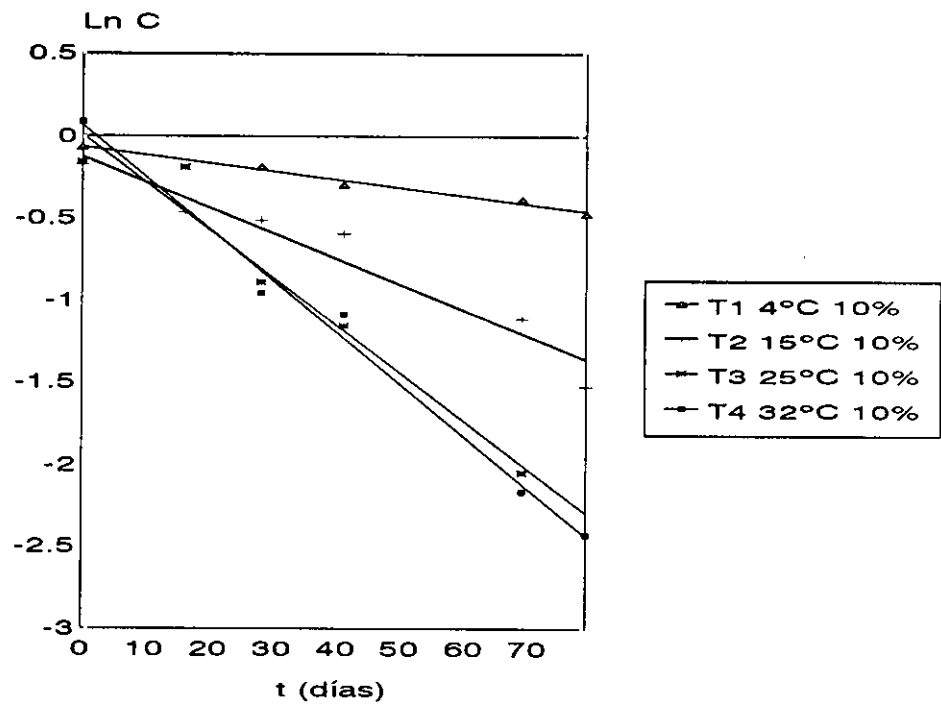


Fig II.14. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del metolacloro a diferente contenido de humedad en la finca I.

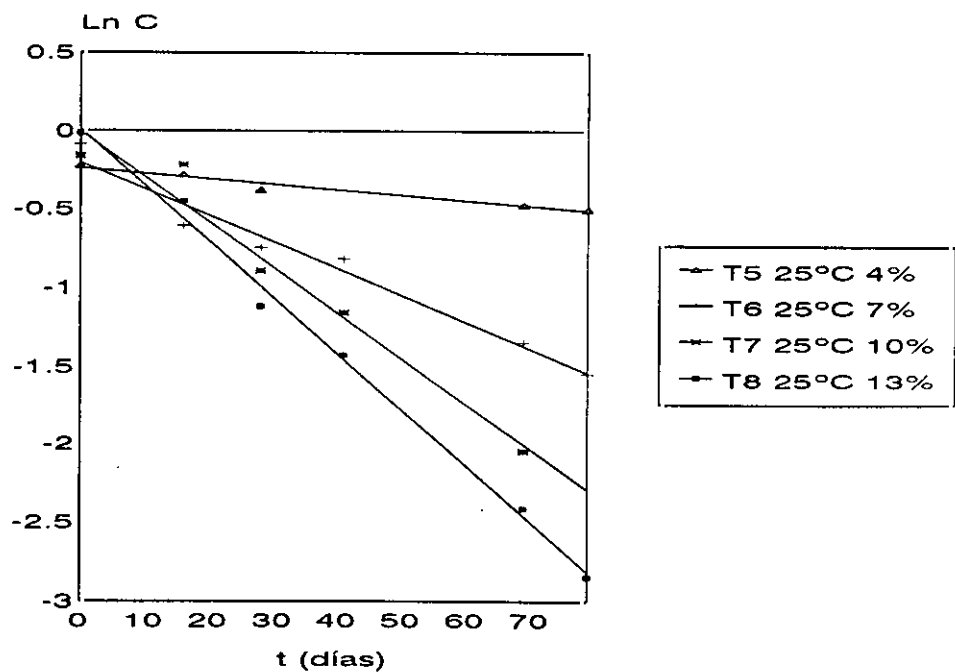


Fig II.15. Efecto de la temperatura en la degradación del metolacloro en la finca I.

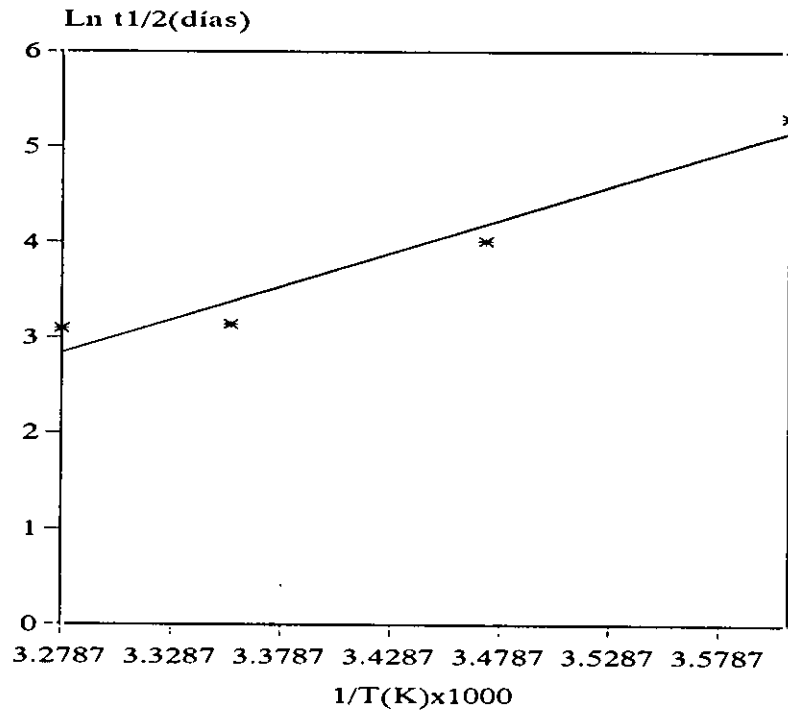


Fig II.16. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación del metolacloro en la finca I.

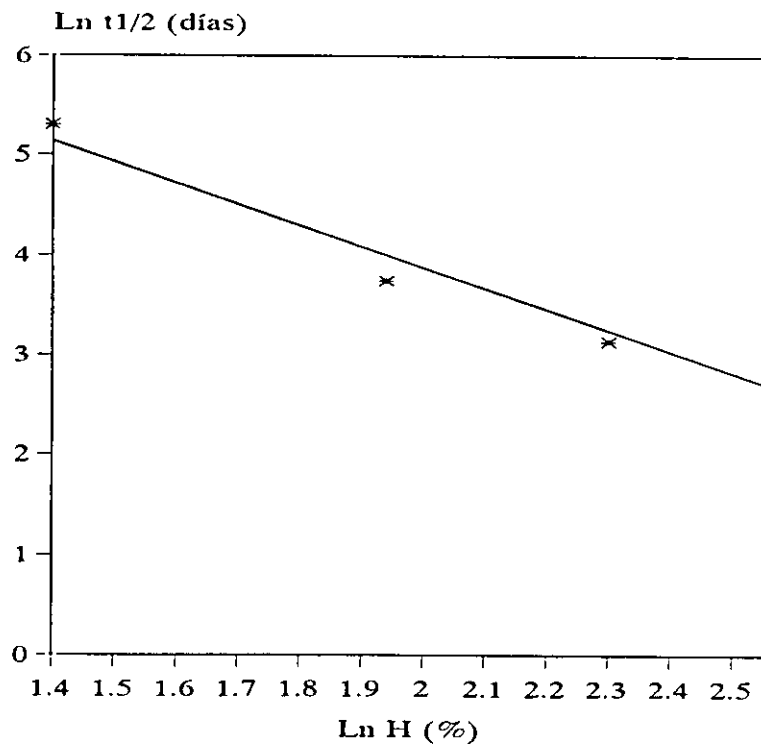


Tabla II.11. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el metolacoloro en cada tratamiento del suelo de la Finca I.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
4	10	202.2	0.0034 ± 1.10^{-3}	0.94
15	10	55.5	0.0125 ± 2.10^{-3}	0.97
25	10	23.1	0.0300 ± 2.10^{-3}	0.97
32	10	22.0	0.0315 ± 1.10^{-3}	0.99
25	4	201.0	0.0034 ± 6.10^{-4}	0.96
25	7	42.4	0.0163 ± 1.10^{-3}	0.92
25	10	23.1	0.0300 ± 2.10^{-3}	0.97
25	13	18.3	0.0378 ± 2.10^{-3}	0.95

B) Finca C

En las Figuras II.17 y II.18 se muestran los ajustes de los tratamientos realizados a ecuaciones de primer orden, en la Tabla II.12. los datos de las constantes de degradación y vidas medias y en las Figuras II.19 y II.20 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.12. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error estándar (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el metolaclo-ro en cada tratamiento del suelo de la Finca C.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
4	12	303.3	0.0023 ± 7.10^{-4}	0.97
15	12	140.2	0.0049 ± 2.10^{-3}	0.93
25	12	38.1	0.0182 ± 3.10^{-3}	0.88
32	12	27.8	0.0249 ± 3.10^{-3}	0.92
25	4	655.7	0.0010 ± 7.10^{-4}	0.96
25	8	89.9	0.0077 ± 8.10^{-3}	0.96
25	12	38.1	0.0182 ± 3.10^{-3}	0.88
25	16	27.1	0.0256 ± 1.10^{-3}	0.97

C) Comparación de los resultados obtenidos

Las Tablas II.11 y II.12 muestran datos muy similares de vidas medias del metolaclo-ro, obteniendo resultados entre 18 y 202 días y entre 27 y 656 días para las distintas condiciones, en las fincas I y C, respectivamente. Estos resultados son comparables a los encontrados en la bibliografía por otros autores (Walker y Zimdahl, 1981).

La Tabla II.13 muestra las constantes que determinan la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación del metolaclo-ro y se puede observar que son parecidas, de lo que se deduce que el tipo de suelo afecta menos en la degradación del metolaclo-ro que en la degradación de la atrazina. La dependencia de la

degradación con la temperatura es mayor en el suelo de la finca C que en el de la finca I, aunque ambos datos son muy parecidos, de forma que una disminución de la temperatura de 10°C (de 25 a 15°C) supone multiplicar la vida media por un factor de 3.7 y 2.4 en las fincas C e I, respectivamente. La constante B representa la dependencia de la degradación con la humedad, siendo similar en los dos tipos de campos. Estos resultados son del mismo orden que los obtenidos en otros estudios (Walker y Zimdahl, 1981).

Tabla II.13. Energía de activación (E_a , kJ/mol), constantes A and B, y error estándar (ES) junto con los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos para el metolacoloro con las ecuaciones [4] y [6].

Campo	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	$\ln A(\pm SE)$	A	$B(\pm SE)$	r^2
I	58.03(± 11.5)	0.94	8.02(± 0.61)	3041	-2.073(± 0.29)	0.96
C	62.12(± 1.15)	0.99	9.86(± 1.09)	19149	-2.347(± 0.48)	0.92

Fig. II.17. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del metolacloro a diferentes temperaturas en la finca C.

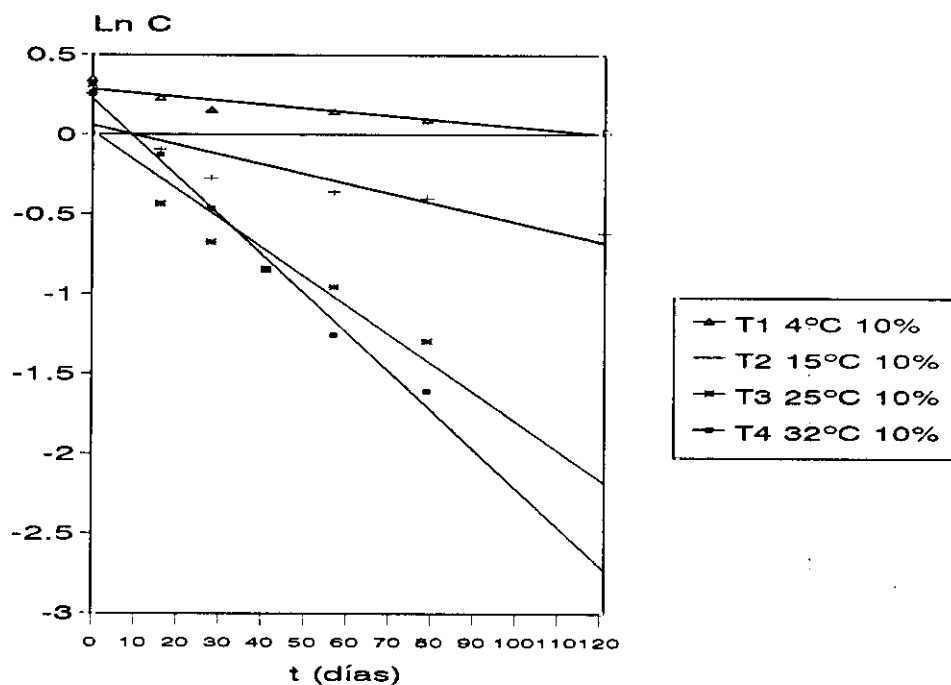


Fig II.18. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del metolacloro a diferente contenido de humedad en la finca C.

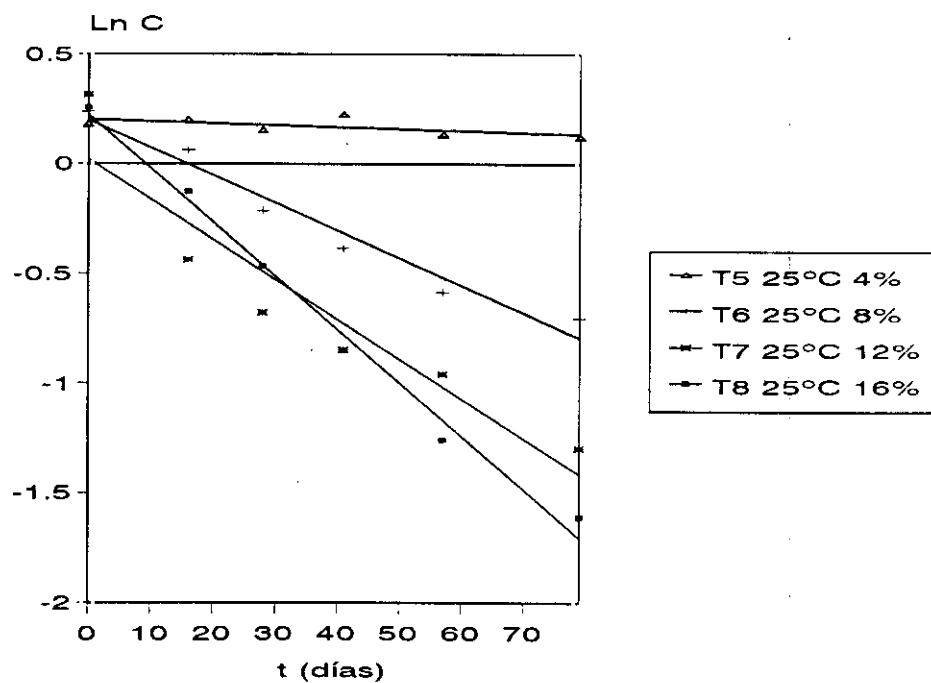


Fig II.19. Efecto de la temperatura en la degradación del metolacloro en la finca C.

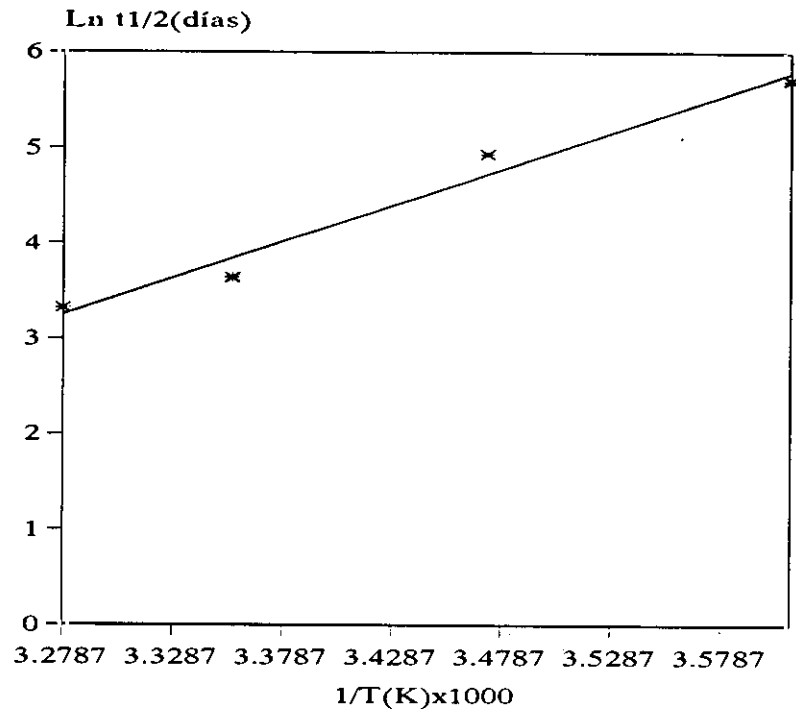
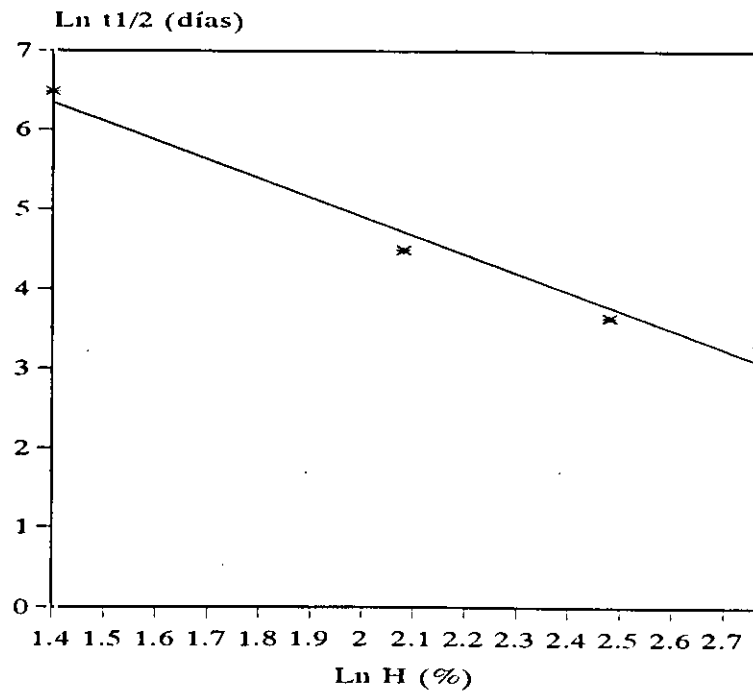


Fig II.20. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación del metolacloro en la finca C.



2.1.4. Alacloro

A) Finca I

En las Figuras II.21 y II.22 se muestran los ajustes de los tratamientos realizados a ecuaciones de primer orden, en la Tabla II.14 los datos de las constantes de degradación y vidas medias y en las Figuras II.23 y II.24 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.14. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error estandard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el alacloro en cada tratamiento del suelo de la finca I.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ d	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
4	10	38.8	0.0178 ± 2.10^{-3}	0.86
15	10	18.2	0.0381 ± 1.10^{-3}	0.97
25	10	11.8	0.0584 ± 3.10^{-3}	0.94
32	10	9.6	0.0723 ± 6.10^{-3}	0.89
25	4	35.1	0.0197 ± 1.10^{-4}	0.94
25	7	12.5	0.0554 ± 1.10^{-3}	0.99
25	10	11.8	0.0584 ± 3.10^{-3}	0.94
25	13	10.8	0.0640 ± 6.10^{-3}	0.90

Fig. II.21. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del alacloro a diferentes temperaturas en la finca I.

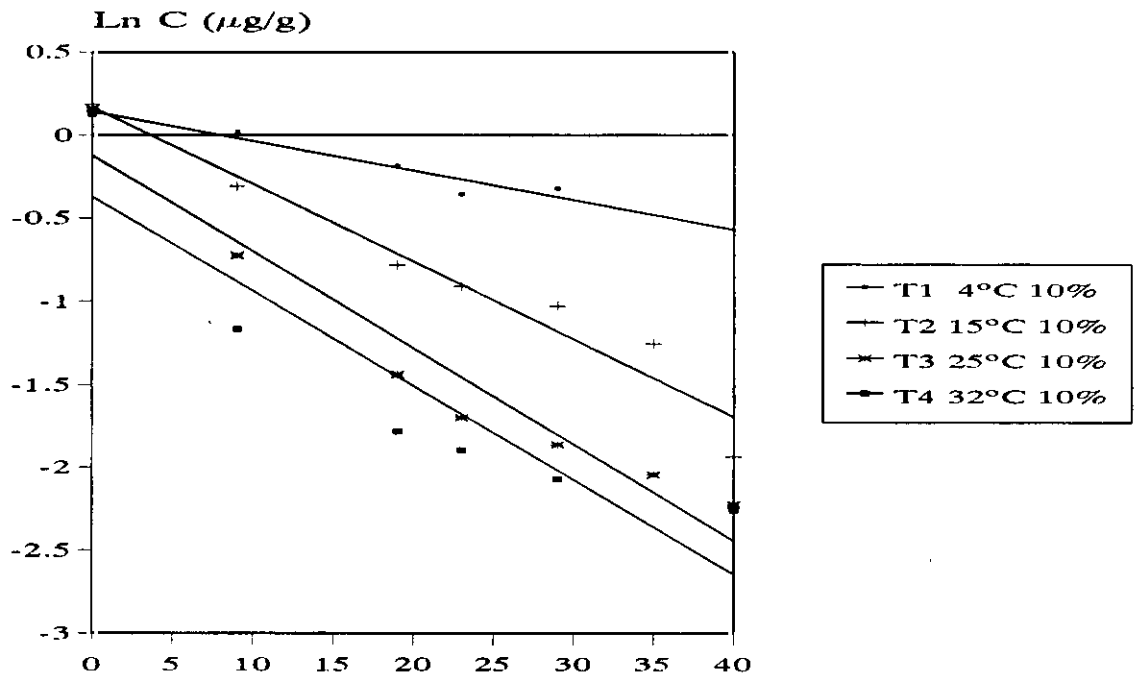


Fig II.22. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos del alacloro a diferente contenido de humedad en la finca I.

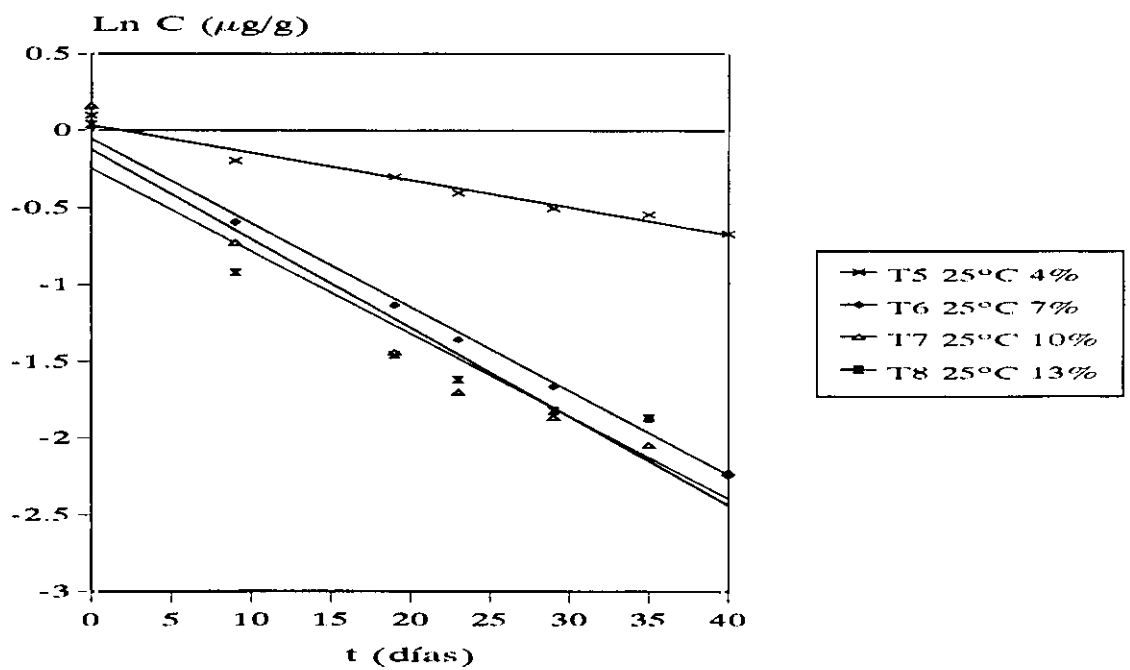


Fig II.23. Efecto de la temperatura en la degradación del alacloro en la finca I.

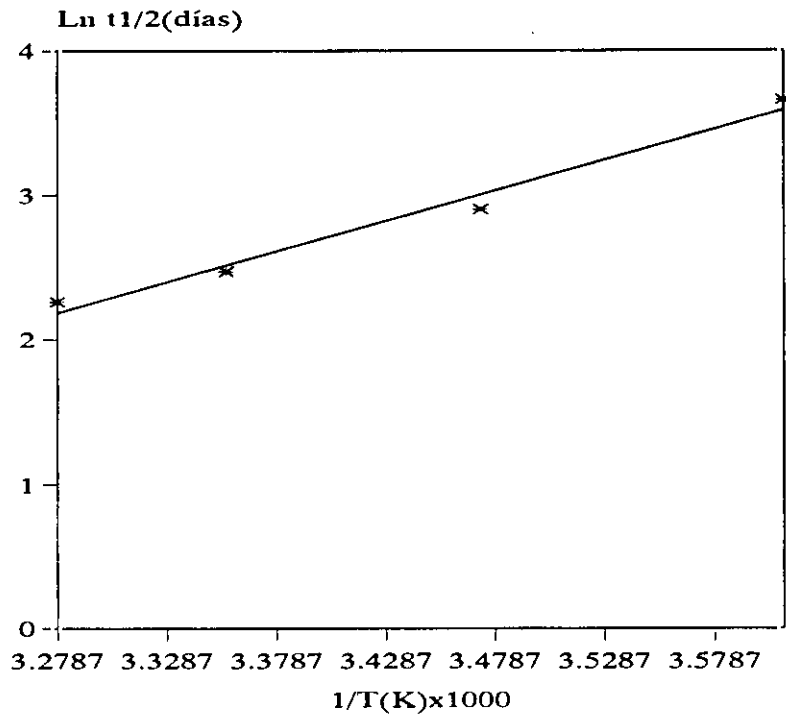
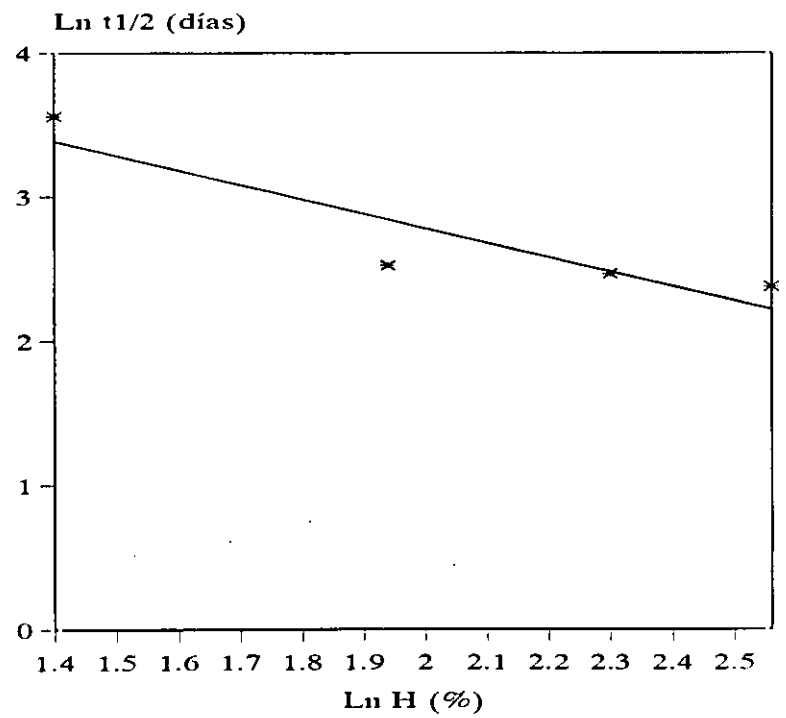


Fig II.24. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación del alacloro en la finca I.



B) Finca C

En las Figuras II.25 y II.26 se muestran los ajustes de los tratamientos realizados a ecuaciones de primer orden, en la Tabla II.15 los datos de las constantes de degradación y vidas medias y en las Figuras II.27 y II.28 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.15. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el alacloro en cada tratamiento en el campo de la Canaleja.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
4	12	58.5	$0.0118 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.80
15	12	23.3	$0.0298 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.90
25	12	13.6	$0.0508 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	0.92
32	12	9.1	$0.0766 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.98
25	4.4	40.6	$0.0171 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.87
25	7	30.6	$0.0226 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	0.95
25	12	13.6	$0.0508 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	0.92
25	15.5	12.1	$0.0573 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.93

Fig. II.25. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la alacloro a diferentes temperaturas en la finca C.

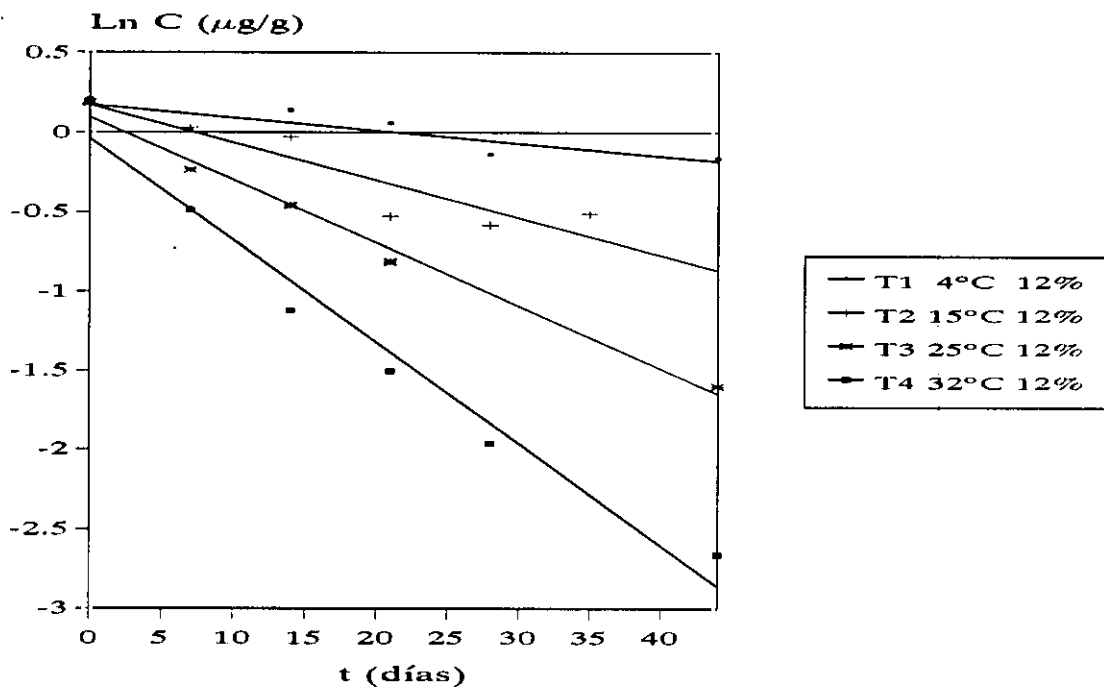


Fig II.26. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la alacloro a diferente contenido de humedad en la finca C.

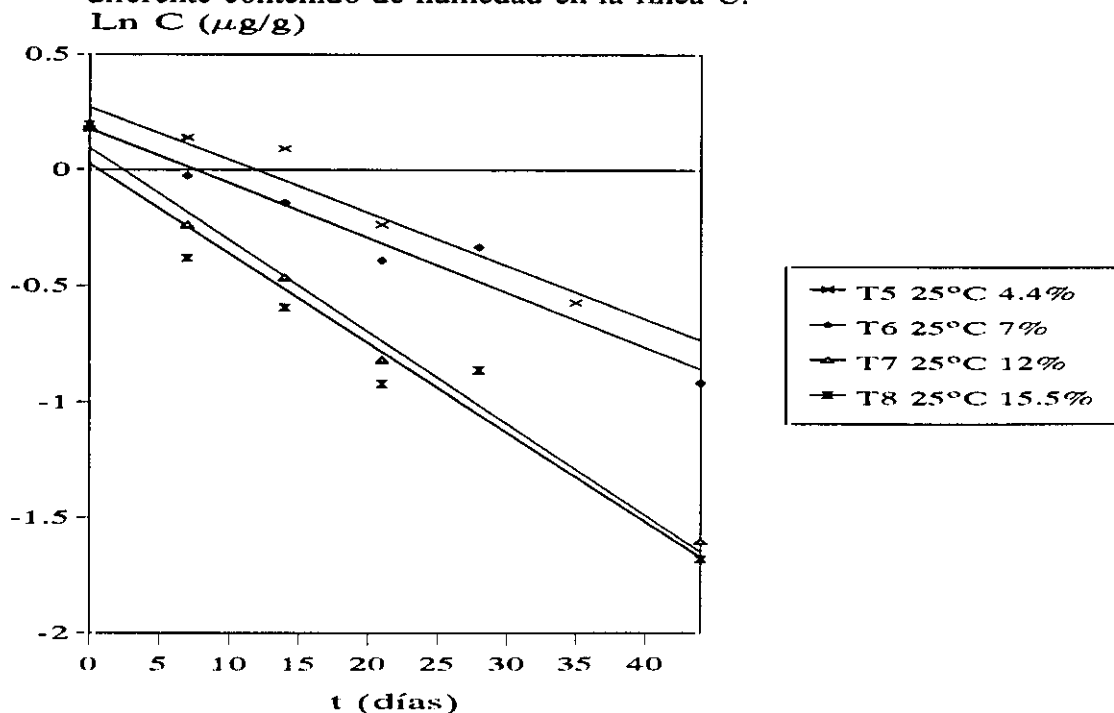


Fig II.27. Efecto de la temperatura en la degradación del alacloro en la finca C.

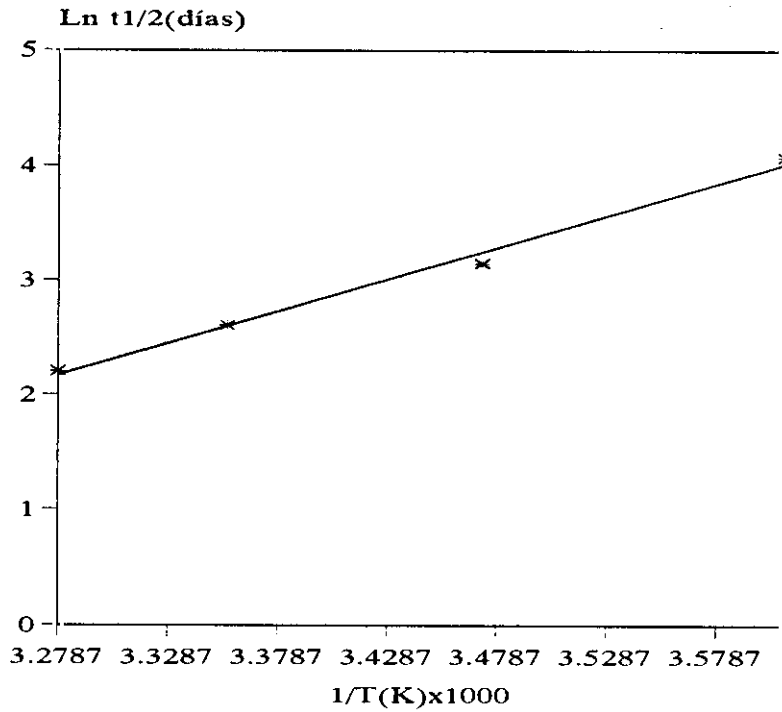
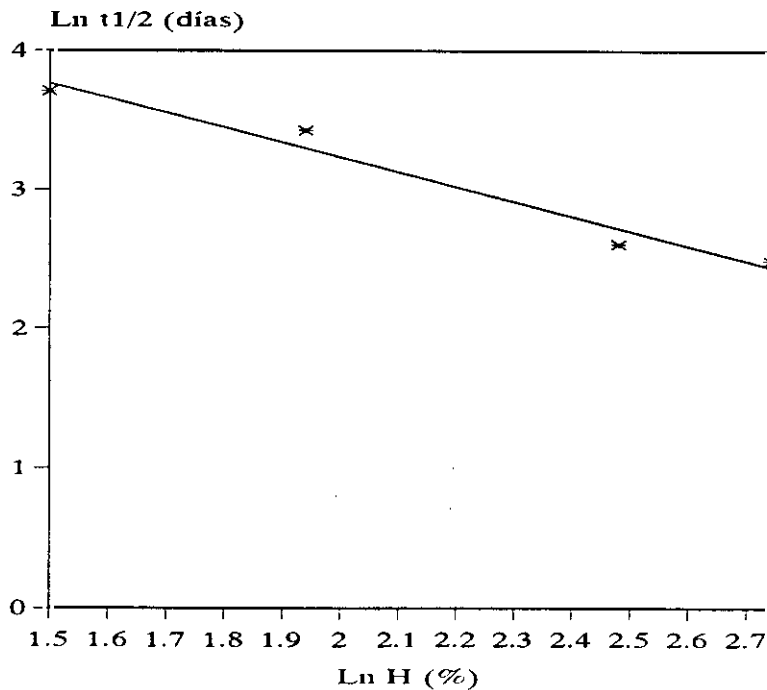


Fig II.28. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación del alacloro en la finca C.



C) Finca G

El estudio de degradación en el suelo de la Finca G1 se resume en la Tabla II.16, donde se muestran los datos obtenidos de las vidas medias y las constantes de degradación.

Tabla II.16. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el alacloro en cada tratamiento del suelo de la finca de Guadalajara.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
4	17	22.5	$0.0307 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	0.94
15	17	13.5	$0.0512 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	0.82
25	17	11.4	$0.0607 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	0.81
25	5	14.6	$0.0475 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	0.99
25	10	13.6	$0.0607 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	0.99
25	17	11.4	$0.0607 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	0.81

D) Fincas A1 y A2

El estudio de degradación se realizó de forma simplificada en los suelos A1 y A2, con el objetivo de obtener la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación en estos tipos de suelo y así poder realizar posteriormente la predicción de los resultados de campo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.17.

Tabla II.17. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para el alacloro en cada tratamiento en los suelos A1 y A2 de Albacete.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm SE$	r^2
Suelo Finca A1				
15	7	27.9	0.0248	0.90
25	7	19.3	0.0359	0.90
25	4	33.3	0.0208	0.94
Suelo Finca A2				
25	7	23.6	0.0294	0.94
32	7	20.0	0.0347	0.95
25	4	36.8	0.0188	0.95

E) Comparación de los resultados obtenidos

Los resultados obtenidos de vidas medias son similares en todos los suelos ensayados, siendo el intervalo entre 9 y 59 días, resultados que son comparables con los obtenidos por otros autores (Walker y Brown, 1986; Walker et al, 1992).

En la Tabla II.18 se resumen los resultados obtenidos de la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación. Estos resultados muestran que una disminución de la temperatura de 10°C (de 25 a 15°C) supone multiplicar la vida media por un factor de 1.54, 1.18, 1.44 y 1.28 en el suelo de las fincas I, C, G, A2 y A3, respectivamente. También se puede observar en esta Tabla que las constantes que determinan la dependencia de la degradación con la humedad son muy parecidas,

a excepción de los datos obtenidos en la finca G1, que son muy bajas.

Tabla II.18. Energía de activación (E_a , KJ/mol), constantes A and B, y error estandard (ES) junto con los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos para el alacloro con las ecuaciones [4] y [6].

Campo	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	$\ln A(\pm SE)$	A	$B(\pm SE)$	r^2
I	35.16(± 3.57)	0.98	4.77(± 0.65)	117.8	-0.993(± 0.31)	0.84
C	46.11(± 2.79)	0.99	5.31(± 0.31)	202.9	-1.043(± 0.14)	0.96
A1	12.56(± 1.93)	0.95	4.85(± 0.27)	127.7	-0.975(± 0.28)	0.85
A2	17.87(± 1.65)	0.98	4.71(± 0.62)	110.6	-0.794(± 0.07)	0.99
G1	22.44(± 7.50)	0.97	3.01(± 0.22)	20.37	-0.195(± 0.09)	0.95

2.1.5. Pendimetalina

Los ensayos de degradación se realizaron con muestras de suelo de las fincas I y C, por lo que el procedimiento llevado a cabo fue el mismo que en los otros herbicidas.

A) Finca I

Las Figuras II.29 y II.30 muestran los ajustes a la ecuación [1] para cada tratamiento, en la Tabla II.19 se presentan los valores los valores de las constantes de degradación y la vida media de la pendimetalina y en las Figuras II.31 y II.32 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.19. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error estándar (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la pendimetalina en cada tratamiento del suelo de la finca I.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm ES$	r^2
4	10	473.6	0.00146 ± 5.10^{-4}	0.84
15	10	145.2	0.00477 ± 1.10^{-3}	0.80
25	10	94.6	0.00733 ± 7.10^{-4}	0.88
32	10	66.2	0.01047 ± 5.10^{-4}	0.96
25	4	249.2	0.00278 ± 1.10^{-3}	0.80
25	7	113.3	0.00612 ± 7.10^{-4}	0.82
25	10	94.6	0.00733 ± 7.10^{-4}	0.88
25	13	93.4	0.00742 ± 7.10^{-4}	0.94

Fig. II.29. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la pendimetalina a diferentes temperaturas en la finca I.

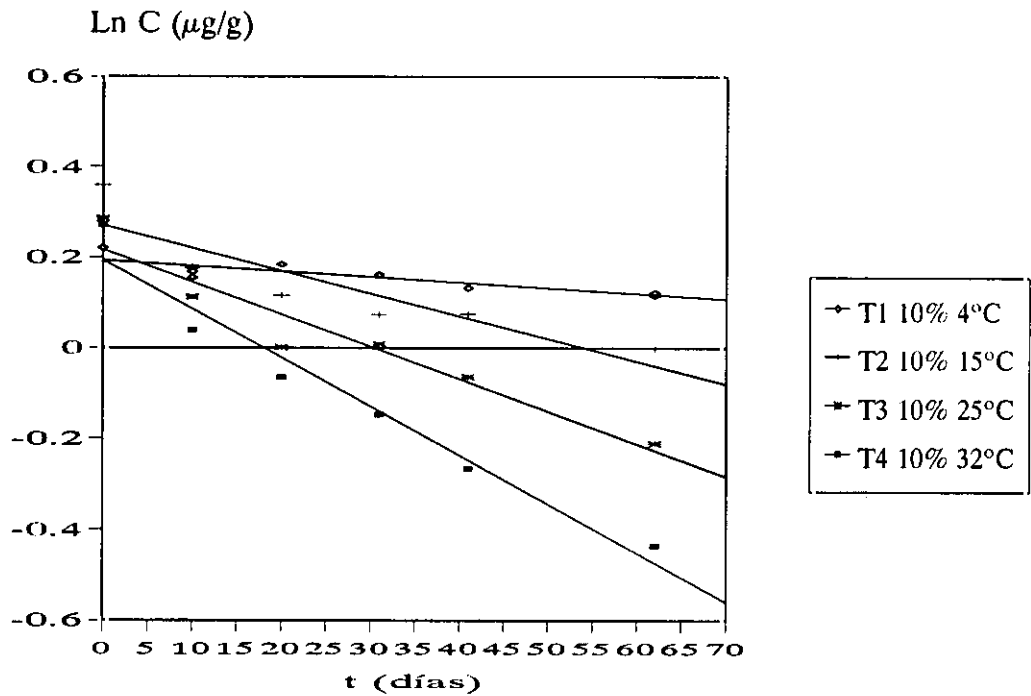


Fig II.30. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la pendimetalina a diferente contenido de humedad en la finca I.

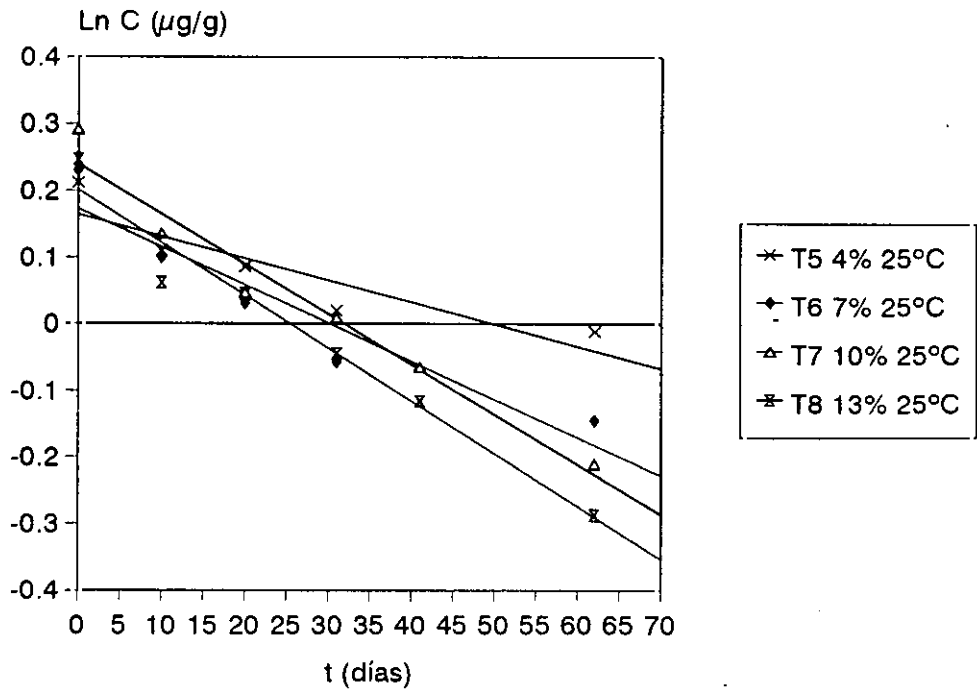


Fig II.31. Efecto de la temperatura en la degradación de la pendimetalina en la finca I.

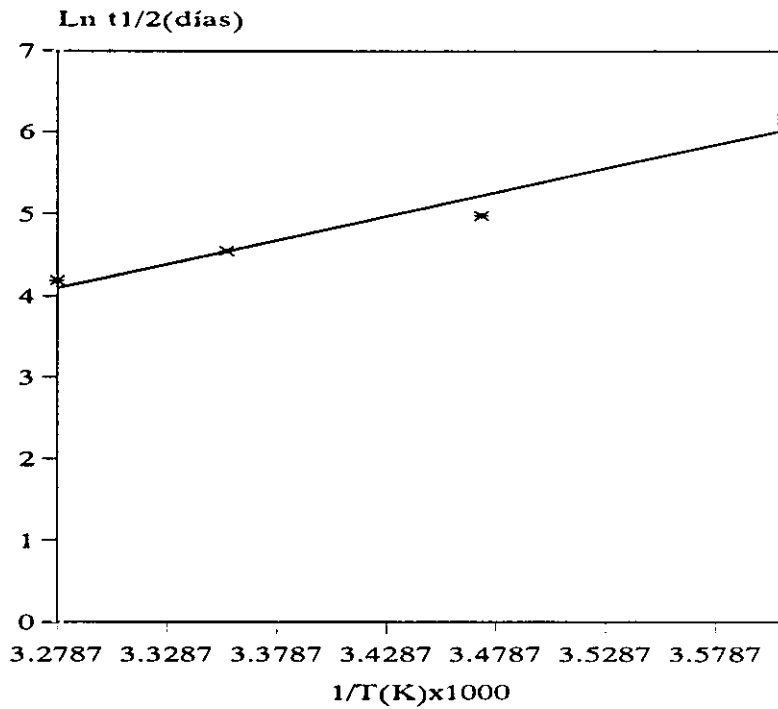
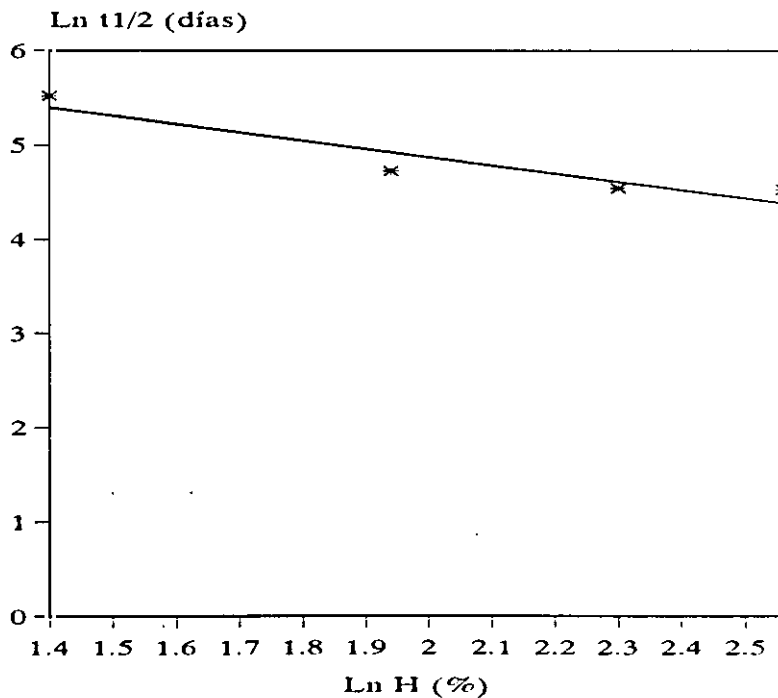


Fig II.32. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la pendimetalina en la finca I.



B) Finca C

Las Figuras II.37 y II.38 muestran los ajustes a la ecuación [1] para cada tratamiento, en la Tabla II.20 se representan los valores de las constantes de degradación y la vida media de la pendimetalina y en las Figuras II.39 y II.40 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.20. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la pendimetalina en cada tratamiento del suelo de la finca C.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm ES$	r^2
4	12	956.4	$0.00072 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	0.88
15	12	330.7	$0.00210 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.91
25	12	137.7	$0.00503 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	0.94
32	12	68.8	$0.01007 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.91
25	5	911.1	$0.00076 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0.96
25	8	330.1	$0.00210 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	0.80
25	12	137.7	$0.00503 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	0.94
25	16	95.1	$0.00729 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	0.94

Fig. II.29. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la pendimetalina a diferentes temperaturas en la finca C.

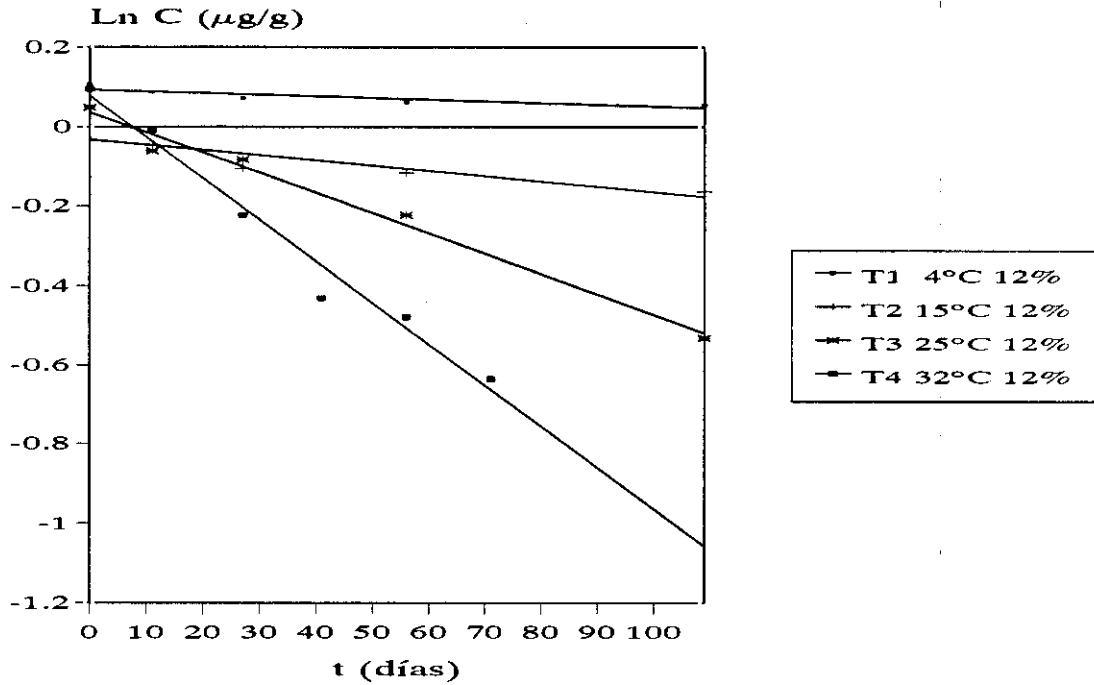


Fig II.30. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la pendimetalina a diferente contenido de humedad en la finca C.

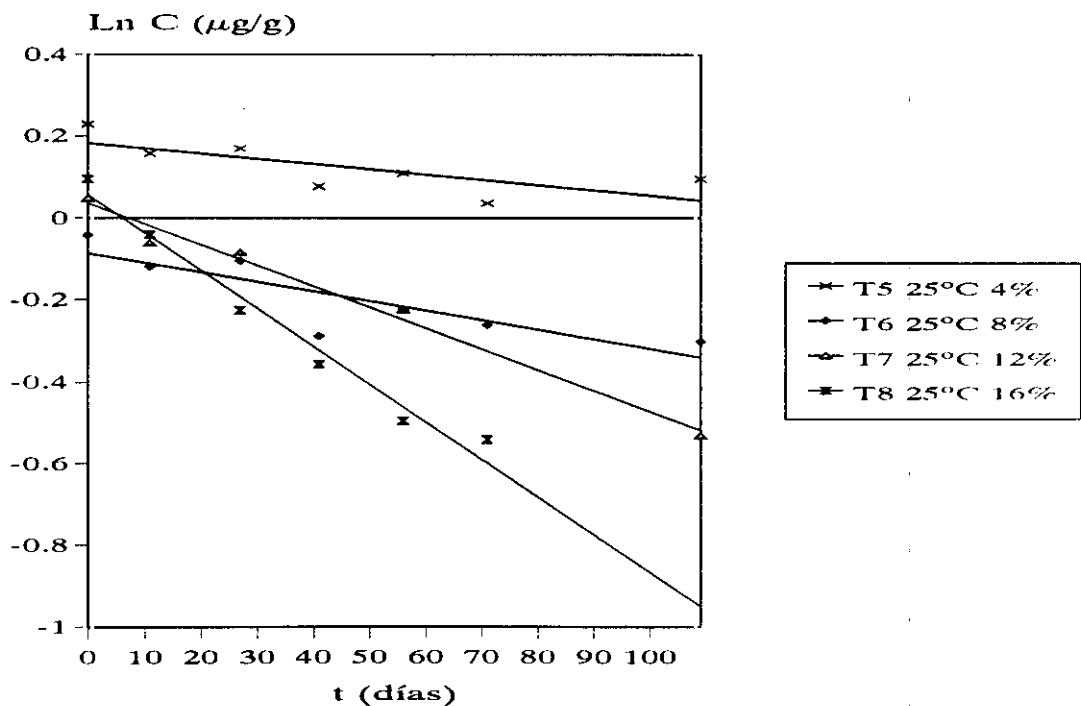


Fig II.31. Efecto de la temperatura en la degradación de la pendimetalina en la finca C.

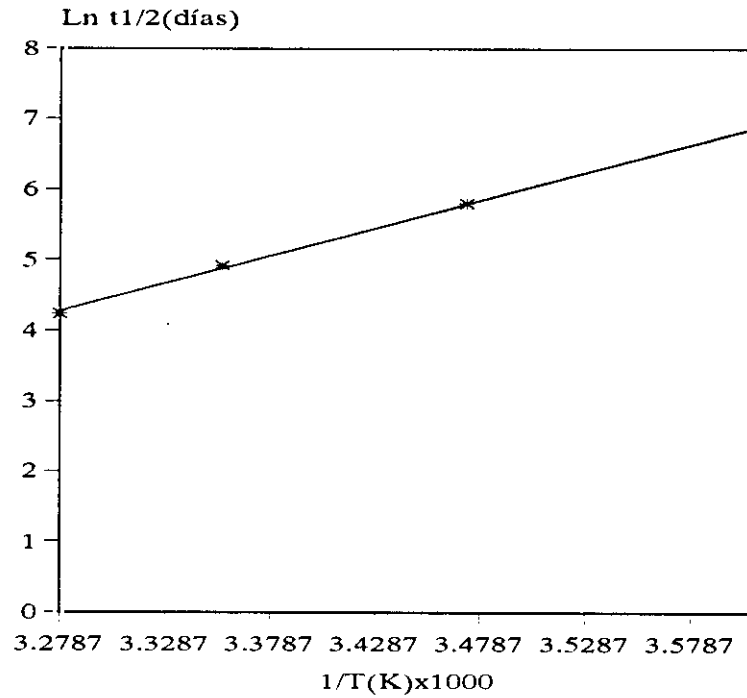
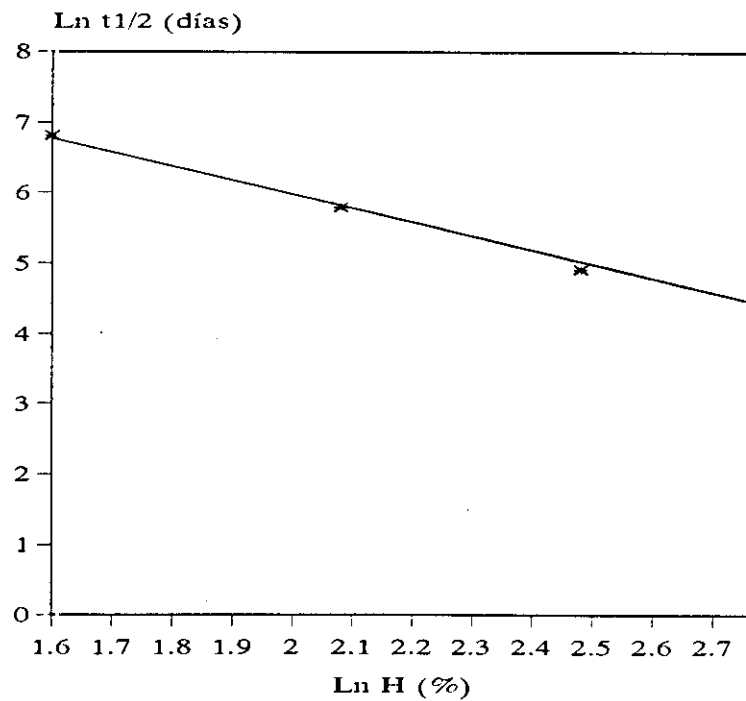


Fig II.32. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la pendimetalina en la finca C.



C) Comparación entre ambos campos

Las vidas medias obtenidas en las condiciones ensayadas oscilan entre 66 y 474 días para el suelo de la finca I y entre 95 y 956 días para el de la finca C, siendo comparables a los obtenidos por otros autores.

En la Tabla II.21, que muestra las constantes que determinan la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación de la pendimetalina, se puede observar que las constantes obtenidas tanto de la influencia de la temperatura como de la humedad sobre la degradación son bastante diferentes, de lo que se deduce que el tipo de suelo afecta mucho a la degradación de la pendimetalina. La dependencia de la degradación con la temperatura es mayor en el suelo de la finca C que en el de la finca I, de forma que una disminución de la temperatura de 10°C (de 25 a 15°C) supone multiplicar la vida media por un factor de 2.4 y 1.53 en el suelo de las fincas C e I, respectivamente. La influencia de la humedad también es mayor en el suelo de la finca C que en el suelo de la finca I, ya que la constante B prácticamente se duplica.

Tabla II.21. Energía de activación (E_a , KJ/mol), constantes A and B, y error estandard (ES) junto con los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos para la pendimetalina con las ecuaciones [4] y [6].

Campo	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	$\ln A(\pm SE)$	A	$B(\pm SE)$	r^2
I	48.82(± 6.7)	0.96	6.59(± 0.5)	726	-0.856(± 0.2)	0.88
C	65.34(± 1.6)	0.99	9.19(± 0.3)	9769	-1.678(± 0.1)	0.99

Aunque la degradación de la pendimetalina también se ha descrito siguiendo un modelo cuadrático (Zimdahl et al, 1984) los resultados obtenidos para la pendimetalina en los dos tipos de suelo presentan un buen ajuste a cinética de primer orden.

2.1.6. Etalfluralina

Los ensayos de degradación se realizaron con muestras de suelo de las fincas I y C siguiendo el mismo procedimiento.

A) Finca I

Las Figuras II.37 y II.38 muestran los ajustes a la ecuación [1] para cada tratamiento, en la Tabla II.22 se presentan los valores de las constantes de degradación y la vida media de la etalfluralina y en las Figuras II.39 y II.40 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.22. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t_{1/2}$), constante de degradación (K) con el error estandar (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la etalfluralina en cada tratamiento de la finca I.

T°C	H(%)	$t_{1/2}$ (d)	K(d ⁻¹)±ES	r^2
4	10	496.7	0.00139±4.10 ⁻⁴	0.91
15	10	98.2	0.00706±6.10 ⁻³	0.92
25	10	46.5	0.01490±1.10 ⁻³	0.93
32	10	28.3	0.02449±1.10 ⁻³	0.98
25	4	319.1	0.00217±2.10 ⁻⁴	0.83
25	7	75.3	0.00920±1.10 ⁻³	0.82
25	10	46.5	0.01490±1.10 ⁻³	0.93
25	13	26.6	0.02600±4.10 ⁻⁴	0.88

Fig. II.41. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la etalfluralina a diferentes temperaturas en la finca I.

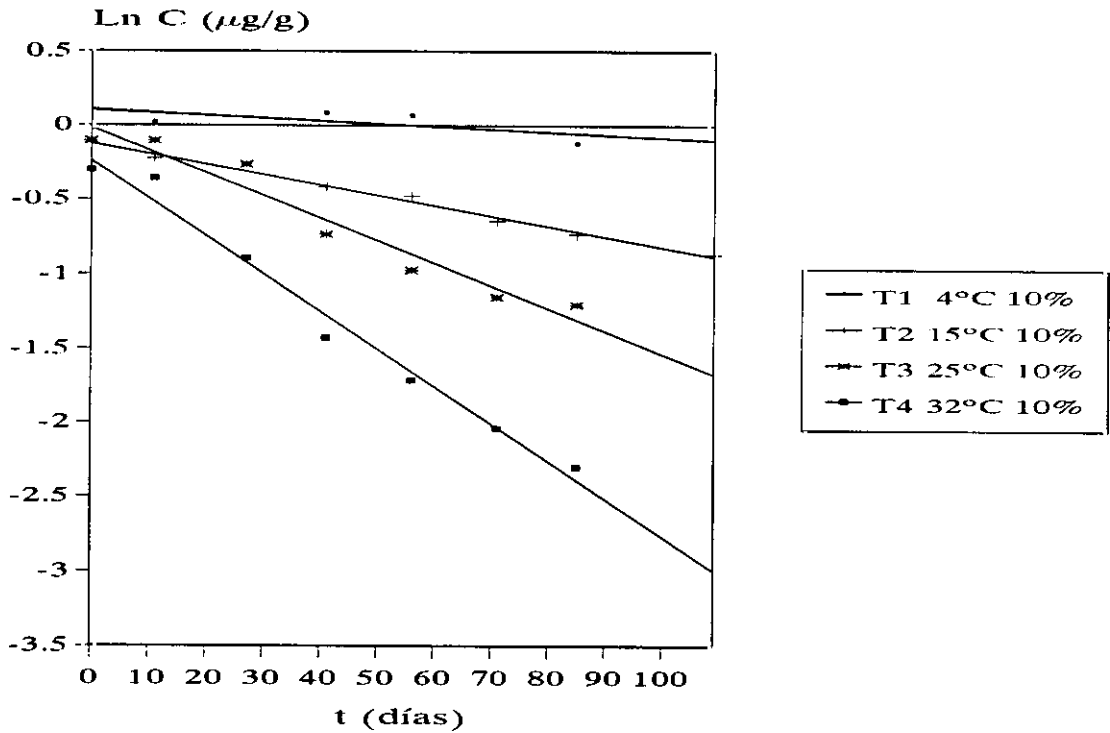


Fig II.42. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la etalfluralina a diferente contenido de humedad en la finca I.

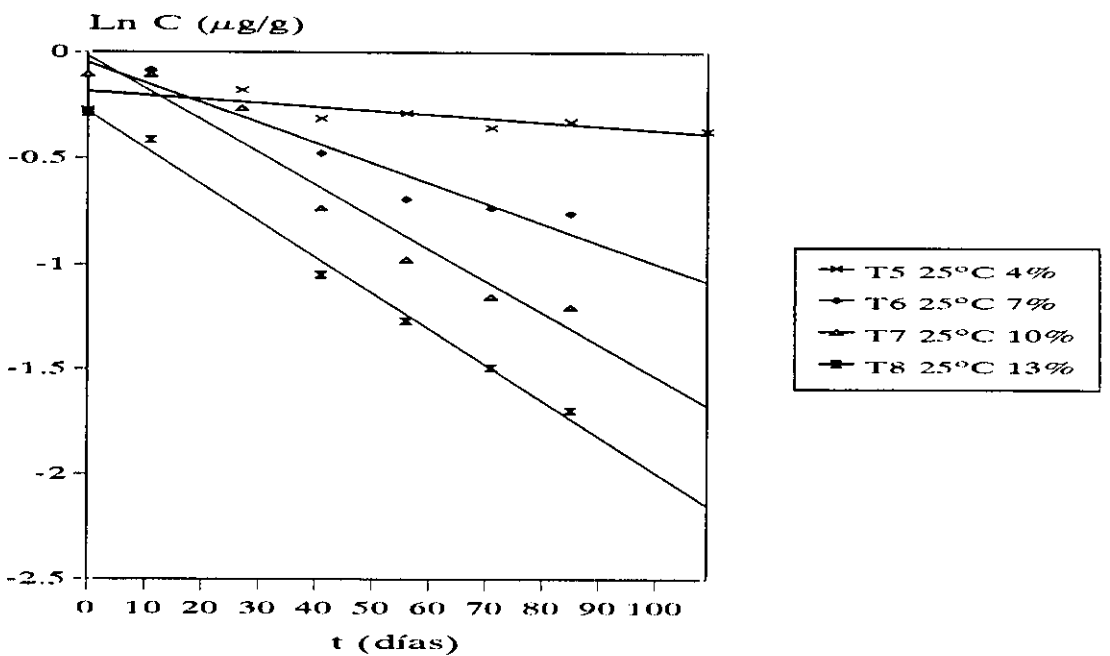


Fig II.43. Efecto de la temperatura en la degradación de la etalfluralina en la finca I.

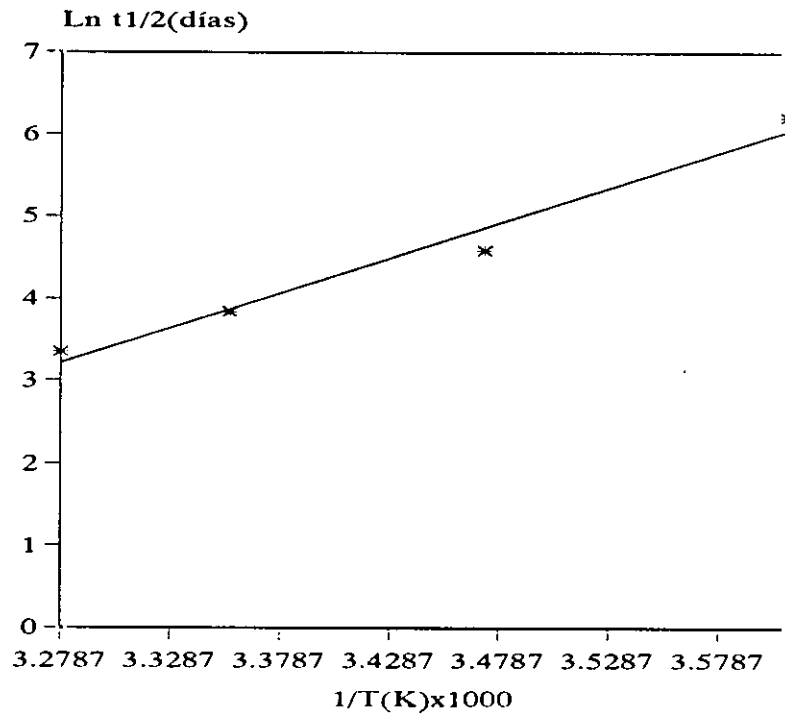
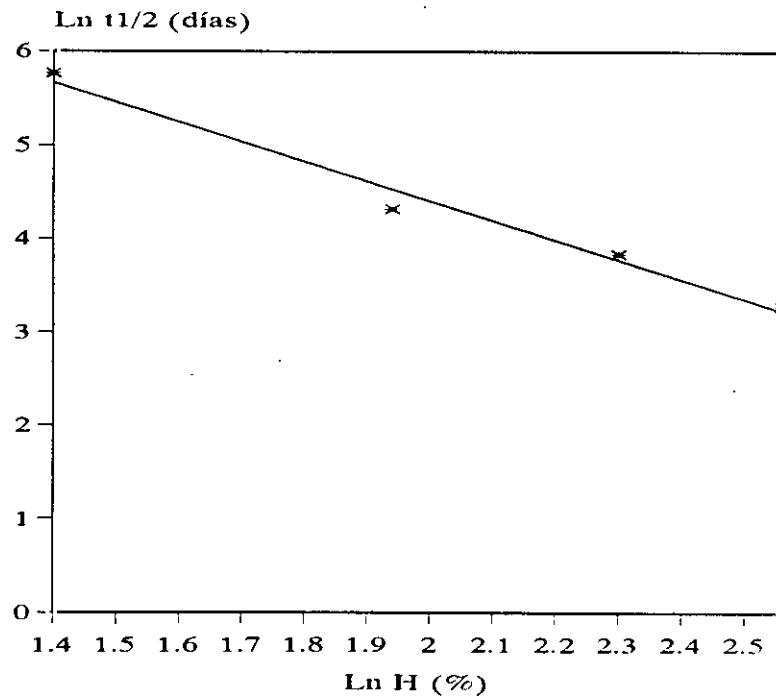


Fig II.44. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la etalfluralina en la finca I.



B) Finca C

Las Figuras II.41 y II.42 muestran los ajustes a la ecuación [1] para cada tratamiento, en la Tabla II.23 se presentan los valores de las constantes de degradación y la vida media de la etalfluralina y en las Figuras II.43 y II.44 los ajustes a las ecuaciones [4] y [6].

Tabla II.23. Temperatura (T), humedad (H), vida media ($t^{1/2}$), constante de degradación (K) con el error standard (ES) de cada tratamiento y coeficiente de correlación (r^2) obtenido para la etalfluralina en cada tratamiento del suelo de la finca C.

T°C	H(%)	$t^{1/2}$ (d)	$K(d^{-1}) \pm ES$	r^2
4	12	333.98	0.00207 ± 4.10^{-4}	0.91
15	12	160.8	0.00431 ± 9.10^{-4}	0.92
25	12	70.7	0.00980 ± 9.10^{-4}	0.90
32	12	36.7	0.01885 ± 1.10^{-3}	0.95
25	4.5	134.7	0.00514 ± 6.10^{-4}	0.92
25	8	94.4	0.00734 ± 7.10^{-4}	0.94
25	12	70.7	0.00980 ± 9.10^{-4}	0.90
25	15.5	55.2	0.01255 ± 1.10^{-3}	0.90

Fig. II.41. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la etalfluralina a diferentes temperaturas en la finca C.

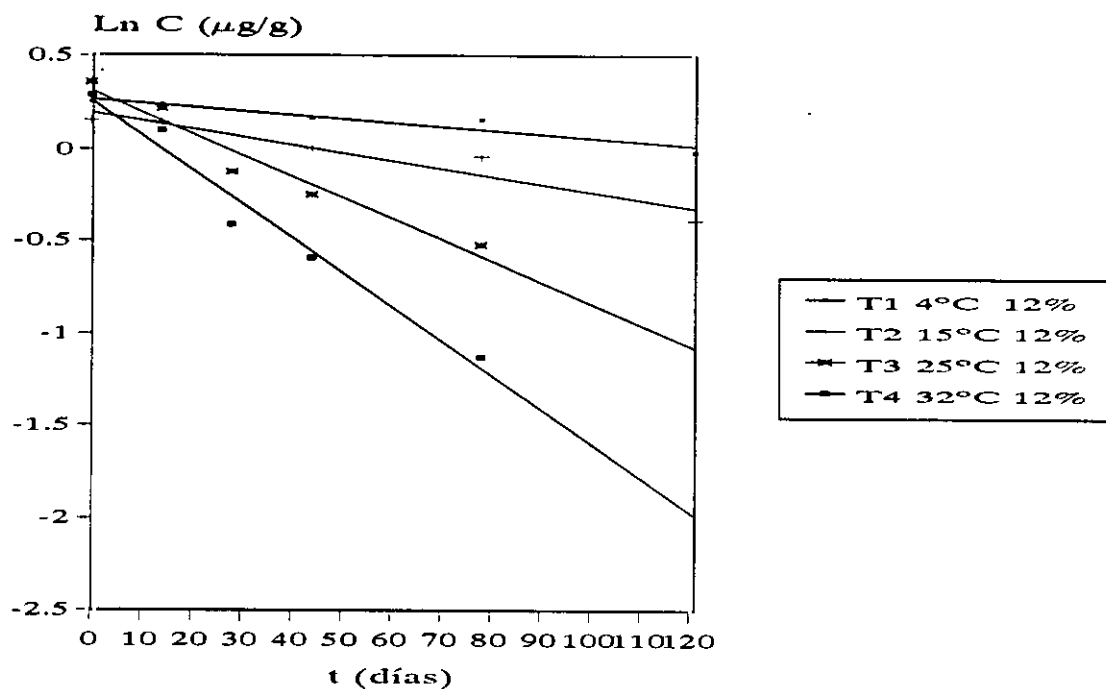


Fig II.42. Ajuste a cinética de primer orden de los tratamientos de la etalfluralina a diferente contenido de humedad en la finca C.

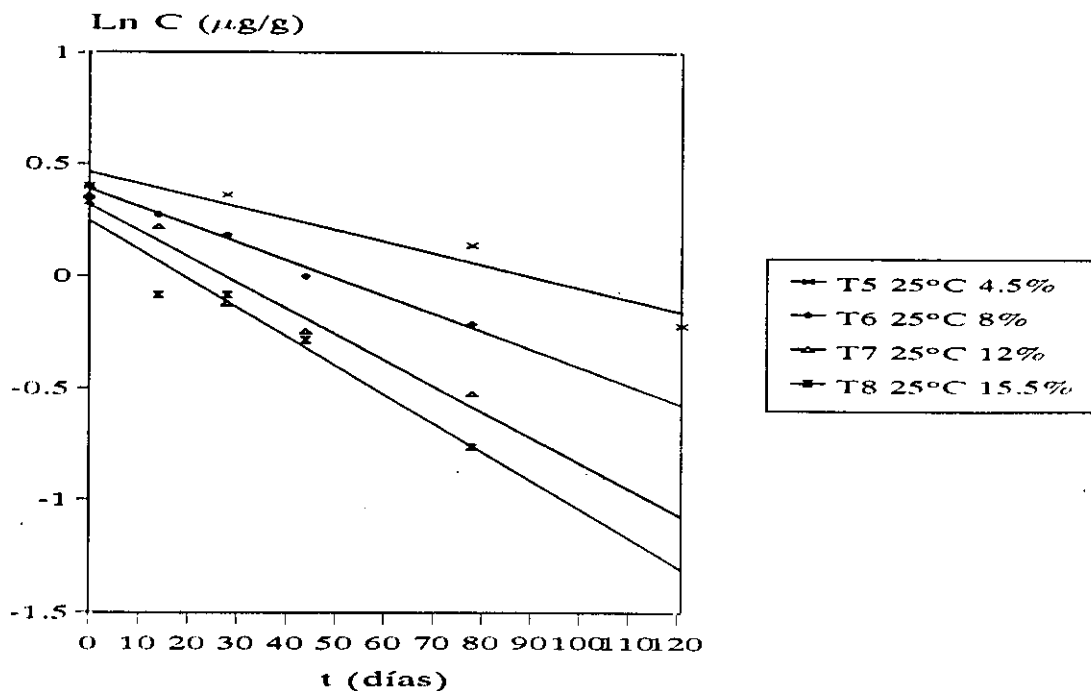


Fig II.43. Efecto de la temperatura en la degradación de la etalfluralina en la finca C.

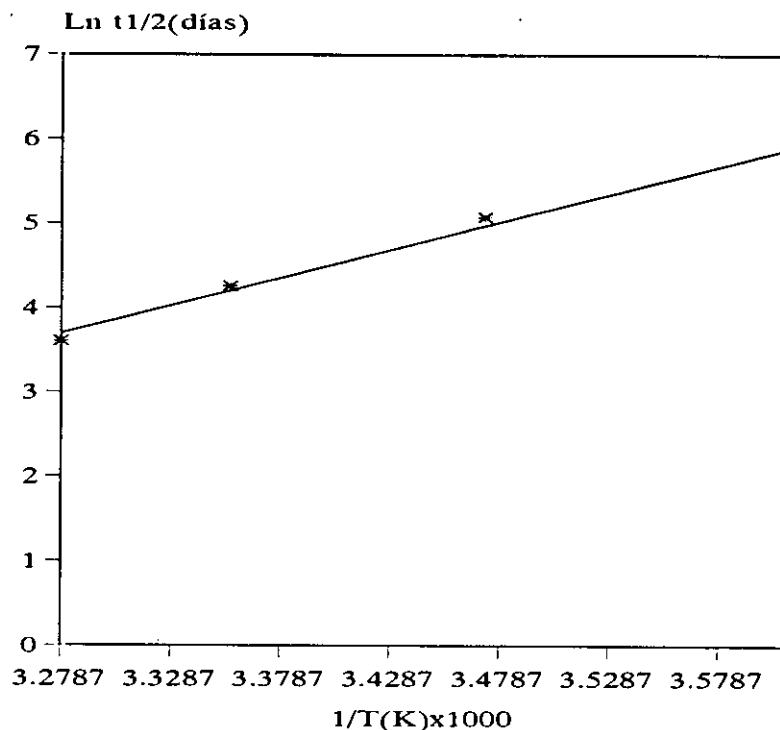
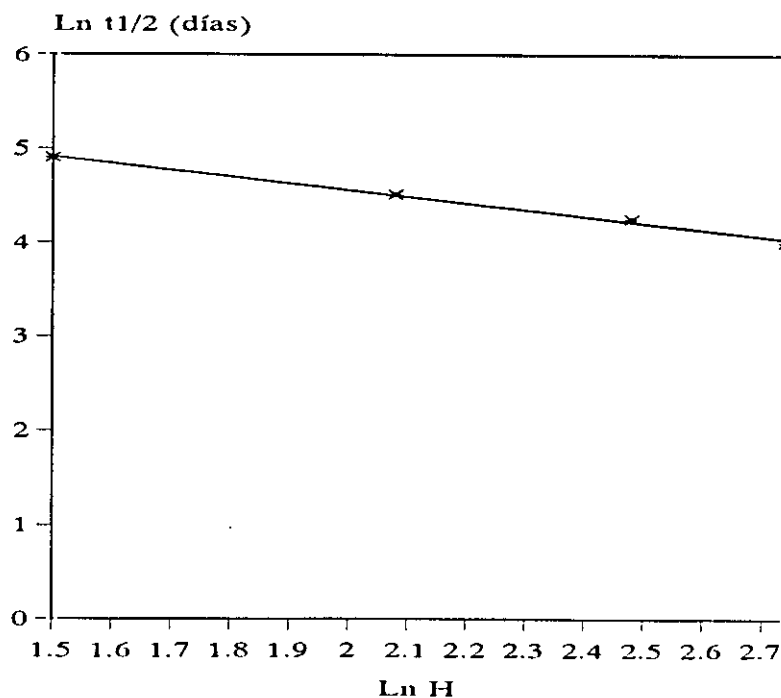


Fig II.44. Efecto del contenido de humedad del suelo en la degradación de la etalfluralina en la finca C.



C) Comparación entre ambos campos

Las vidas medias obtenidas en las condiciones ensayadas oscilan entre 27 y 497 días para el suelo de la finca I y entre 37 y 334 días para el de la finca C en las condiciones ensayadas, siendo comparables a los obtenidos por otros autores ().

En la Tabla II.24, que muestra las constantes que determinan la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación de la etalfluralina, se puede observar que las constantes obtenidas tanto de la influencia de la temperatura como de la humedad sobre la degradación son bastante diferentes, de los que se deduce que el tipo de suelo afecta mucho a la degradación de la etalfluralina. La dependencia de la degradación con la temperatura es mayor en el suelo de la finca I que en el de la finca C, de forma que una disminución de la temperatura de 10°C (de 25 a 15°C) supone multiplicar la vida media por un factor de 2.7 y 2.3 en los suelos de las fincas I y C, respectivamente. La influencia de la humedad también es mayor en el suelo de la finca I que en el de la finca C, ya que la constante B prácticamente se triplica.

Tabla II.24. Energía de activación (E_a , KJ/mol), constantes A and B, y error standard (ES) junto con los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos para la etalfluralina con las ecuaciones [4] y [6].

Campo	Efecto de la temperatura		Efecto de la humedad			
	$E_a(\pm SE)$	r^2	$\ln A(\pm SE)$	A	$B(\pm SE)$	r^2
I	71.04(± 8.2)	0.97	8.55(± 0.4)	5167	-2.071(± 0.2)	0.98
C	55.04(± 3.9)	0.99	5.99(± 0.1)	400	-0.709(± 0.04)	0.99

2.1.7. Comparación entre herbicidas

Las vidas medias obtenidas para cada compuesto en las distintas condiciones de temperatura y humedad están comprendidas en los siguientes intervalos en cada suelo:

Finca	Atrazina	Metolacloro	Alacloro	Pendimetalina	Etalfluralina
I	28-310	10-202	10-39	66-474	27-497
C	38-350	27-656	9-59	95-956	37-334

De los compuestos estudiados la atrazina, la pendimetalina y la etalfluralina están más afectados por el tipo de suelo que el alacloro y el metolacloro, considerando tanto el efecto de la humedad como el de la temperatura.

2. VOLATILIZACION

2.1. Antecedentes

En la volatilización de los herbicidas del suelo influyen numerosas variables, como son el tipo de suelo, su contenido en agua, la temperatura, la humedad del aire y las propiedades del herbicida (principalmente su grado de adsorción y su presión de vapor) (Spencer et al, 1973).

Siguiendo el mismo razonamiento que en la degradación, los estudios de la volatilización de plaguicidas se han realizado mediante ensayos de laboratorio con el objetivo de determinar el efecto que produce la temperatura, la concentración de herbicida, la humedad del suelo y la humedad y la velocidad del aire sobre la volatilización de un compuesto (Farmer et al, 1972; Igue et al, 1972; R.Kubiak et al, 1993; Grass et al, 1994; Y. Matoya y T. Hirota, 1994).

Existen modelos matemáticos que permiten simular este proceso, así el modelo LEACHM simula la volatilización (Huston y Wagenet, 1982). También existen diferentes ecuaciones que han sido propuestas en la bibliografía para estudiar la volatilización en función del tiempo (B.J. Wienhold et al, 1993) y de las condiciones de ensayo (N. Burkhard y J.A. Guth, 19??).

En la bibliografía se pueden encontrar algunos trabajos de laboratorio que determinan la volatilización del metolacoloro, pendimetalina y etalfluralina (Burkhard y Guth, 1981; Parochetti et al, 1976). No obstante la bibliografía sobre este tema es escasa y por lo tanto tiene interés determinar la influencia de las principales variables que influyen en la volatilización de los distintos herbicidas empleados en el cultivo del maíz en nuestros tipos de suelos.

2.2. Materiales y métodos

Los ensayos de volatilización se realizaron utilizando el aparato descrito en el Capítulo I del presente trabajo. En la Figura I.8. se representa el sistema utilizado, cuya única modificación respecto a las experiencias preliminares consistió en añadir un frasco lavador con una disolución saturada de CaCl_2 en agua para obtener una humedad del aire del 60%, condiciones que son comparables con las que ocurren en campo y que se han empleado en otros estudios (Grass et al, 1994). De esta forma, los ensayos se realizaron haciendo pasar aire por el frasco lavador que contiene esta disolución, con lo que el aire adquiere una humedad del 60%. El aire húmedo pasa por encima de la tierra tratada con los herbicidas, a $25\mu\text{g/g}$ y a continuación entra en una columna que contiene en la base Na_2SO_4 anhidro para secar el aire y encima de éste 10 g de Florisil donde los herbicidas son retenidos. A la salida del sistema se controla el caudal de aire. Los herbicidas se eluyeron de la columna de Florisil con acetona siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo I.

Se realizaron experimentos a distintas temperaturas, contenido de humedad del suelo (añadiendo distintas cantidades de agua destilada) y humedad del aire para comprobar el efecto que producen estas variables en la volatilización de los herbicidas. Los ensayos se realizaron en el suelo de la finca I y en el de la finca C para comprobar el efecto que tiene el tipo de suelo sobre la volatilización de estos compuestos.

2.3. Resultados y discusión

Se realizaron recuperaciones análogas a las descritas en el Capítulo I para comprobar si podía haber algunas interferencias al haber incluido en el sistema una disolución saturada de CaCl_2 . Al obtener resultados similares a los recogidos en la Tabla II.8, se comprueba la no existencia de las mismas.

2.3.1. Efecto del contenido de humedad

En la Tabla II.25 se presentan los datos obtenidos de la volatilización de estos herbicidas a distintos contenidos de humedad del suelo. La volatilización aumenta al aumentar el contenido de humedad debido a un incremento en la presión de vapor de estos compuestos causada por su desplazamiento de la superficie del suelo por el agua (Spencer et al, 1969). Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores (Igue et al, 1972).

Los resultados de la Tabla II.25 muestran que el aumento de humedad del 8 al 12% produce que la volatilización sea del doble o mayor en la etalfluralina, sea cercana al doble en el caso de la pendimetalina y casi se triplique en el caso del alacloro. El aumento en todos los casos muestra una tendencia exponencial y es muy parecido para cada compuesto en los dos tipos de suelo ensayados.

Tabla II.25 Influencia del contenido de humedad del suelo, *H* (%), en la volatilización. Condiciones experimentales: Flujo de aire: 12L/h. Humedad del aire: 60%. Temperatura: 47°C.

H (%)	Concentración de herbicida en aire (ng/L)				
	Etalfluralina	Atrazina	Alacloro	Metolacloro	Pendimetalina
Suelo Finca I					
8	110.4	<0.5	1.2	<0.5	0.9
10	126.0	<0.5	3.3	<0.5	1.2
12	220.2	0.6	3.4	0.8	1.6
Suelo Finca C					
8	125.6	<0.5	2.7	<0.5	2.3
10	156.1	0.7	4.3	<0.5	2.5
12	293.2	2.1	7.4	2.7	3.2

2.3.2. Efecto de la humedad del aire

El efecto de la humedad del aire sobre la volatilización se muestra en la Tabla II.26. Con aire seco, el suelo se seca rápidamente, la presión de vapor disminuye y la volatilización, por tanto, disminuye. Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido por otros autores (Spencer et al, 1979; Grass et al, 1994). La variación de la volatilización de estos compuestos en aire seco comparándolo con el de una humedad del 60% es cercana al doble en la pendimetalina y la etalfluralina, algo más del doble para la atrazina y el alacloro y casi el triple para el metolacloro.

Tabla II.26 *Influencia de la humedad del aire, H(%). Condiciones experimentales: Flujo de aire: 12L/h. Suelo de la finca C. Temperatura: 47°C. Contenido de humedad del suelo: 12%*

H (%)	Concentración de los herbicidas en el aire (ng/L)				
	Etalfuralina	Atrazina	Alacloro	Metolacloro	Pendimetalina
Seco	156.4	0.9	3.3	1.0	1.9
60 %	293.2	2.1	7.4	2.7	3.2

2.3.3. Efecto de la temperatura

La Tabla II.27 muestra la cantidad de herbicida volatilizado a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la volatilización aumenta con la temperatura, ya que el efecto que produce la temperatura sobre la presión de vapor de estos compuestos es mayor que su efecto en secar el suelo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Clendering et al (1982) que estableció que un aumento de temperatura está generalmente asociado a un aumento en la volatilización. Resultados similares se han obtenido en diferentes estudios (Spencer y Cliath, 1974; Parochetti et al, 1976; Spencer et al, 1974). El aumento al pasar de 40 a 47°C supone un incremento en la cantidad de herbicida volatilizado de aproximadamente 1,2 en todos los casos.

Tabla II.27 Influencia de la temperatura en la volatilización. Condiciones experimentales: Flujo de aire: 12L/h. Suelo de la finca C. Humedad del aire: 60%. Contenido de humedad del suelo: 12%.

T (°C)	Concentración de herbicida en aire (ng/L)				
	Etalfluralina	Atrazina	Alacloro	Metolacloro	Pendimetalina
Suelo Finca I					
30	65.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
40	190.3	<0.5	2.9	0.8	1.4
47	220.2	0.6	3.4	0.8	1.6
Suelo Finca C					
30	82.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
40	246.5	1.8	6.0	1.7	2.9
47	293.2	2.1	7.4	2.7	3.2

2.3.4. Efecto del tipo de suelo

Los resultados mostrados en las Tablas II.25 y II.27, indican que la volatilización es mayor en el suelo de la finca C que en el suelo de la finca I en todos los casos estudiados. En relación con las propiedades del suelo, para compuestos poco polares, la volatilización varía inversamente con el contenido en materia orgánica, provocado por el incremento en la adsorción de estos compuestos; así al tener el suelo de la finca C menor contenido en materia orgánica se produce una mayor volatilización. Resultados similares han sido obtenidos en otros trabajos (Plimmer et al, 1976).

2.3.5. Comparación entre los herbicidas

La mayor volatilización se obtiene para la etalfluralina, seguida del alacloro, pendimetalina, metolacoloro y atrazina. Este resultado está de acuerdo con la clasificación establecida por Jury en función de la constante de Henry y del coeficiente de adsorción del compuesto.

El aumento en la humedad del suelo produce un aumento de la volatilización provocado por el incremento en la presión de vapor. La mayor influencia de la humedad en la volatilización, en el intervalo estudiado, se da en el alacloro, y la menor en la pendimetalina.

El incremento en la humedad relativa del aire conduce a un aumento de la volatilización debido a que el aire sin humedad seca rápidamente el suelo, disminuyendo la presión de vapor de los compuestos lo que provoca un descenso en la volatilización. La mayor variación por este cambio se observa en el metolacoloro y la menor en la pendimetalina.

**CAPITULO III: PERSISTENCIA Y MOVILIDAD DE
LOS HERBICIDAS EN EL SUELO
EN CONDICIONES DE CAMPO.**

1. ANTECEDENTES

El estudio de la persistencia de los herbicidas en el suelo en condiciones de campo tiene como objetivo determinar el comportamiento medioambiental de los mismos. Así, al aplicar un herbicida en el suelo primero se producen pérdidas durante dicha aplicación, que suelen ser más importantes durante la primera hora (Seiber y Woodrow, 1983). Después hay pérdidas por volatilización que se suelen producir en un corto periodo de tiempo cuando los herbicidas se degradan rápidamente o prolongarse en el tiempo para herbicidas más persistentes (Grover, 1988). También el herbicida penetra en el suelo, se adsorbe, se lixivia y se degrada, en distinta proporción según el tipo de herbicida, el tipo de suelo y las condiciones ambientales, que son los factores que más influyen en la persistencia de los herbicidas en el suelo.

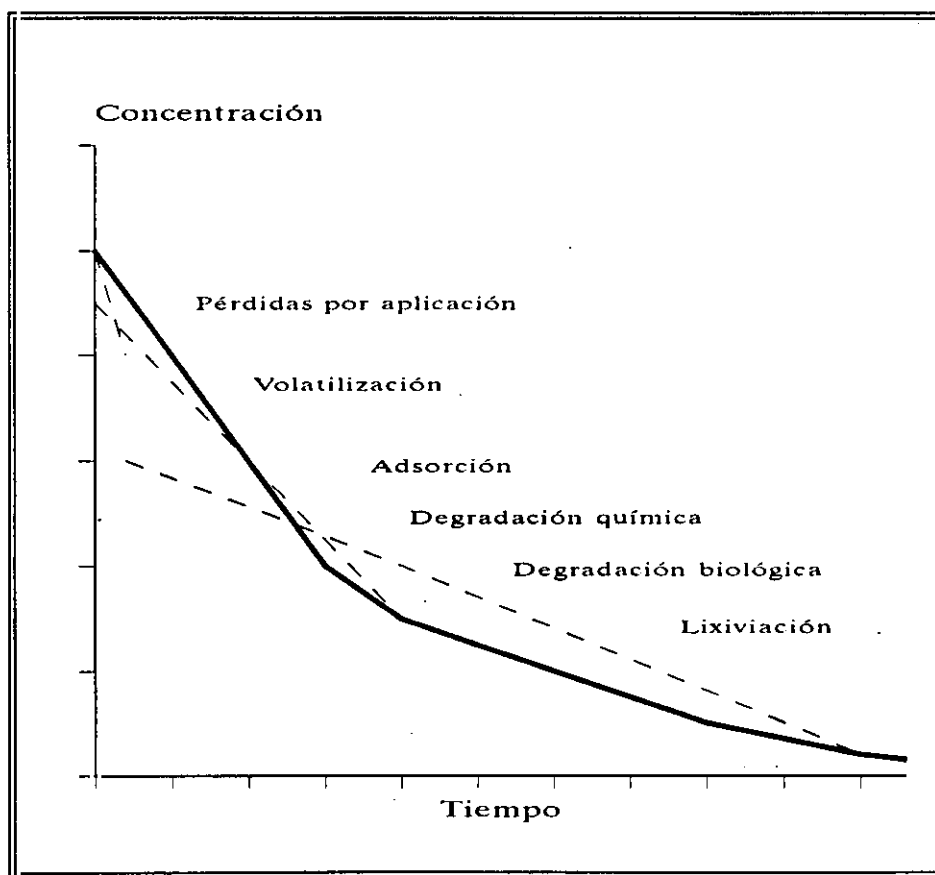
En los ensayos de persistencia en condiciones de campo se cuantifica la concentración de herbicida en el suelo y su variación con el tiempo, que viene determinada por el conjunto de todos estos procesos. Así en la Figura III.1 se representa la curva teórica de persistencia de un herbicida en el suelo (Grover, 1988).

El estudio de la persistencia de un herbicida permite conocer el nivel residual del mismo al final del cultivo para determinar si puede ser fitotóxico para cultivos en rotación y el estudio de la movilidad de los herbicidas tiene el objetivo de poder predecir su potencial como contaminante de aguas subterráneas.

Los diferentes trabajos recogidos en la bibliografía determinan la variación de la concentración con el tiempo de distintos herbicidas teniendo como objetivo determinar la vida media de los compuestos en distintos tipos de suelo, analizar su movilidad y emplear estos datos en diferentes modelos de simulación para comprobar su validez (Walker and Zimdahl, 1981; Del Re et al, 1991; Obrador et al, 1992).

Existen numerosos trabajos sobre la persistencia de la atrazina, alacloro, metolacloro, pendimetalina y etalfluralina en suelo (Walker, 1978; Berayon y Mercado, 1983; Stahnke et al, 1991; Bowman, 1990) que ponen de manifiesto que las condiciones del cultivo y el tipo de suelo afectan mucho a la persistencia de este compuesto, encontrándose vidas medias en campo muy distintas. Los trabajos de movilidad de estos compuestos son menores y en general la estudian en condiciones de laboratorio (Weber et al, 1993; Zheng et al, 1993). Por consiguiente, sería muy interesante disponer de datos de persistencia de estos compuestos en nuestros suelos y condiciones de cultivo, de los que hay muy pocos valores y comprobar la influencia de las distintas condiciones experimentales en la persistencia de estos compuestos en la capa arable del suelo.

Fig. III.1. Curva teórica de persistencia de un herbicida en el suelo.



2. MATERIALES Y METODOS

Se seleccionaron distintas fincas que se trataron pulverizando con una mochila de aplicación una disolución en agua de las formulaciones comerciales de los herbicidas objeto de estudio.

Los ensayos realizados de persistencia y movilidad consistieron en analizar la concentración de herbicida en el suelo y su variación con el tiempo, de forma que se aplicaba el compuesto y se tomaban muestras de suelo al día siguiente de la aplicación, para no considerar las pérdidas iniciales, y cada cierto tiempo de forma periódica. Los muestreos se realizaron en la capa arable del suelo a dos profundidades, de 0-10cm para la primera capa y de 10-20cm para la segunda, con el fin de estudiar la persistencia y la movilidad de los compuestos.

La toma de muestra se realizó cogiendo seis muestras al azar en cada muestreo de cada parcela. Para ello se empleó un cilindro metálico de 7 cm de diámetro y 10 cm de profundidad (0-10cm). La segunda capa se cogió a continuación (10-20 cm) empleando el mismo aparato. Las muestras de suelo se recogieron en distintas bolsas de plástico y se llevaron al laboratorio. Allí se procedió a tamizar cada muestra varias veces, para homogeneizarla bien, a determinar su humedad y a analizar la concentración de herbicida según el procedimiento descrito en el Capítulo I para análisis de tierras. Los resultados se determinaron en ppm de suelo seco y se calculó el valor medio de las seis repeticiones y la desviación estandar en cada muestreo.

La persistencia y movilidad de la atrazina y la desetilatrazina se estudió en dos parcelas, una en la finca del INIA (I) y otra en la finca de la Canaleja (C) de aproximadamente 50 m². Se trataron con la formulacion comercial Primextra CV (atrazina 30% p/v). La parcela de la finca I se trató con 4.5 L/Ha, no se cultivó y se aplicaron 10l/m² de agua una vez a la semana a lo largo del ensayo. La parcela de

finca C se trató con 4 L/Ha, se sembró de maíz y se regó con 40l/m² de agua a la semana.

La persistencia y movilidad del metolacloro se estudió en las mismas parcelas que la atrazina, ya que la formulación comercial Primextra CV también contiene metolacloro en su formulación (30% p/v).

El estudio de la persistencia y movilidad del alacloro se realizó en las fincas del Inia (I) y de la canaleja (C) en las mismas condiciones de riego descritas anteriormente. Además, se cogieron muestras de la capa superficial del suelo (0-10cm) de tres fincas más, dos en Albacete (A1 y A2) y una en Guadalajara (G). Las fincas se trataron con la formulación comercial Lasso (35% p/v de alacloro) a las dosis de: 5,2 L/Ha en el Inia, 2,55 L/Ha en la Canaleja, 1.01Kg/Ha en la finca G. Las fincas A1 y A2 fueron tratadas con la formulación Nudor a 1.44 Kg/Ha. La finca A1 se regó 35 veces aplicando 22l/m² cada vez, la finca A2 se regó 39 veces aplicando 18l/m² y la finca G de Guadalajara se regó 6 veces con 60l/m², en ambos casos se cultivó maíz.

La persistencia y movilidad de la pendimetalina se realizó en las parcelas del Inia (I), Canaleja (C) y en una parcela de 100m² en Badajoz (B), empleando la formulación comercial Stomp 33 E (33% p/v de pendimetalina) a las dosis de 14 L/Ha, 18 L/Ha y 2,75 L/Ha, respectivamente. El riego en las dos primeras parcelas fue similar al de los estudios anteriores. La parcela de Badajoz se cultivó con tomate y se regó con 22 mm a la semana. En todos los casos el herbicida se incorporó en el suelo después de la aplicación para evitar pérdidas iniciales.

El estudio de la disipación de la etalfluralina se realizó en las parcelas del Inia (I) y de la Canaleja (C), empleando la formulación comercial Sonalen a 3L/Ha. La etalfluralina se incorporó ligeramente en el suelo después de la aplicación.

Se tomaron muestras de suelo de estas fincas periódicamente desde un día después de su aplicación y durante tres meses. Para determinar el nivel residual de herbicida al final del cultivo, se cogieron muestras de suelo nueve meses después de la aplicación.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Atrazina

La evolución de la concentración con el tiempo se representa en las Figuras III.2. y III.3 para las parcelas de la finca I y de la finca C, respectivamente. Cada Figura tiene dos gráficas, la superior que corresponde a la concentración en la primera capa del suelo (0-10cm) y la inferior, que corresponde a las concentraciones de atrazina encontradas en la segunda capa (10-20cm).

A) Primera capa

En las Figuras III.2 y III.3 se pueden observar dos etapas claramente diferenciadas que vienen determinadas por las distintas condiciones climáticas y de riego. Así, la primera etapa tiene lugar durante los tres primeros meses, que corresponde a la época estival y durante la cual se regó cada semana, obteniéndose por tanto la mayor disipación del herbicida, con vidas medias de 53 días en la parcela de la finca I y de 23 días en la de la finca C. Estos datos son similares a los encontrados en otros trabajos que, para condiciones análogas, obtienen vidas medias entre 30 y 60 días. La segunda etapa viene determinada por una degradación lenta, ya que no se riegan las parcelas y las temperaturas son más bajas, obteniéndose así una concentración residual de atrazina del 20% y del 39% de la inicial en las fincas I y C, respectivamente, transcurridos alrededor de 9 meses después de la aplicación. Estos resultados son similares a los encontrados por Walker y Zindahl (1981) que determinaron un nivel residual de atrazina de alrededor del 20% después de la cosecha.

B) Segunda capa

En las Figuras III.2 y III.3 se representan las concentraciones de atrazina en la segunda capa. La máxima concentración de atrazina es mayor en la finca C, 17% de la concentración inicial, que en la finca I, 5%, lo que se produce por estar la primera parcela sometida a un riego mucho mayor, lo que facilita la lixiviación.

Fig III.2. Evolución de la concentración de la atrazina con el tiempo en la finca I.

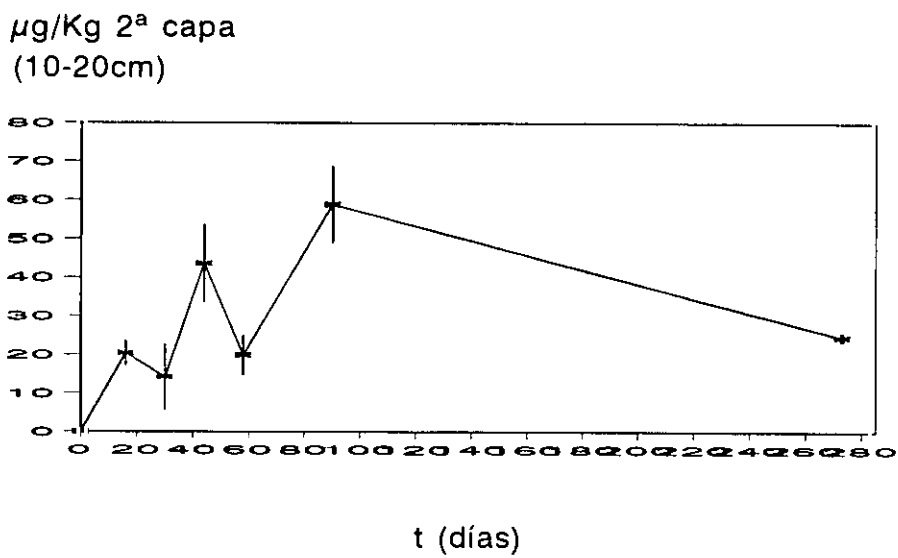
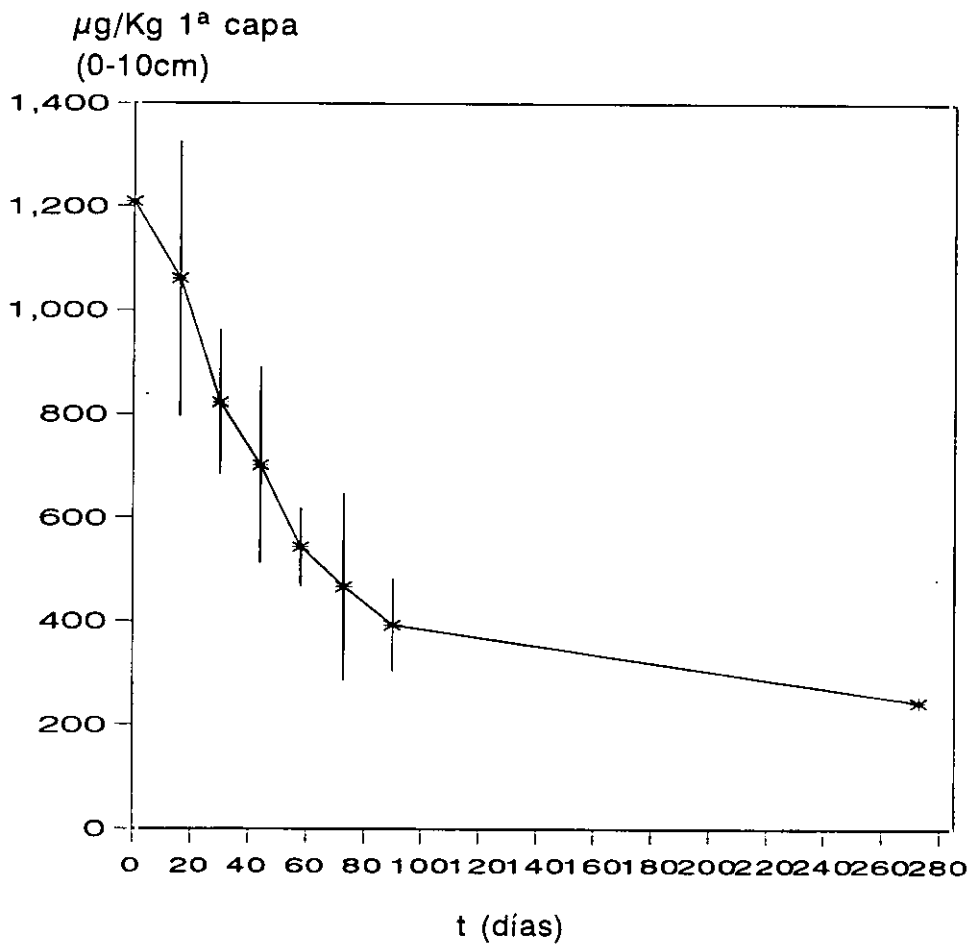
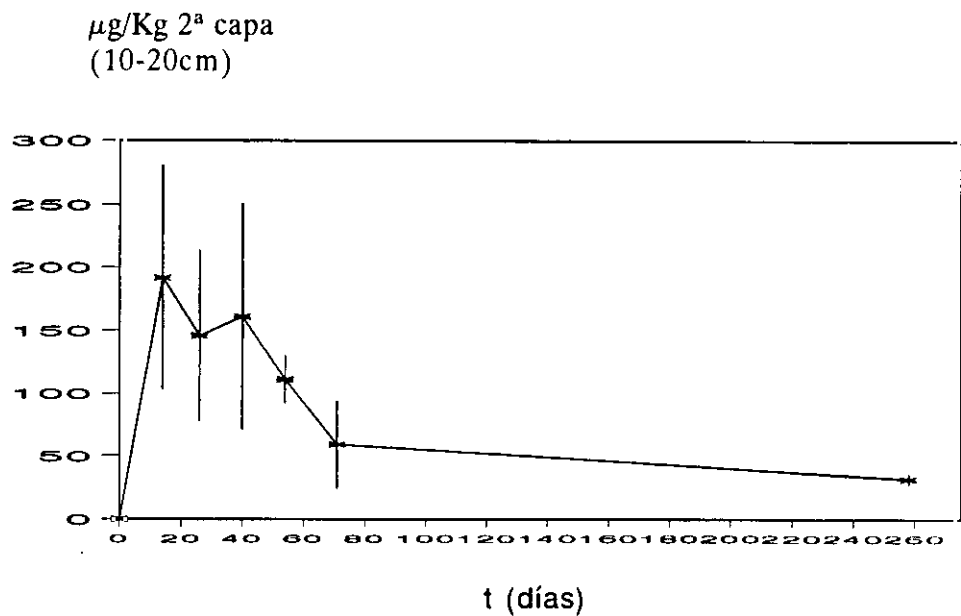
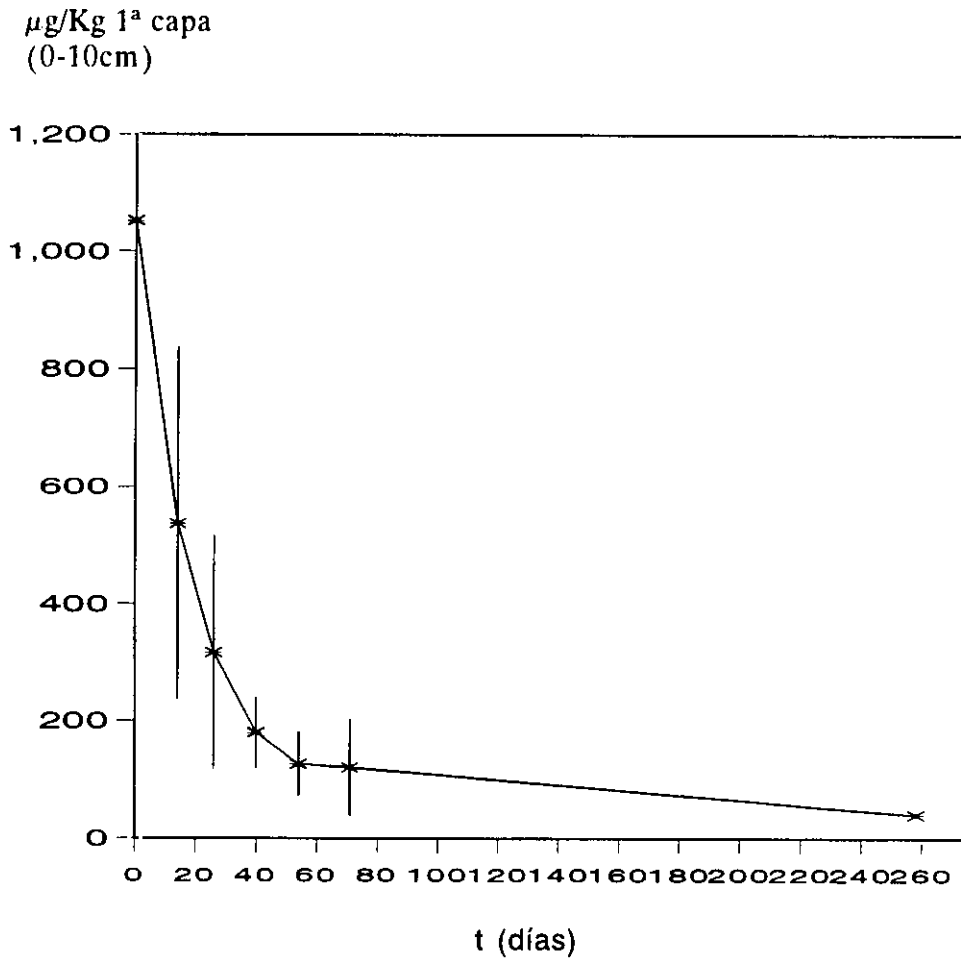


Fig III.3. Evolución de la concentración de la atrazina con el tiempo en la finca C.



3.2. Desetilatrazina (DEA)

La desetilatrazina, principal metabolito fitotóxico de la atrazina, se muestreó en las mismas fechas que dicho herbicida, representándose en las Figuras III.4. y III.5. la variación de su concentración con el tiempo en las parcelas de la finca I y C.

A) Primera capa

En las gráficas III.4 y III.5 se puede observar que la concentración de DEA aumenta, pasa por un máximo aproximadamente a los 15 días de la aplicación de atrazina y luego disminuye. La concentración máxima de DEA que se alcanza es del 8% y del 5% respecto a la concentración inicial de atrazina, en la finca I y en la finca C, respectivamente. El hecho de que los valores alcanzados en la finca I sean mayores que en la finca C está de acuerdo con los experimentos de degradación en laboratorio, que indicaban una mayor conversión de atrazina a DEA en este suelo por su mayor contenido en materia orgánica. Estos niveles de DEA son comparables a los obtenidos por otros autores (Bowman, 1990).

El nivel residual de DEA es del 3% y del 2% de las concentraciones iniciales de atrazina en las fincas I y C, respectivamente.

B) Segunda capa

Las Figuras III.4 y III.5 muestran las concentraciones de DEA en la segunda capa. Se puede observar en dichas gráficas que su concentración es mayor en la finca C que en la finca I, de acuerdo con el mayor riego aplicado. En ambas parcelas se obtiene la máxima concentración alrededor de 1 mes después de la aplicación, siendo prácticamente despreciable en la finca I, 0.75% de la concentración inicial de atrazina, y del 4.5% en la finca C.

Fig III.4. Evolución de la concentración de la desetilatrazina con el tiempo en la finca I.

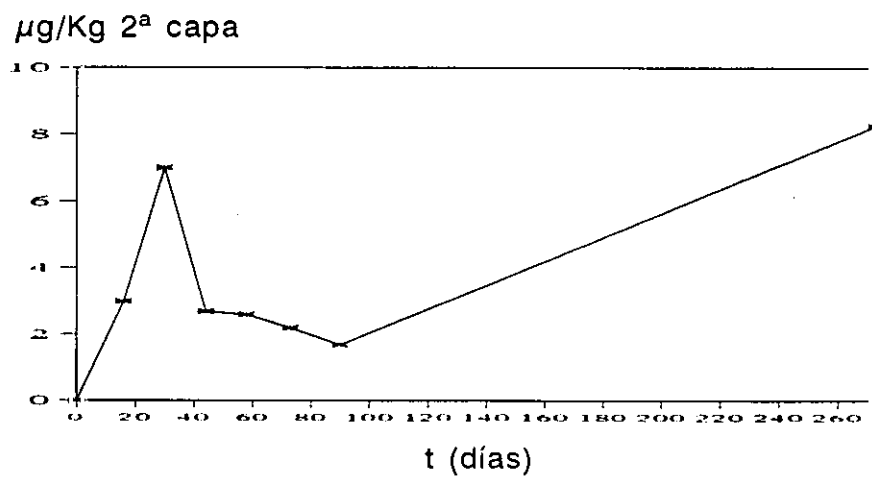
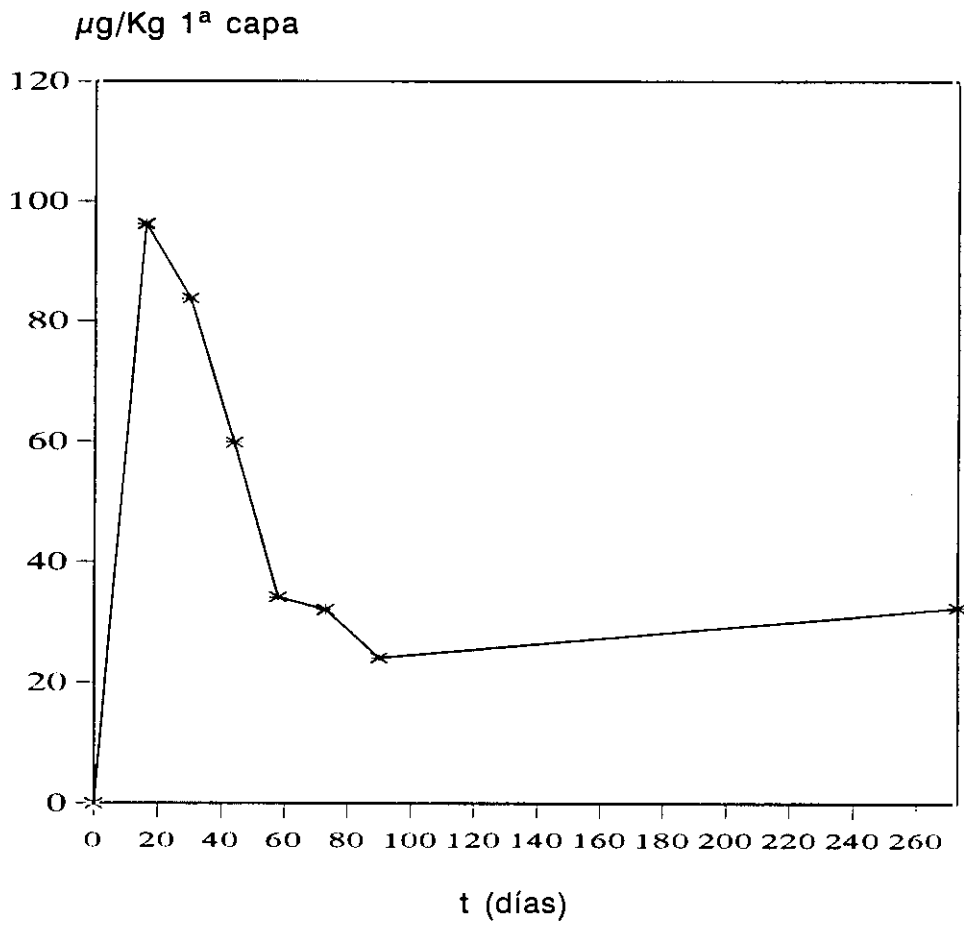
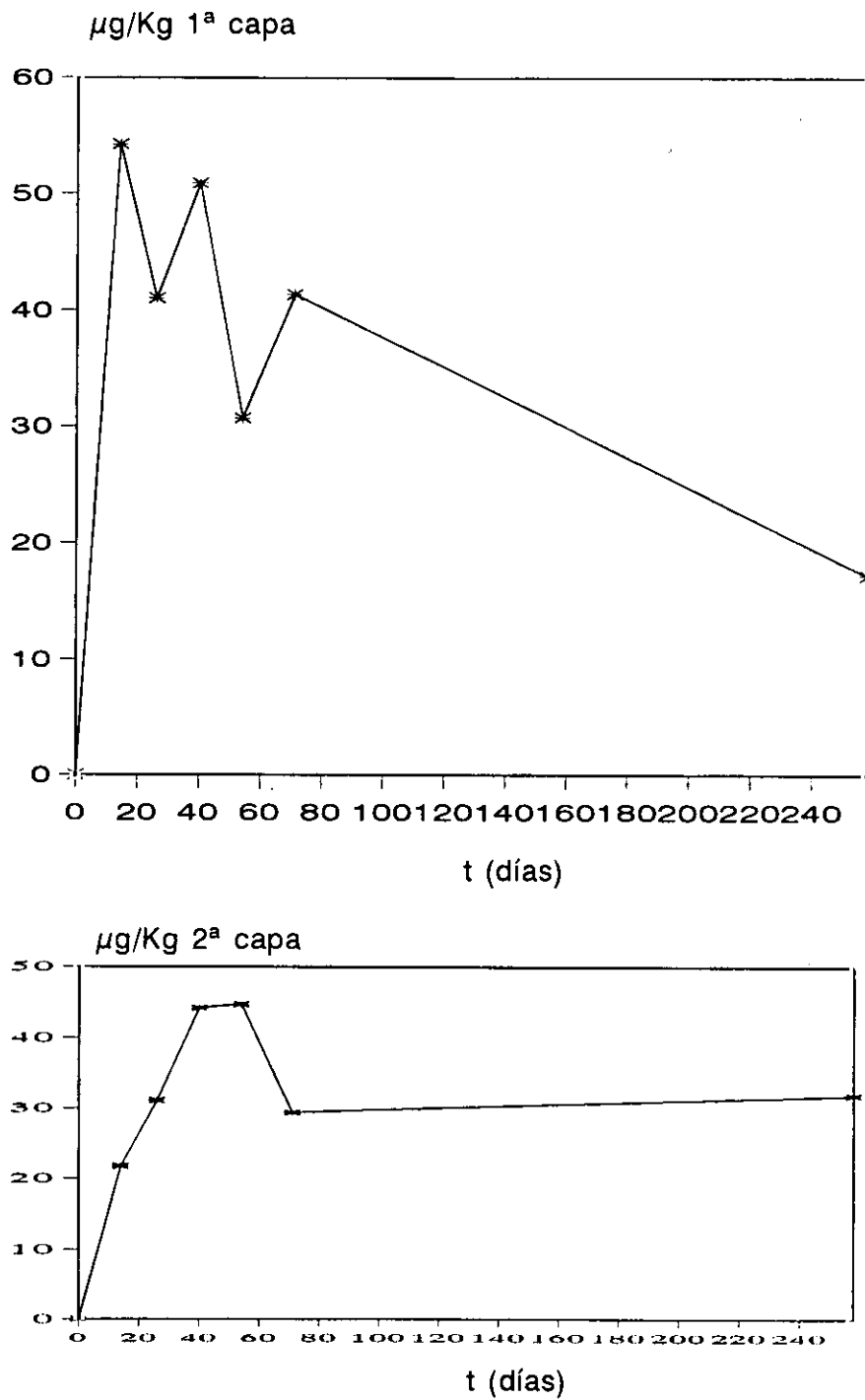


Fig III.5. Evolución de la concentración de la desetilatrazina con el tiempo en la finca C.



3.3. Metolacoloro

Los resultados obtenidos de la evolución de la concentración de metolacoloro en la primera (0-10cm) y segunda capa (10-20cm) con el tiempo se representan en las Figuras III.6 y III.7.

A) Primera capa

La disipación de metolacoloro durante los tres primeros meses permite obtener una vida media de 48 y 21 días en la finca I y C, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los indicados en otros trabajos que obtienen un intervalo para la vida media en campo de este compuesto entre 24 y 108 días (Burgard et al, 1993).

La concentración residual de metolacoloro transcurridos nueve meses desde la fecha de la aplicación del herbicida es del 19% y del 7% de las concentraciones iniciales de este compuesto en las fincas I y C, respectivamente. Estos resultados son comparables a los obtenidos en condiciones similares por Walker y Zindhal, 1981, que encontraron alrededor del 14% de la dosis inicial de metolacoloro al final del cultivo.

B) Segunda capa

Las Figuras III.6 y III.7 muestran, al igual que en los estudios anteriores, una mayor lixiviación del metolacoloro en la parcela de la finca C que en la finca I. Las máximas concentraciones de este herbicida en la segunda capa fueron del 3.5% y del 31% respecto a la dosis iniciales en la finca I y en la finca C, respectivamente.

Fig III.6. Evolución de la concentración del metolacloro con el tiempo en la finca I.

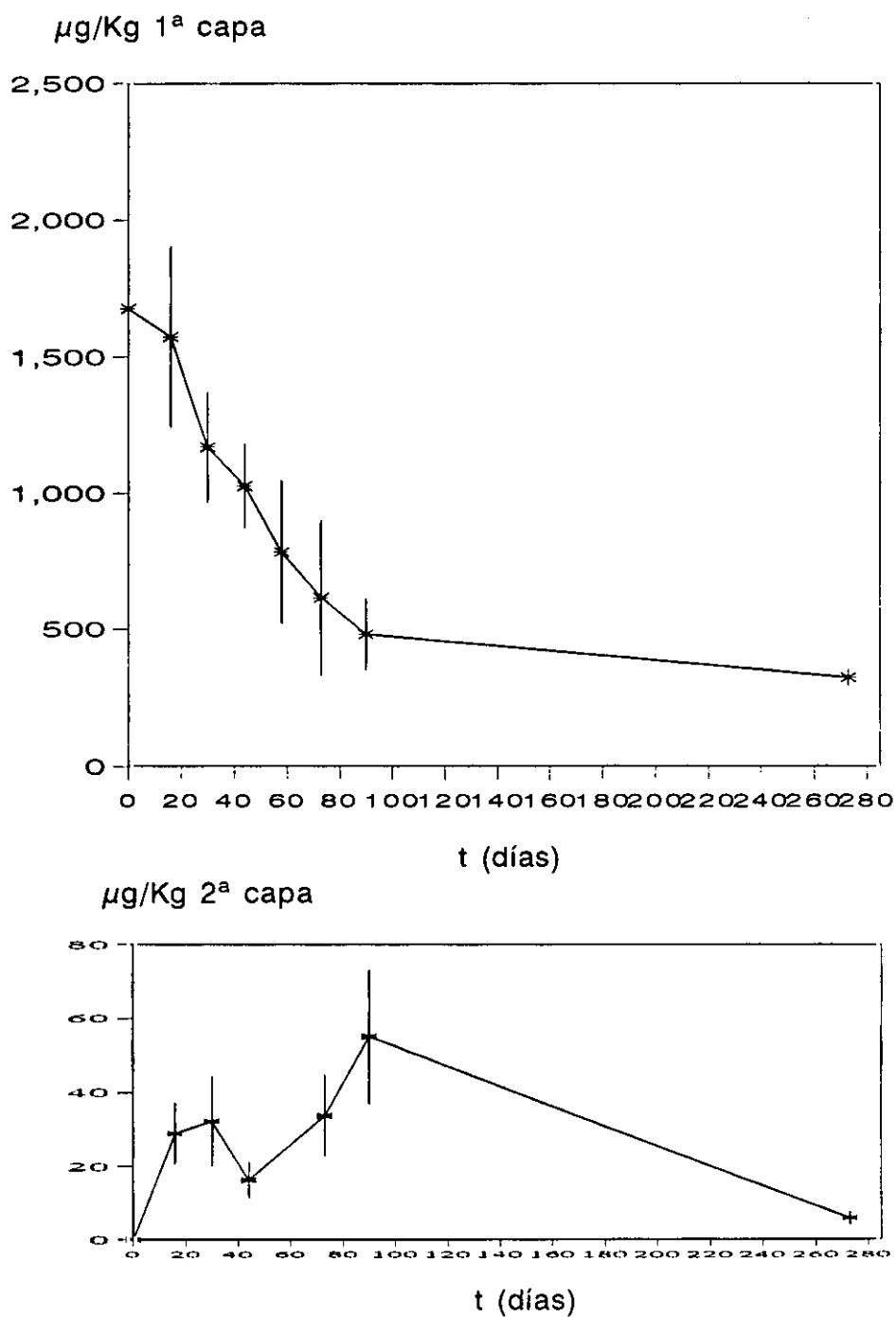
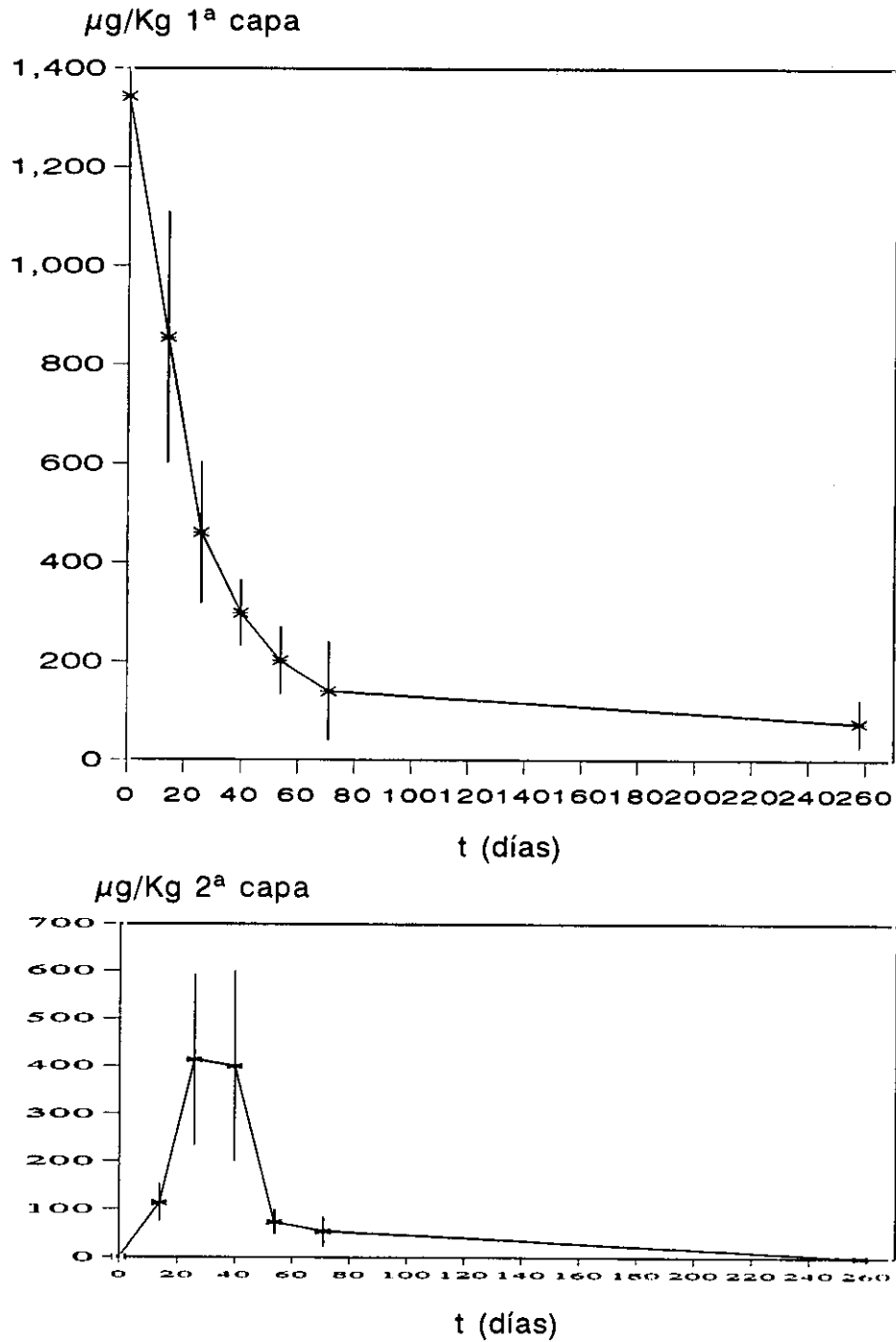


Fig III.7. Evolución de la concentración del metolaclopro con el tiempo en la finca C.



3.4. Alacloro

Las Figuras III.8, III.9, III.10, III.11 y III.12 representan la disminución de la concentración del alacloro con el tiempo en estas fincas.

A) Primera capa

La persistencia del alacloro es baja en todos los casos, obteniéndose vidas medias de este compuesto de 22, 16, 25, 30 y 25 días en las fincas I, C, A1, A2 y G,. Estos valores son similares a los indicados en la bibliografía, que oscilan entre 7-30 días, (Petersen et al, 1988; Bowman, 1990; Walker et al, 1992).

B) Segunda capa

La máxima concentración de alacloro en la segunda capa es del 3% y del 5% de la concentración inicial de este compuesto, en las fincas I y C respectivamente, lo que supone que la lixiviación no contribuye significativamente a la disipación del alacloro (Beestman y Deming, 1974).

Fig III.8. Evolución de la concentración del alacloro con el tiempo en la finca I.

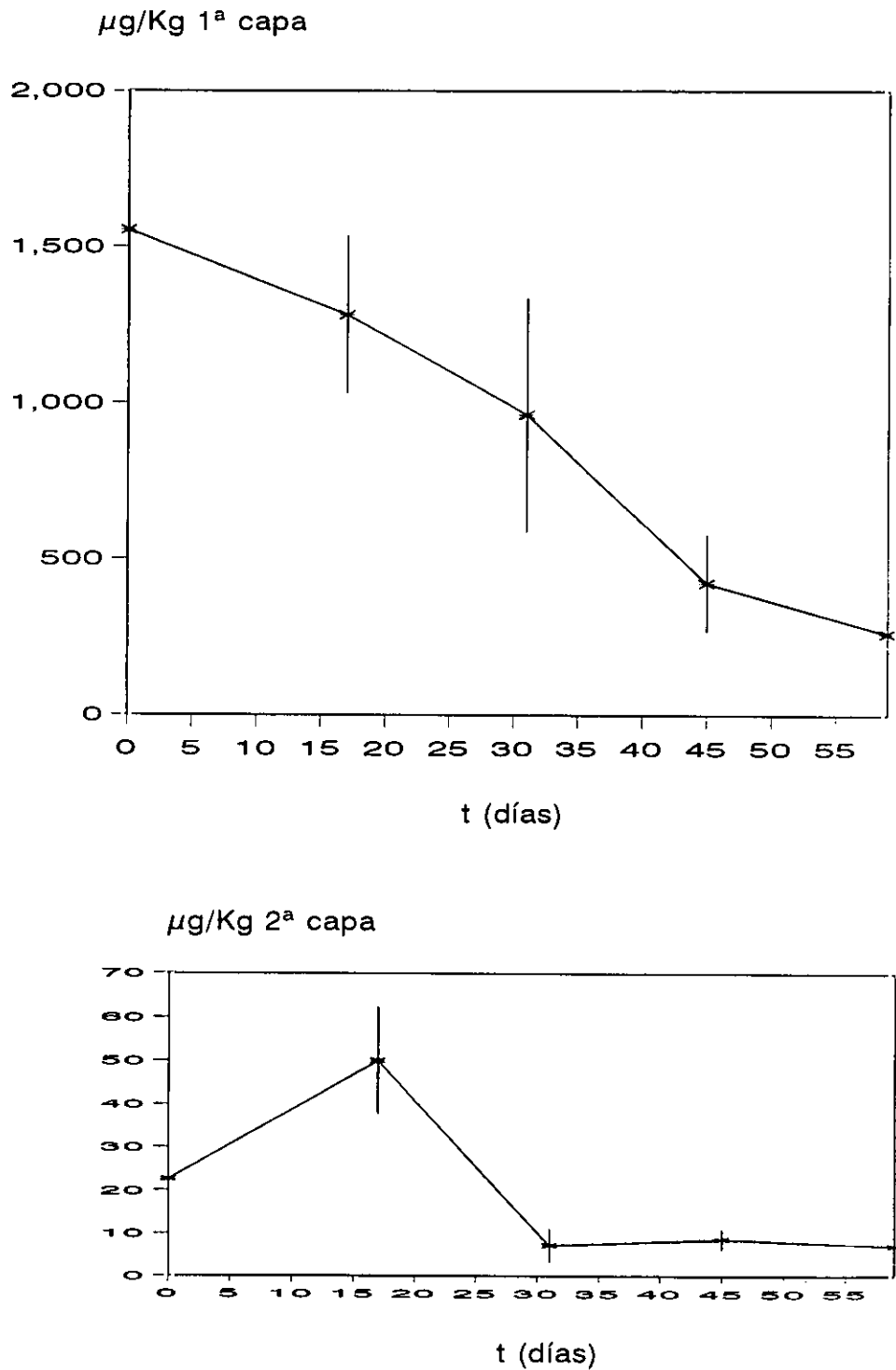


Fig III.9. Evolución de la concentración del alacloro con el tiempo en la finca C.

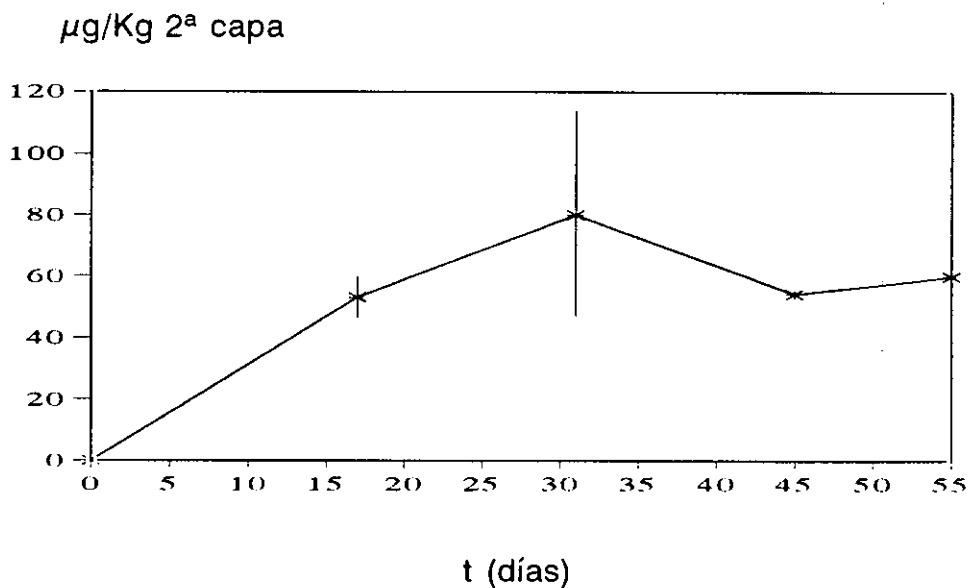
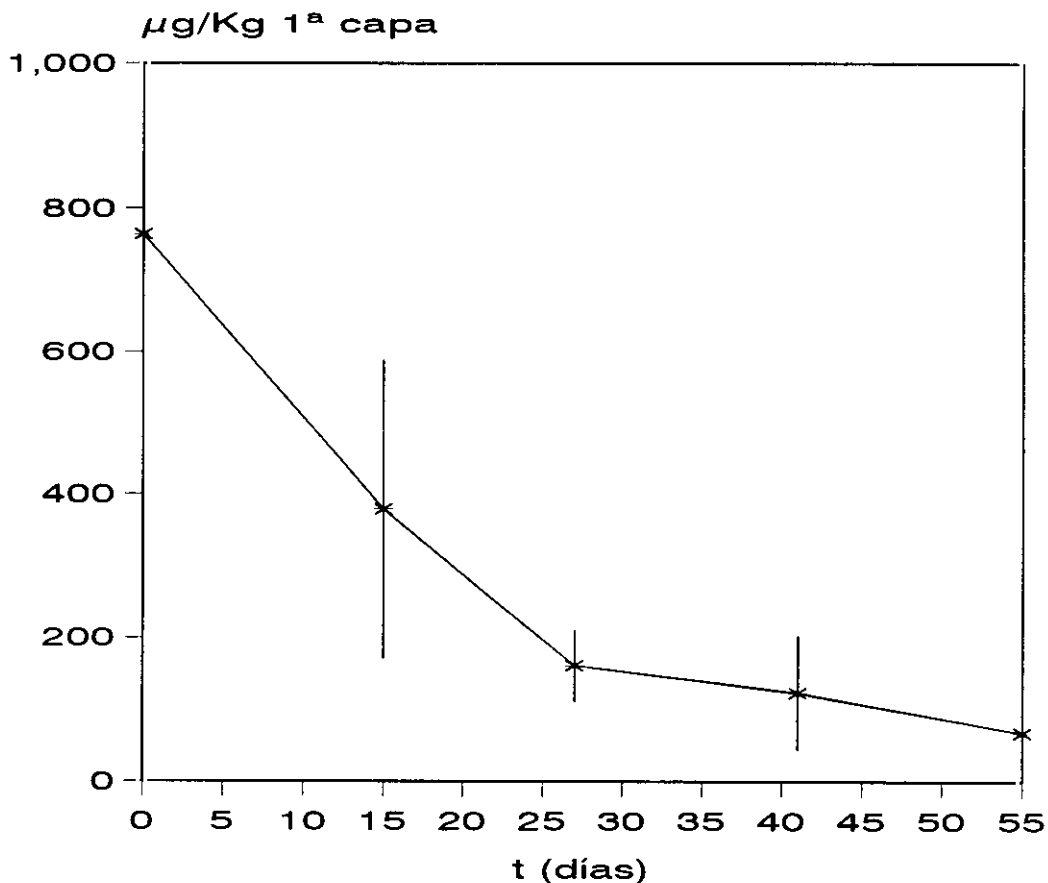


Fig III.10. Evolución de la concentración del alacloro con el tiempo en la finca A1.

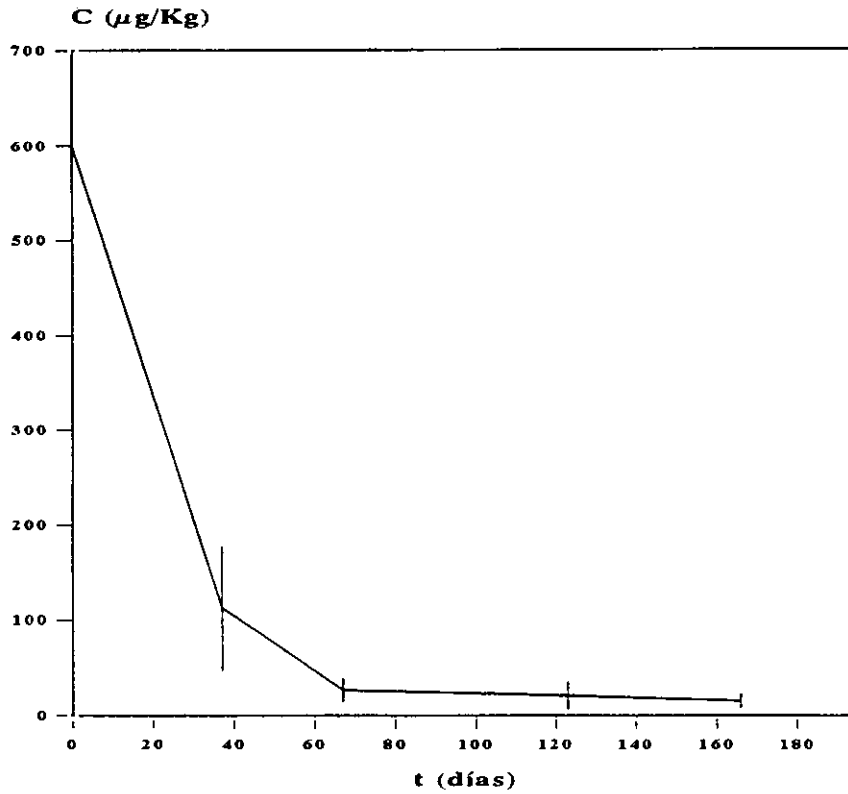


Fig III.11. Evolución de la concentración del alacloro con el tiempo en la finca A2.

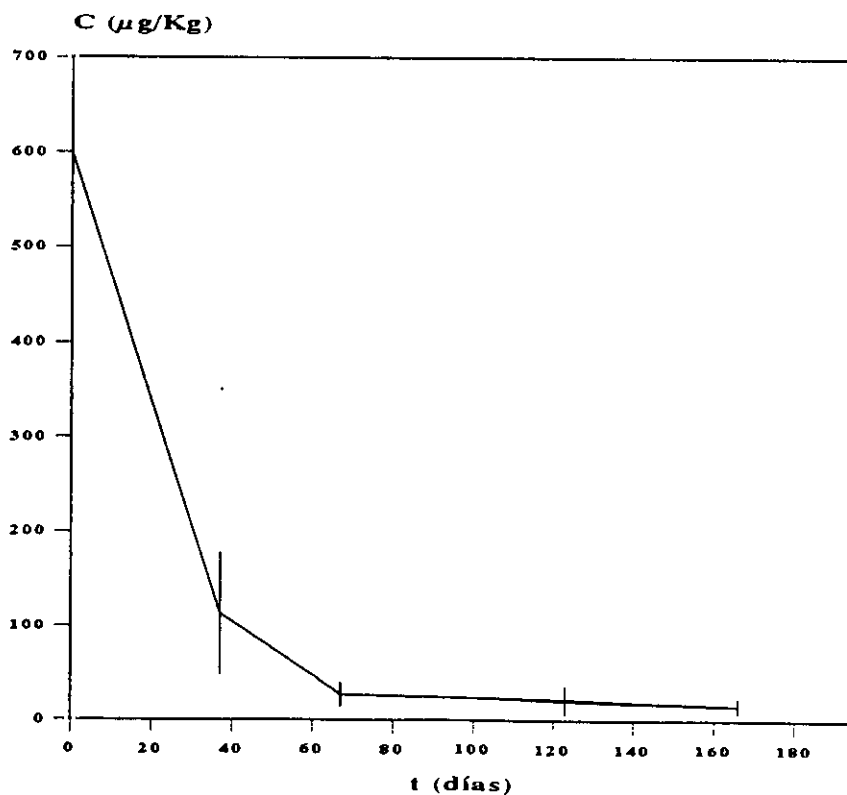
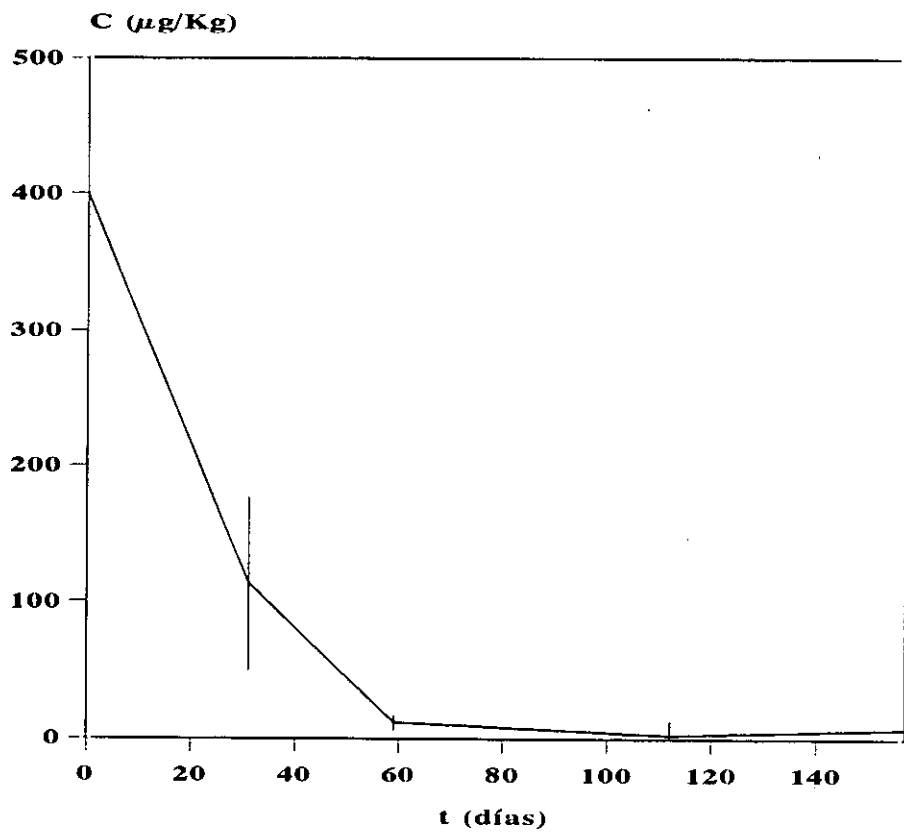


Fig III.12. Evolución de la concentración del alacloro con el tiempo en la finca G.



3.5. Pendimetalina

A) Primera capa

Las figuras III.13 14 y 15 representan la disminución de la concentración de pendimetalina con el tiempo en estas tres fincas. Las vidas medias obtenidas fueron de 160, 187 y 107 días, en las fincas I, C y B respectivamente, resultados comparables a los obtenidos en otros trabajos en los que la pendimetalina se incorpora en el suelo y presenta una vida media, tras 4 meses de estudio, de alrededor de 100 días (Walker y Bond, 1977). La parcela de la finca C, que es la sometida a mayor riego durante los tres primeros meses, presenta en este período de tiempo una vida media de 57 días, que es comparable al obtenido por Wauchope (1990) para condiciones similares (60 días).

La alta concentración de pendimetalina que permanece en el suelo 4 meses después de su aplicación en todas las parcelas, 50% de la dosis aplicada, puede ser explicada por el incremento en la adsorción de este compuesto con el tiempo, como ha sido expuesto en trabajos previos que obtuvieron resultados análogos (Berayon y Mercado, 1983).

B) Segunda capa

La máxima concentración de pendimetalina en la segunda capa del suelo fue del 1% y del 5% de la concentración inicial de este herbicida en las parcelas de las fincas I y C respectivamente, lo que demuestra la poca lixiviación que tiene este compuesto debido a su alta adsorción en el suelo (Zheng et al, 1993).

Fig III.13. Evolución de la concentración de la pendimetalina con el tiempo en la finca I.

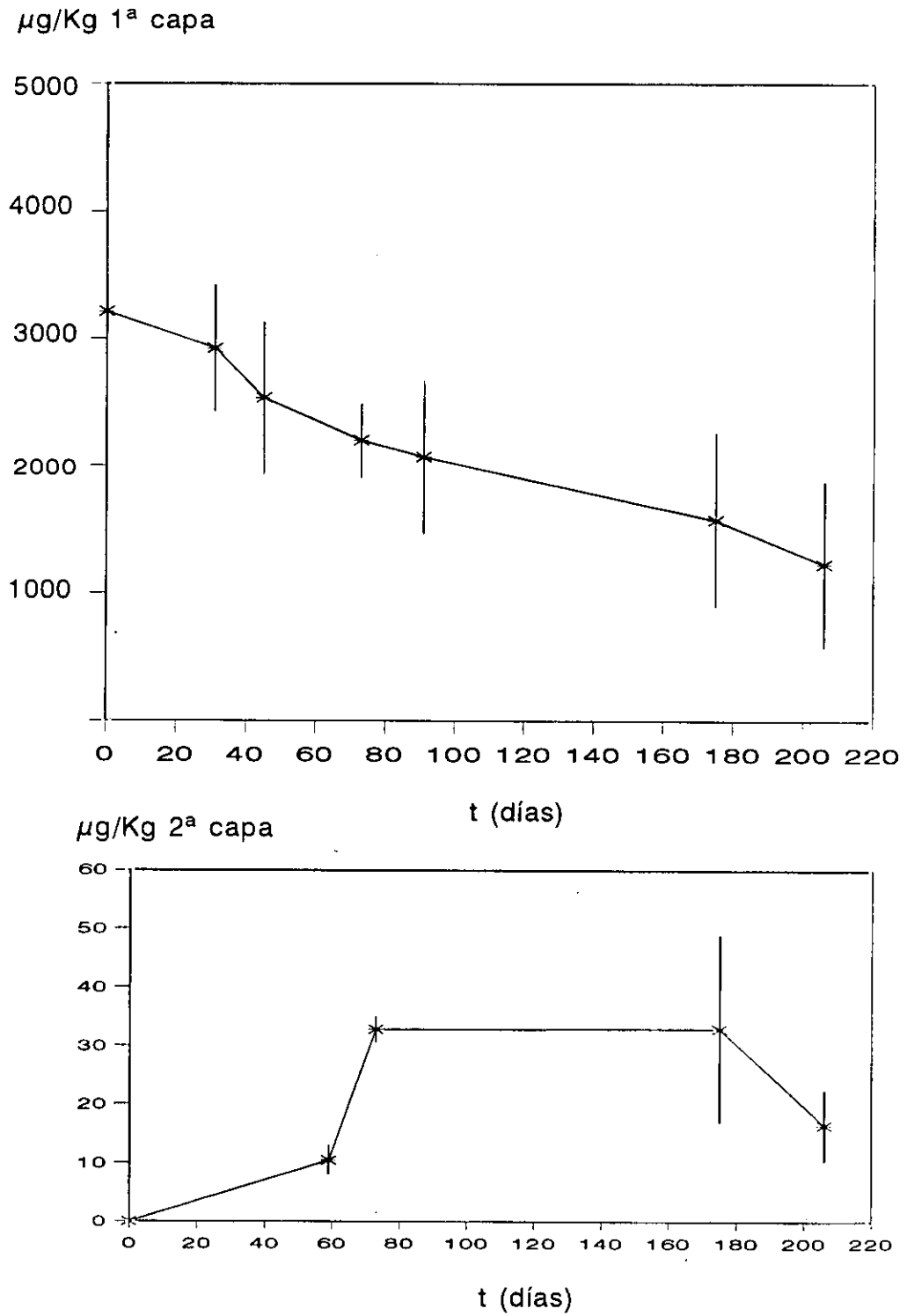


Fig III.14. Evolución de la concentración de la pendimetalina con el tiempo en la finca C.

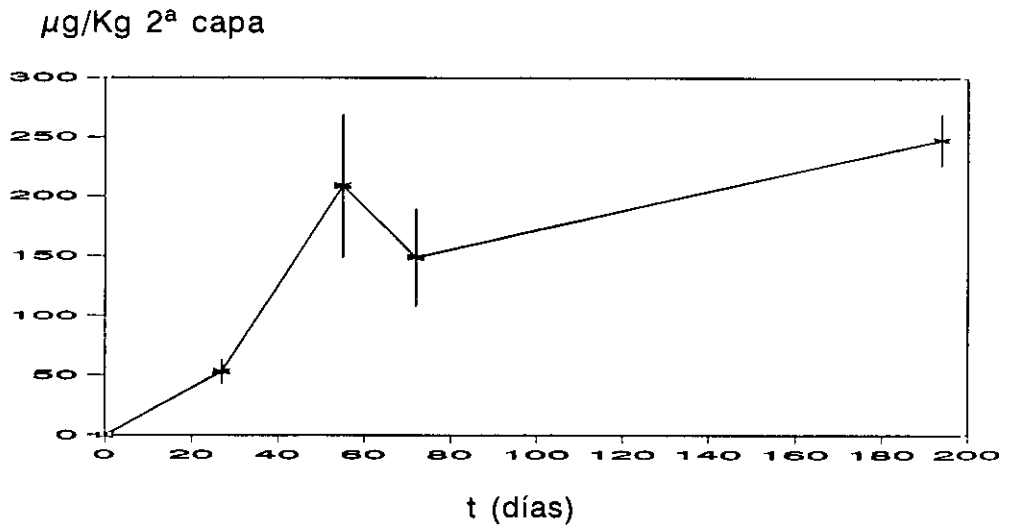
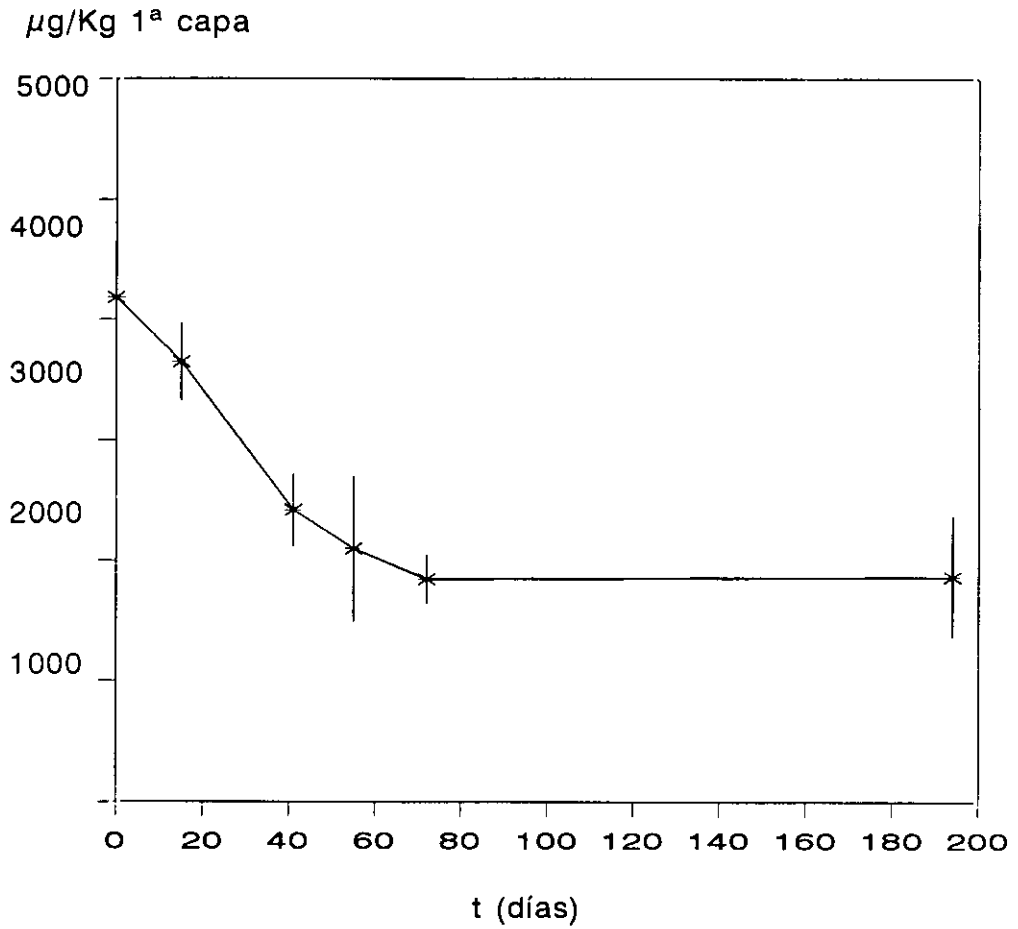
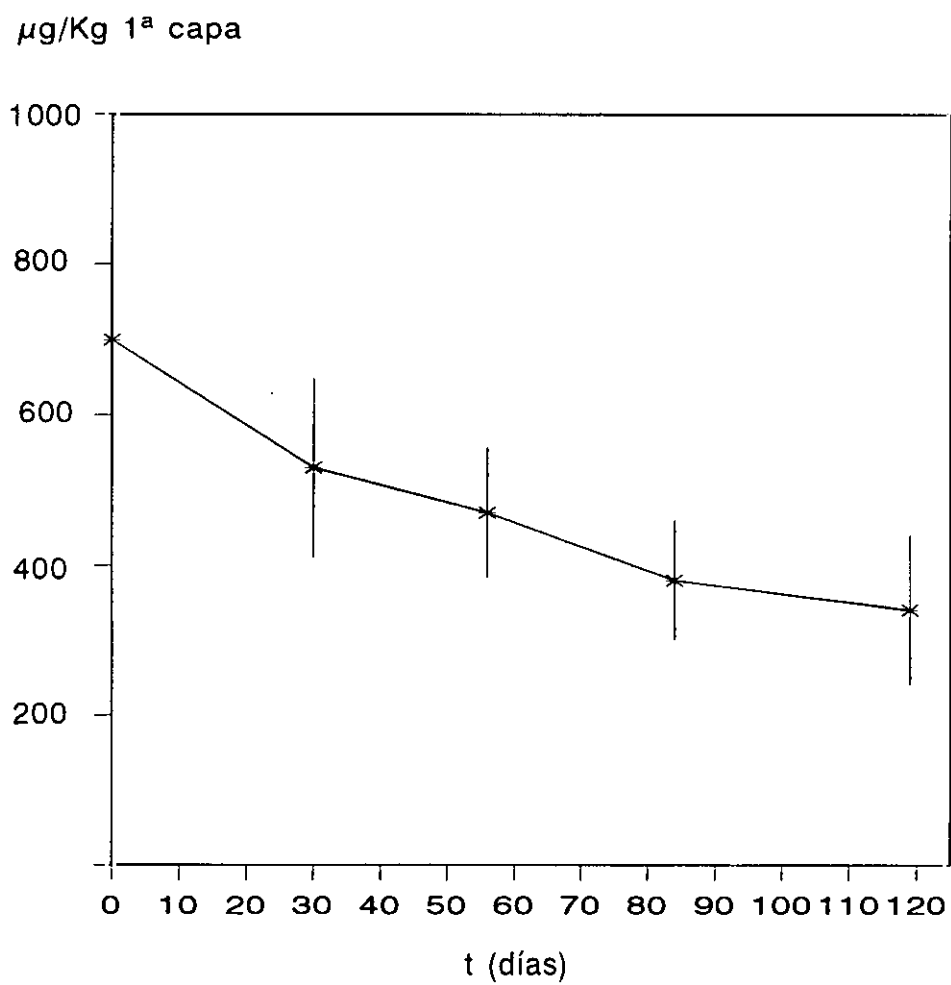


Fig III.15. Evolución de la concentración de la pendimetalina con el tiempo en la finca B.



3.6. Etalfluralina

La persistencia de la etalfluralina fue baja en ambas parcelas, obteniéndose vidas medias de 17 y 13 días, que son más bajos que los encontrados por otros autores, ya que oscilan entre 25 y 60 días (Wauchope et al, 1992; Pesticide Manual, 1994). Esto puede explicarse debido a que la incorporación del herbicida fue superficial y se debieron producir pérdidas importantes por volatilización y fotólisis, ya que la degradación de este compuesto no es tan rápida y, debido a su alta adsorción en el suelo y a su baja solubilidad en agua, no tiene tendencia a lixiviarse.

La concentración de etalfluralina en la segunda capa fue inapreciable durante el tiempo de ensayo, lo que está de acuerdo con lo expuesto anteriormente sobre la lixiviación de este herbicida.

En las Figuras II.16 y II.17 se observa la rápida disipación de la etalfluralina en las fincas I y C, respectivamente.

Fig III.16. Evolución de la concentración de la etalfluralina con el tiempo en la finca I.

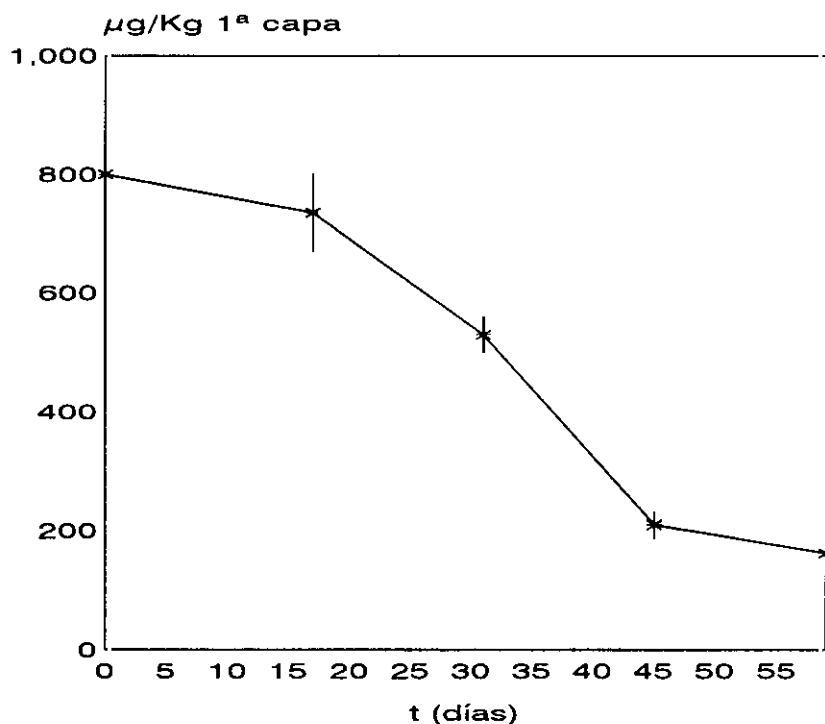
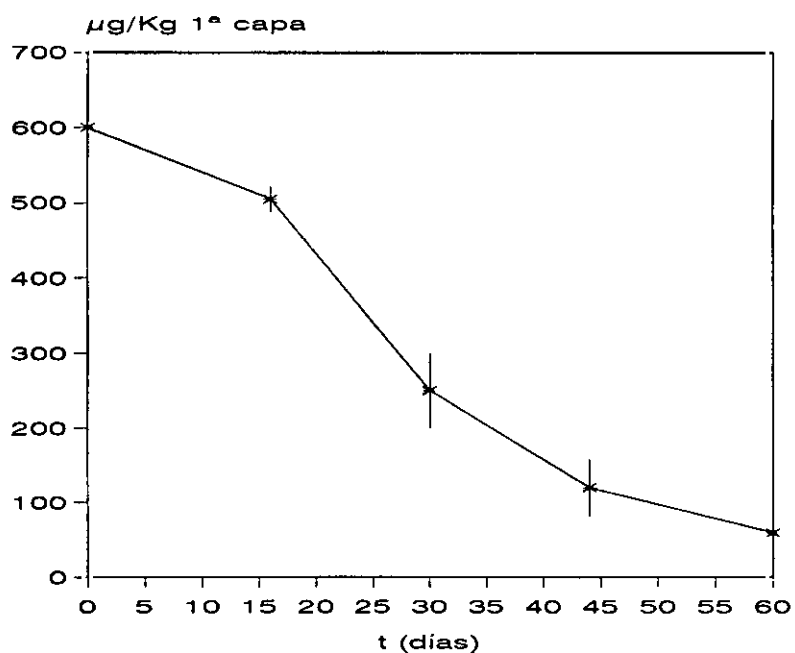


Fig III.17. Evolución de la concentración de la etalfluralina con el tiempo en la finca C.



3.7. Comparación entre herbicidas

La pendimetalina es el compuesto que presenta una vida media en campo más alta, seguida de la atrazina y del metolacloro, los cuales presentan valores muy similares. El alacloro y la etalfluralina tienen vidas medias muy bajas. Así, según las vidas medias obtenidas, de menor a mayor se puede establecer la siguiente clasificación:

$$t_{1/2} \text{ Pendimet.} > t_{1/2} \text{ atrazina} > = t_{1/2} \text{ metolacloro} > t_{1/2} \text{ alacloro} > t_{1/2} \text{ etalfluralina}$$

La movilidad de la atrazina y del metolcloro es también bastante similar. El alacloro presenta una movilidad pequeña y las dinitroanilinas, pendimetalina y etalfluralina, tienen una movilidad prácticamente nula. Así el estudio de la movilidad de estos compuestos permite establecer la siguiente clasificación de mayor a menor movilidad:

$$\text{Metolacloro} > \text{atrazina} > \text{alacloro} > \text{pendimetalina} > \text{etalfluralina}$$

**CAPITULO IV. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO
MEDIOAMBIENTAL DE LOS HERBICIDAS.**

1. ANTECEDENTES

Se han desarrollado muchos modelos de diferente grado de complejidad para simular la predicción del comportamiento en el medio ambiente de los distintos plaguicidas (Walker, 1974; Jury et al, 1983; Nicholls et al, 1982; Wagenet and Huston, 1987). Los programas seleccionados para realizar la simulación de estos herbicidas han sido el modelo de Walker, ya que es muy sencillo en su aplicación, y el modelo Leachm, más complejo pero que tiene en cuenta todos los factores que intervienen en la disipación de un herbicida del suelo, considerando en este modelo las dos variaciones que presenta Leachp y Leacha.

2. Modelo de Walker

Walker propuso un modelo sencillo para predecir la persistencia de un plaguicida en la capa superficial del suelo (0-10cm) considerando solamente la degradación química y/o biológica de este en el suelo, sin tener en cuenta otros procesos como la lixiviación, volatilización o fotolisis (Walker, 1974). Posteriormente este modelo fue mejorado por Walker y Barnes (1981).

Este modelo ya ha sido aplicado para la predicción, en distintos lugares, de la persistencia de diversos herbicidas (Walker 1976a, 1976b, 1976c y 1976d; Smith, 1977; Walker y Bond, 1978; Walker, 1979; Walker, 1983; Walker, 1987; Nicholls et al, 1982) comprobándose que puede, con suficiente fiabilidad como para permitir su uso práctico, simular la persistencia de la atrazina y el metolacloro (Walker, 1978; Walker y Zindhal, 1981; Obrador et al, 1993) mientras que en otros casos, como en el alacloro no se han obtenido resultados satisfactorios (Walker, 1992).

2.1. Funcionamiento del modelo

El modelo se basa en aplicar la cinética de primer orden para analizar la degradación del plaguicida, calculando así la disminución de su concentración con el tiempo y considerando el efecto de la temperatura y la humedad del suelo de cada día sobre la velocidad de degradación.

2.1.1. Cálculo de la temperatura del suelo

El modelo determina la temperatura media utilizando la temperatura máxima (Tmax) y la temperatura mínima (Tmin) del aire en ese día mediante la siguiente ecuación (Walker, 1974):

$$T_m = 1,70 + (T_{max} + T_{min})/2 + 0,466 (T_{max} - T_{min})/2$$

Para determinar la influencia de la profundidad en la temperatura del suelo, Walker y Barnes proponen la siguiente ecuación para determinar la temperatura del suelo (ST):

$$ST = T_m + (T_{max} - T_{min})/2 \cdot e^{(-10/ADD)}$$

siendo ADD la profundidad a estudiar.

2.1.2. Contenido de humedad

El programa realiza un balance entre entradas (lluvia y riego) y salidas (evaporación) de agua. La versión nueva del programa (Walker y Barnes) considera el día dividido en dos partes, de manera que las entradas de agua se producen en la primera parte del día y las salidas de agua en la segunda parte, con el objetivo de que

el agua pueda mojar el suelo antes de evaporarse y así aproximarse más a la realidad.

En la entrada de agua se suma la cantidad total de agua producida por la lluvia y por el riego hasta alcanzar la capacidad de campo del suelo a -5KPa, de forma que todo lo que pase de esta cantidad no es considerado por el programa.

La salida de agua se produce por evaporación, que se calcula multiplicando el valor de la evaporación desde una superficie de agua abierta, E_o , determinada mediante la ecuación de Linacre, por un factor que depende del contenido de humedad del suelo y que varía entre 0 y 1. El cálculo de E_o mediante la ecuación de Linacre se realiza mediante las siguientes fórmulas:

$$E_o = \frac{700 T_m / (100-A) + 15 (T-T_d)}{80 - T}$$

$$T_m = T + 0,006 \cdot h$$

$$T-T_d = 0,0023 h + 0,37 T + 0,53 R + 0,35 R_{am} - 10,9^{\circ}\text{C}$$

siendo A la latitud ($^{\circ}$), h la altitud (m) y T_d el punto de rocío.

La ecuación incluida por Walker y Barnes en el modelo para calcular el valor real de la evaporación, E_m , es:

$$E_m = 0,51 + (0,59 \cdot E_o)$$

Esta ecuación fue determinada por Walker para las condiciones climáticas de Inglaterra, por lo que fue modificada (Obrador et al, 1993) para las condiciones españolas. Para ello se ajustaron linealmente datos de evaporación medidos en un

observatorio durante 128 días y los datos que se obtenían con la ecuación de Linacre, obteniendo la siguiente ecuación:

$$E_m = 1,04 + 0,41 \cdot E_o$$

2.1.3. Degradación del herbicida

Conociendo la temperatura y humedad del suelo en ese día, el modelo aplica las ecuaciones de cinética de primer orden y las ecuaciones de influencia de la temperatura y la humedad en la degradación mediante las ecuaciones de Arrhenius y Walker, explicadas en el capítulo II, para hallar la cantidad de herbicida que permanece en el suelo en estas condiciones:

$$t_{1/2} = A \cdot M^{-B} \cdot \exp(2.303 \cdot E_a / (4.575 \cdot T) \cdot (T - ST) / ST)$$

$$D = (0.693 \cdot C / t_{1/2})$$

$$C = C - D$$

Así el modelo parte del día de la aplicación del herbicida, día cero, del 100% de concentración de compuesto y, siguiendo el procedimiento descrito, calcula la cantidad de herbicida que permanece en el suelo para cada día de simulación (C), sustrayéndole a la cantidad del día anterior la desaparecida en ese día (D).

2.2. Archivo de entrada

* Fichero de datos: el modelo necesita un fichero en el que se incluyen la temperatura máxima, la mínima y el aporte global de agua para cada día. Los datos meteorológicos se obtienen del observatorio más cercano. También requiere el número de días incluidos en este fichero para poder calcular la temperatura y humedad del suelo cada día.

- * El programa requiere la altitud y latitud de la zona para resolver la ecuación de Linacre, así como la densidad del suelo y la capacidad de campo para determinar la humedad del suelo.
- * A continuación, y para determinar la degradación, necesita la energía de activación (cal/mol) y las constantes A y B de la ecuación de walker.

2.3. Archivo de salida

El archivo de salida proporciona para cada día de simulación la concentración de herbicida que queda en el suelo en tanto por ciento, la humedad del suelo, la temperatura del suelo y la vida media en esas condiciones.

3. MODELO LEACHM

El modelo pertenece a los llamados modelos de transporte y se clasifica como mecanicista, determinista y de solución analítica (clasificación recogida en la introducción de la presente memoria). El modelo consta de cinco versiones, para simular el comportamiento del nitrógeno, de iones orgánicos, de pesticidas y de agua, así como el crecimiento de poblaciones microbianas. La versión LEACHP que simula el comportamiento de los pesticidas aplicados al suelo es la que se aplica en la simulación.

Este modelo ha sido aplicado satisfactoriamente para la simulación de determinados plaguicidas (Wagenet y Huston, 1986; Wagenet et al, 1989; Comfort et al, 1992; Pennell et al, 1990, Smith et al, 1991; Del Re et al, 1991).

3.1. Modelo Leachp

3.1.1. Funcionamiento del modelo

El modelo está organizado de forma modular. El programa principal inicializa variables, llama a las subrutinas y realiza balances de masa. Las subrutinas calculan la evapotranspiración, el flujo de agua, el movimiento del soluto, la desaparición del plaguicida (degradación, transformación, volatilización) y la absorción de éste por las plantas.

A) Simulación del perfil de agua

El movimiento del agua se describe mediante la ecuación de Richard que es una ecuación derivada de la Ley de Darcy para el movimiento vertical y en régimen variable del agua en medios porosos.

El cambio instantáneo en el contenido de humedad en cada capa infinitesimal de suelo se describe como el producto de la conductividad hidráulica por el gradiente hidráulico, menos un término (U) que engloba las pérdidas de agua principalmente por evaporación y absorción por las plantas:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} [K(\theta) \frac{\partial H}{\partial z}] - U(z, t)$$

$$H = h + z$$

siendo θ el contenido volumétrico de agua ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$), H el potencial hidráulico (mm), h el potencial matricial (m), K la conductividad hidráulica (mm/d), t el tiempo (d), z la profundidad (mm).

Para resolver esta ecuación se necesita la relación entre K, h y θ , que se determina en el modelo mediante la ecuación de Campbell (1974):

$$h = a (\theta/\theta_s)^{-b}$$

siendo θ_s el contenido volumétrico de agua a saturación, y a y b constantes que se determinan en la subrutina `retfit.exe` de este programa.

B) Movimiento de solutos (plaguicida):

El movimiento de solutos se describe mediante la ecuación de convección-dispersión, en la que el movimiento de solutos o cambio de concentración en cada capa se considera debido a dos procesos:

* Convección o flujo de masa, en la que el pesticida es arrastrado en disolución por el flujo de agua

* Fenómenos de difusión y dispersión que actúan aun cuando no existe movimiento de agua.

Así, la ecuación general de transporte de soluto es:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} (\theta + \rho K_d + \epsilon K_H^*) = \frac{\partial}{\partial z} [\theta D(\theta, q) \frac{\partial C_L}{\partial z} - q C_L] \pm \phi$$

siendo C_L la concentración de soluto en la fase líquida (mg/dm^3), θ es el contenido volumétrico de agua, ρ es la densidad, K_d es el coeficiente de distribución de soluto en el suelo ($\text{dm}^3/\text{Kg}^{-1}$), E es la diferencia entre el contenido volumétrico de agua del suelo a saturación (θ_s) y el contenido volumétrico de agua en un momento determinado (θ), K_H^* es la constante de Henry en condiciones de saturación, $D(\theta, q)$ es el coeficiente de difusión aparente ($\text{mm}^2 \text{d}^{-1}$), q es el flujo de agua y ϕ incluye términos que consideran la aparición o desaparición de soluto.

C) Degradación y transformación del plaguicida

El modelo Leachp considera que la desaparición del compuesto puede ser por vía química (degradación) para lo que necesita una constante de degradación y considera que esta no varía ni con la temperatura ni con la humedad y una vía biológica (transformación) para lo que requiere una constante de transformación del plaguicida a una temperatura y humedad determinadas para que se produzca esta transformación.

Esta subrutina ha sido modificada incluyendo las ecuaciones de degradación propuestas por Walker con el objetivo de considerar la influencia de la temperatura y la humedad en la desaparición del plaguicida, ya que los experimentos de laboratorio determinan el efecto de estas variables sobre una constante global que es la suma de

la degradación y la transformación.

La modificación del modelo se realizó siguiendo los pasos descritos por Boesten y Van der Linden (1991) en la subrutina ratep.exe. Así, la influencia de la temperatura y del contenido de humedad en la velocidad de degradación es:

$$K = f_t \cdot f_\theta \cdot K_{ref}$$

donde K es la constante de degradación a una determinada temperatura y humedad, f_t es un factor para considerar la influencia de la temperatura, f_θ es otro factor que se incluye para tener en cuenta la influencia de la humedad y K_{ref} es la constante de degradación en unas determinadas condiciones que es un dato que necesita el programa. Para determinar el valor de estos dos factores se utilizan las ecuaciones propuestas por Arrhenius y Walker, respectivamente, obteniéndose las siguientes expresiones:

$$f_t = e^{Ea/R \cdot T \cdot Tref \cdot (T \cdot Tref)}$$

$$f_\theta = \min[1 \cdot (\theta/\theta_{ref})^B]$$

siendo Ea la energía de activación, R la constante universal de los gases y B la constante de la ecuación de Walker para determinar el efecto del contenido de humedad sobre la degradación.

3.1.2. Archivo de entrada

El programa requiere numeroso datos de entrada, de forma que algunos de ellos se calculan experimentalmente y otros se pueden deducir a partir de determinadas ecuaciones. Además el programa aconseja el valor que se puede tomar por defecto en

el caso de no poderse determinar por los procedimientos anteriores.

* Datos de la simulación:

- Día de comienzo y final de la simulación.
- Fechas de días específicos o intervalos a los cuales se quieren obtener las simulaciones.

* Propiedades del suelo y condiciones iniciales:

- Contenido inicial de agua.
- Constantes hidrológicas.
- Propiedades físicas del suelo.
- Profundidad de cada capa que se quiere simular.

* Datos referentes al plaguicida:

- Propiedades químicas (presión de vapor, solubilidad, etc).
- Coeficientes de difusión en agua y en aire.
- Cantidad aplicada al inicio de la simulación.
- Cantidades aplicadas posteriormente (si las hubiera).
- Constantes de degradación del plaguicida.

* Cultivo (si está o no presente):

- Fechas de inicio, madurez y recogida.
- Crecimiento del cultivo.

* Condiciones en la superficie del suelo:

- Riego y lluvia, cantidades y velocidad de aplicación.
- temperaturas medias y amplitudes.
- Evaporación.

3.1.3. Archivo de salida

El fichero de salida (nombre.out) muestra los siguientes resultados para cada día de simulación requerido:

- Balance global de agua y de soluto (plaguicida), especificando las vías de entrada (lluvia, riego y adicción de plaguicida) y de salida de ambos (drenaje, volatilización, etc).
- A cada profundidad seleccionada proporciona el valor de la humedad (Ú) y temperatura del suelo, así como la concentración de plaguicida.

3.2. Modelo Leacha

La versión utilizada del modelo Leachm incluye la posibilidad de simular el movimiento del agua y de los solutos utilizando parámetros de capacidad como por ejemplo el contenido de humedad a capacidad de campo o la división entre agua móvil y agua inmóvil, en vez de resolver la ecuación de Richard y la ecuación de convección-dispersión. Surge así una versión funcional del modelo que se denomina LEACHA (Hutson y Wagenet, 1993). Este modelo está basado en el modelo CALF (Nicholls et al, 1982), a su vez basado en el de Addiscot para simular el comportamiento de los nitratos (Addiscott, 1977).

El modelo divide el agua del suelo en dos categorías: agua móvil y agua inmóvil, estando la percolación del agua limitada al agua móvil. Para explicar la

cantidad de agua que lixivía de una capa a otra del perfil el modelo utiliza el límite del contenido de humedad a capacidad de campo. Es decir, todo el agua que excede de este contenido de humedad pasa a la capa de suelo subyacente. Una vez que el modelo realiza este proceso de lixiviación, el modelo lleva a cabo una redistribución del agua entre las capas contiguas de acuerdo con el gradiente de potencial hídrico. El movimiento de los solutos lo supone debido sólo a convección, no considerando los procesos de difusión y dispersión. El resto de las subrutinas son las mismas que en el modelo LEACHP.

El modelo LEACHA funciona de la siguiente manera:

- 1.- Extrae de los primeros 50 mm del suelo el agua que se evapora hasta que se alcanza el límite de evaporación.
- 2.- Calcula la cantidad de herbicida que se degrada y la sustrae de la cantidad existente en cada capa del perfil.
- 3.- Realiza el reparto del herbicida entre las fases adsorvida, en disolución y precipitado.
- 4.- Si se ha producido lluvia o riegos en ese día realiza el proceso de lixiviación.
- 5.- Redistribuye el agua y los solutos verticalmente de acuerdo con el gradiente de potencial hídrico y con diferencias de concentración de herbicida.
- 6.- Vuelve a realizar el reparto del herbicida entre las fases.
- 7.- Realiza un balance de masas.

Todos estos pasos se realizan para cada día del periodo de simulación.

3.2.1. Archivo de entrada

Como datos de entrada el modelo requiere la definición del contenido de agua en las siguientes condiciones:

- Capacidad de campo (normalmente se toma como el contenido de humedad a -10 kPa)
- Punto de marchitez (-1500 kPa)
- La división entre el agua móvil y el agua inmóvil (que en el modelo se sitúa a -200 kPa)
- El límite de evaporación (-3000kPa).

El modelo resulta más rápido de ejecutar al tener un proceso de cálculo más sencillo. Asimismo, necesita una caracterización menos exhaustiva de las propiedades hidráulicas del suelo y de las propiedades fisico-químicas del compuesto.

3.2.2. Archivo de salida

El archivo de salida es análogo al del Leachp.

4. RESULTADOS Y DISCUSSION

4.1. Aplicación del modelo de Walker

El modelo de Walker solamente se puede aplicar para simular la persistencia en la capa superficial del suelo. Este modelo, al no considerar determinados procesos como la volatilización y la lixiviación, tiene tendencia a sobreestimar la cantidad de herbicida que permanece en el suelo, pero otro lado, como el modelo permite alcanzar una humedad en el suelo igual a la capacidad de campo de éste, cuando el valor de la capacidad de campo es elevado, la humedad simulada en el suelo es muy alta, lo que conlleva a una degradación muy rápida del compuesto y a que la persistencia simulada sea mucho menor que la real.

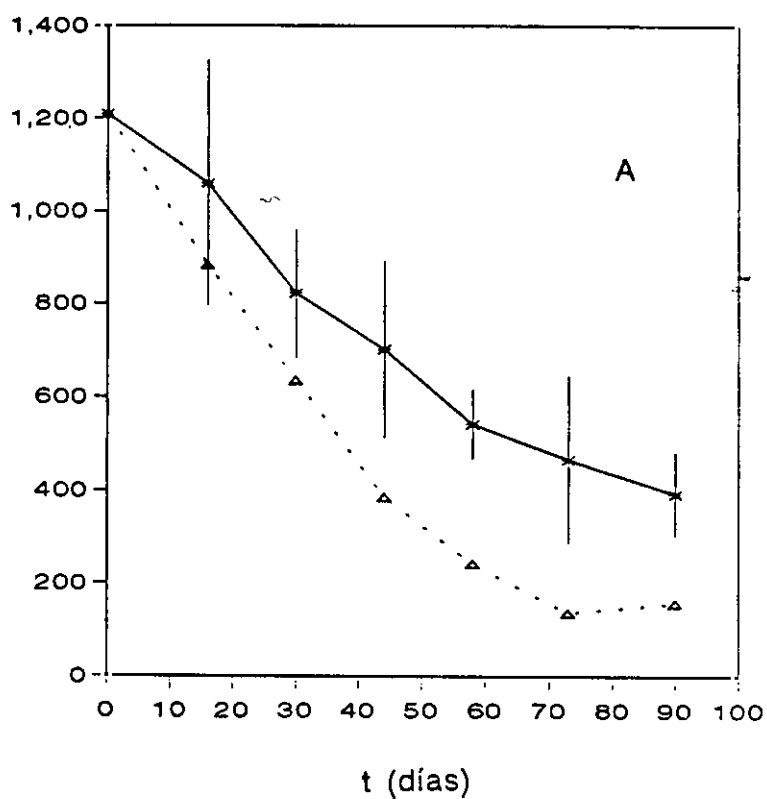
El modelo de Walker se ha aplicado en el presente trabajo para simular la persistencia de estos herbicidas. Los datos necesarios para esta simulación se muestran en la Tabla IV.1 y en las gráficas que aparecen a continuación se representan los resultados obtenidos de simulación de la persistencia de algunos de estos compuestos. En estas gráficas se puede observar que los resultados obtenidos no son buenos, siendo en la mayoría de los casos la degradación estimada por el modelo muy superior a la real, esto se debe a lo explicado anteriormente, ya que la capacidad de campo en nuestros suelos es bastante elevada, lo que conlleva a una humedad alta y por tanto a una degradación rápida.

Tabla IV.1. Datos de entrada para la simulación de la persistencia de los herbicidas mediante el modelo de Walker.

<u>Datos requeridos</u>		Fincas			
		I	C	A1 y A2	G
Densidad (g/cm ³)		1.4	1.38	1.3 1.2	1.4
Capacidad campo (%w)		21.96	29.2	17.4 12.6	30
Altitud (m)		35	602	730	635
Latitud (°)		40	40.5	39	40
Herbicida	Fincas	Constantes de degradación			
		Ea (Cal/mol)	A	B	
Atrazina	I Inia	14683.2	196.4	-0.650	
	C Canaleja	13420.8	2230	-1.284	
Metolacloro	I Inia	13927.2	3041	-2.073	
	C Canaleja	14908.8	19149	-2.347	
Alacloro	I Inia	8438.4	117.8	-0.993	
	C Canaleja	11066.4	202.9	-1.043	
	A1 Albacete	3014.4	127.7	-0.975	
	A2 Albacete	4288.8	110.6	-0.794	
	G Guadalajara	5385.6	20.37	-0.195	
Pendimetalina	I Inia	11717.8	726	-0.856	
	C Canaleja	15681.6	9769	-1.678	
Etalfluralina	I Inia	17049.6	5167	-2.071	
	C Canaleja	13209.6	400	-0.709	

Figura IV.1. Persistencia (—) y simulación (---) mediante el modelo de Walker para la atrazina en los campos del Inia (I) (Figura A) y de la Canaleja (C) (Figura B).

C ($\mu\text{g/Kg}$)



C ($\mu\text{g/Kg}$)

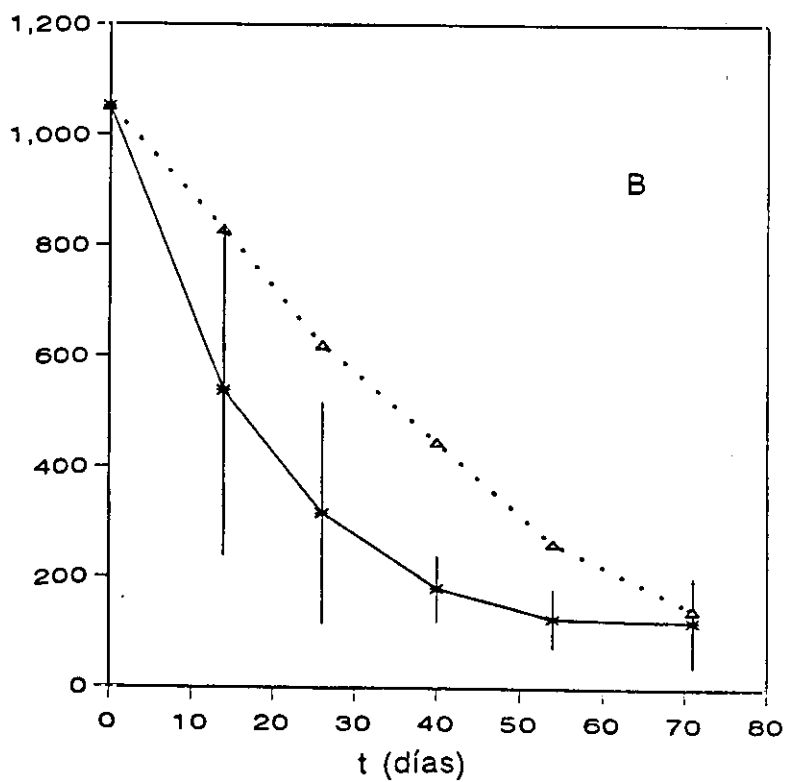


Figura IV.2. Persistencia (—) y simulación (---) mediante el modelo de Walker para el metolacloro en los campos del Inia (I) (Figura A) y de la Canaleja (C) (Figura B).

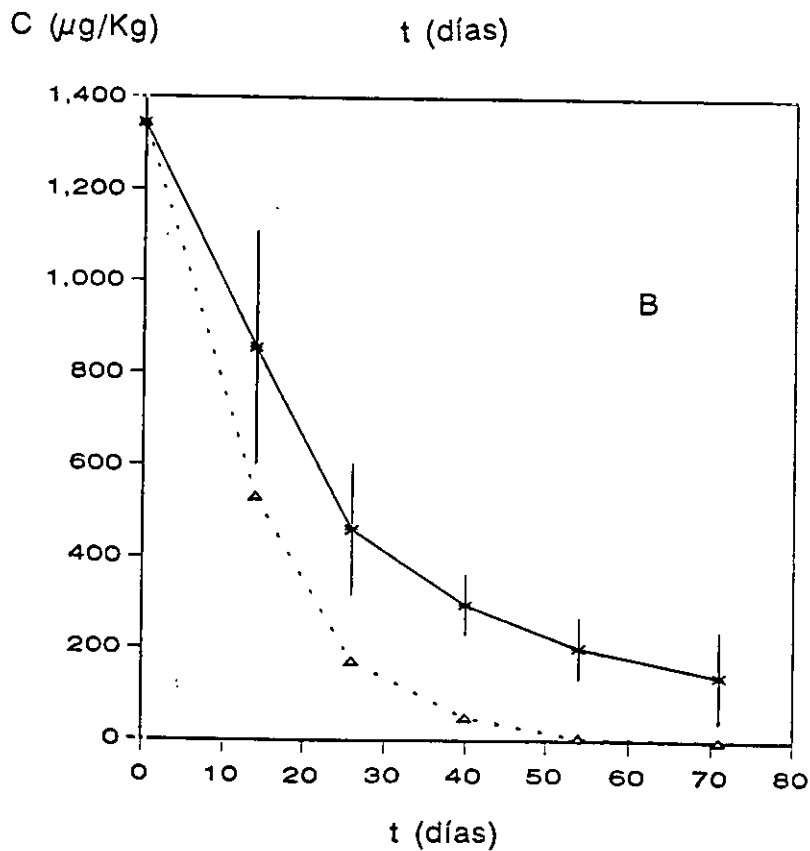
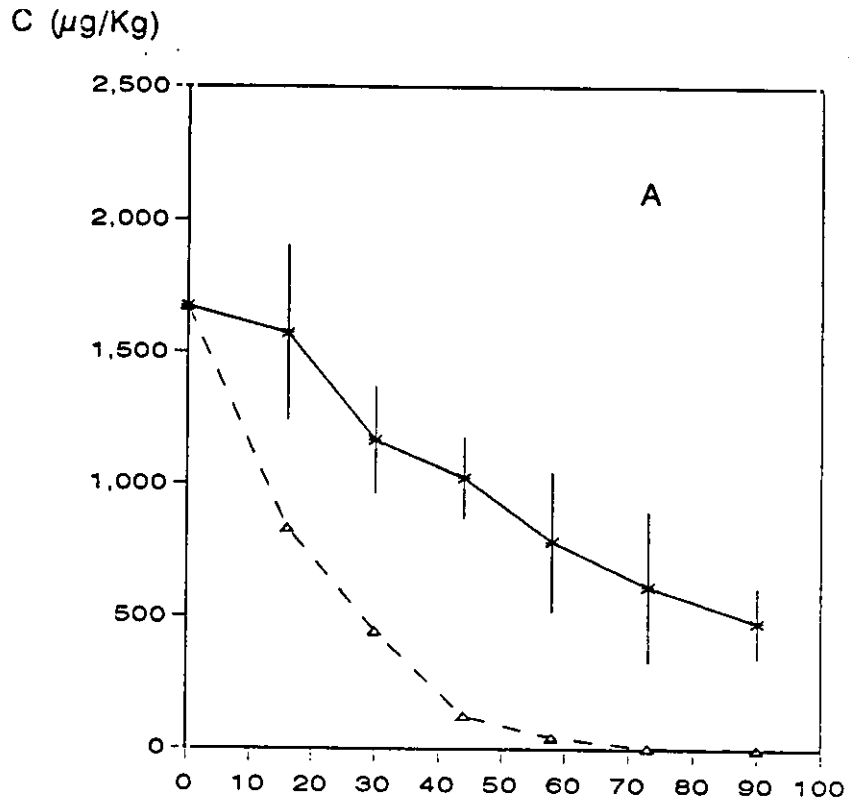


Figura IV.3. Persistencia (—) y simulación (---) mediante el modelo de Walker para el alacloro en los campos de Albacete (A1) (Figura A) y de Guadalajara (G) (Figura B).

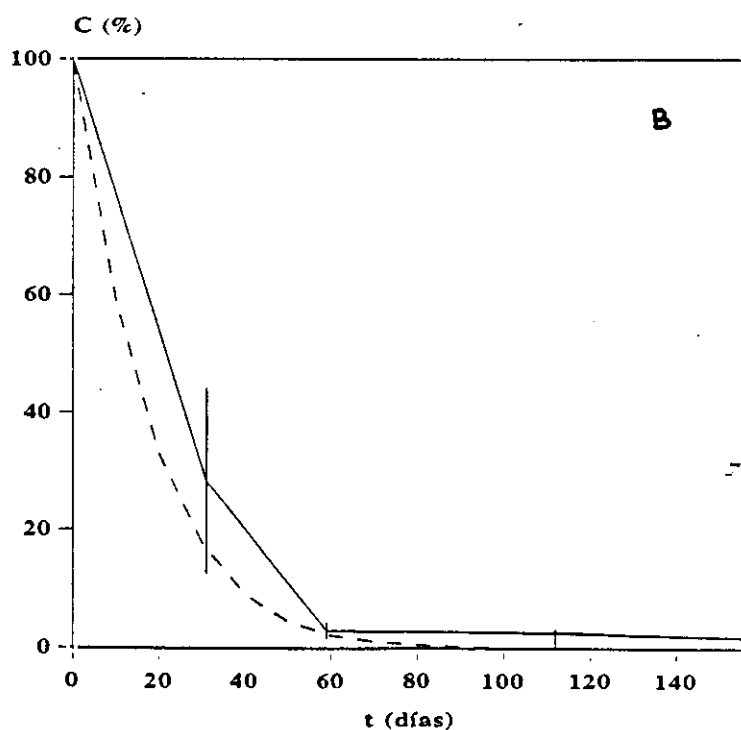
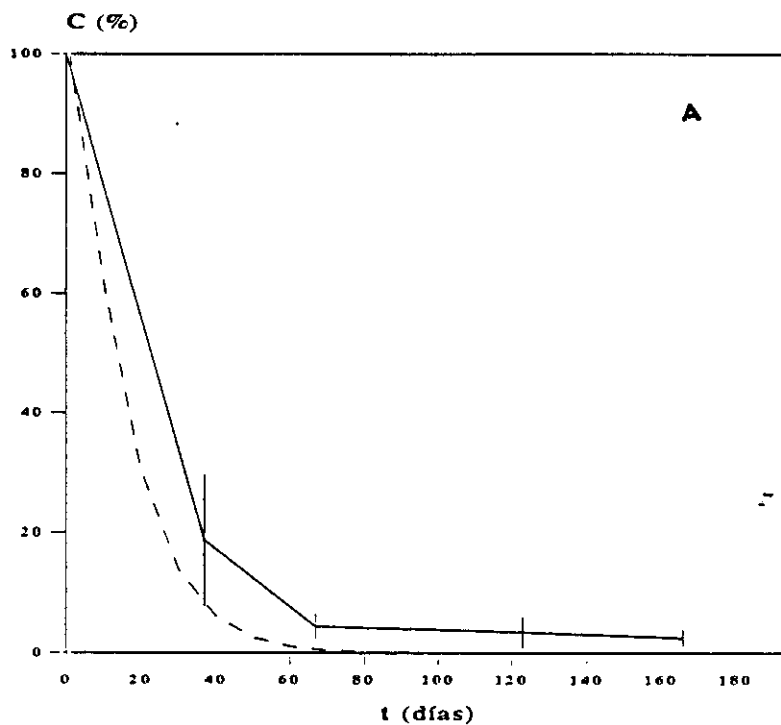
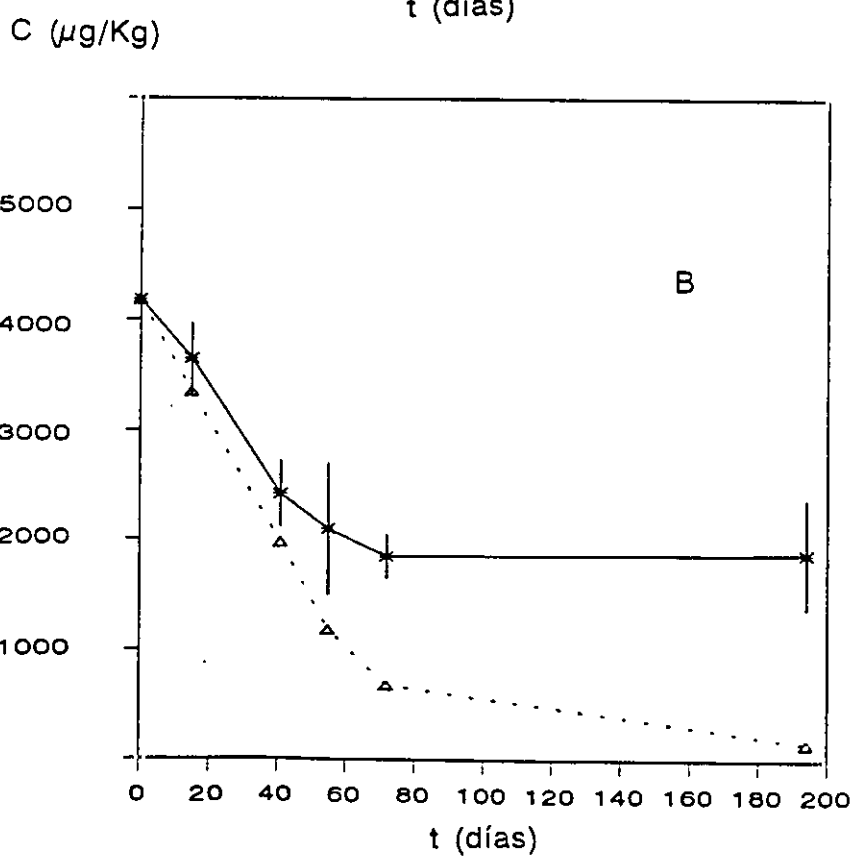
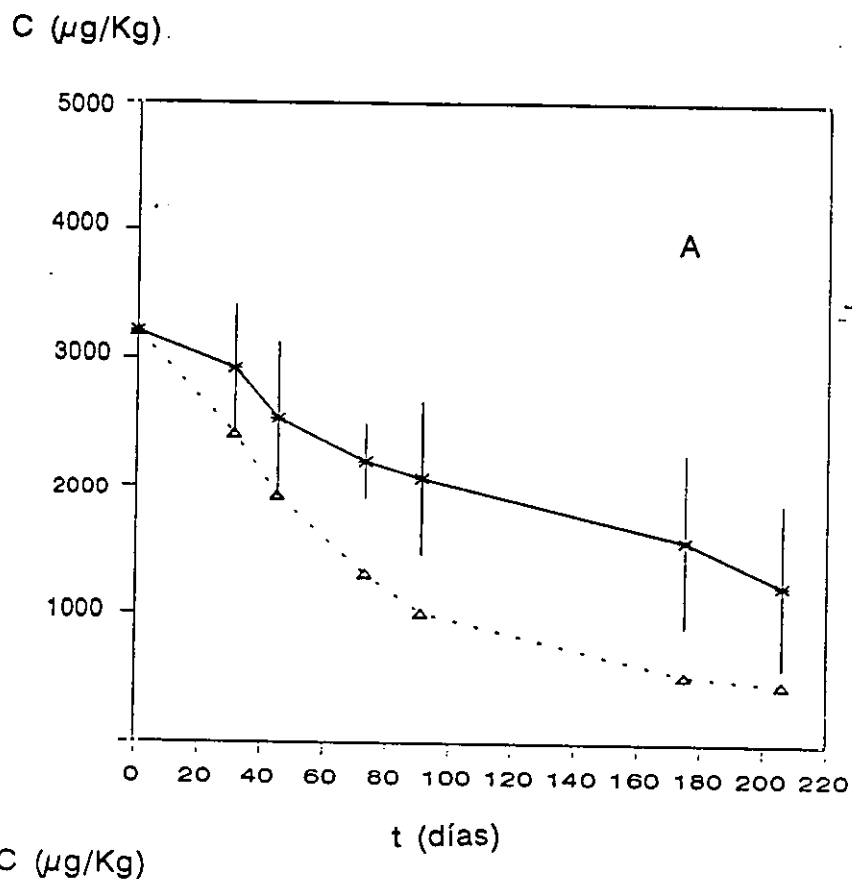


Figura IV.4. Persistencia (—) y simulación (---) mediante el modelo de Walker para la pendimetalina en los campos del Inia (I) (Figura A) y de la Canaleja (C) (Figura B).



4.2. Aplicación de los modelos Leachp y Leacha.

Este programa tiene un fichero de datos muy amplio en el que se incluyen todas las constantes descritas en la explicación del modelo. La Tabla IV.2. recoge los datos comunes a todos los herbicidas así como las características del suelo de las parcelas seleccionadas.

Tabla IV.2. Datos utilizados en la simulación de la persistencia y movilidad de los herbicidas mediante el modelo Leachmv3.

Datos del perfil del suelo

Profundidad del perfil (mm): 400

Profundidad de cada capa (mm): 100

Condiciones de drenaje: libre

Valores de constantes tomadas por defecto

Coefficiente de difusión molecular en aire ($\text{mm}^2/\text{día}$): $0.43 \cdot 10^6$

Coefficiente de difusión en aire para fluctuaciones de presión: $0.14 \cdot 10^6$

Dispersividad (mm): 16

Diffa: 0.005 Diffb: 10

Tabla V. . Continuación.

Propiedades del suelo					
Suelo	I	C	A1	A2	G
% Arcilla	11.54	18.22	24.45	15.0	21.4
% Limo	23.65	37.42	23.7	11.6	27.8
Densidad	1.4	1.38	1.3	1.2	1.4
MO	1.75	0.97	1.22	1.23	0.93
Ksat(mm ² /día)	1298	1723	1100	10500	650
Constantes de Campbell					
b	6.6	5.56	7.65	7.63	4.27
a	-0.148	-1.16	-0.0114	-0.00315	-3.27

Condiciones del cultivo

Inia: sin cultivo.

Canaleja, A1, A2, G y B: Planta creciendo, punto de marchitez: -1500 Kpa. Potencial hídrico mínimo: -3000 Kpa. La planta no absorbe herbicida.

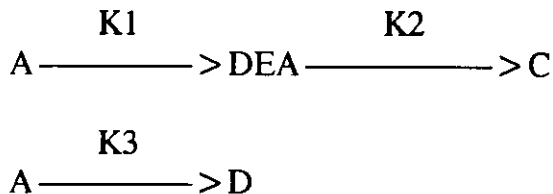
La conductividad hidráulica a saturación (Ksat) se obtuvo en el laboratorio para cada campo. Para ello se cogieron seis cilindros (10 cm de diámetro por 5 cm de longitud) de cada suelo. Ksat se determinó siguiendo el procedimiento descrito por Hartge (1993).

El modelo Leachmv3 incluye un programa llamado retfit.exe para estimar las curvas de retención. Para ello, necesita la densidad y la textura del suelo, y, aplicando distintas ecuaciones empíricas, da 5 curvas para cada campo. La curva adecuada se selecciona eligiendo a la que más aproxime a los valores de capacidades de campo a -5 y -33 Kpa calculadas en el laboratorio. Para cada una de estas curvas el programa da los valores de las constantes de la ecuación de Campbell a y b.

El modelo también requiere los datos meteorológicos y el riego aplicado. Para ello, el modelo Leachmv3 incluye un programa que, a partir de un fichero de datos de temperatura máxima, mínima y aporte de agua (el fichero empleado en el programa de Walker), determina la temperatura, el aporte de agua y la evaporación semanal, que es el dato que requiere el programa para hacer la simulación.

4.2.1. Atrazina y desetilatrizina

El programa LEACHM permite realizar conjuntamente la simulación de un herbicida y sus metabolitos. El sistema empleado por el programa puede ser descrito mediante las siguientes reacciones:



siendo A la atrazina, DEA la desetilatrizina, D otros compuestos, K1 la constante de transformación de la atrazina en desetilatrizina, K2 la constante de desaparición de la desetilatrizina y K3 engloba las constantes de transformación de la atrazina en otros productos que no sean desetilatrizina.

En el archivo de entrada, el modelo Leachm permite introducir dos constantes

de reacción, una de degradación, en la cual influye la temperatura y la humedad sobre la velocidad de reacción, y otra de transformación, que se considera constante. En la simulación de la atrazina y de la desetilatrastina se han incluido las constantes calculadas en el capítulo III, siendo la constante de degradación, K_1 , la calculada para la formación de la desetilatrastina, incluyendo en el programa la influencia que la temperatura y la humedad del suelo tienen sobre ésta, y la constante K_3 se determinó por diferencia entre la degradación completa de la atrazina determinada en el laboratorio, (Capítulo III) menos la transformación de la atrazina a desetilatrastina, K_3 , a una misma temperatura y contenido de humedad del suelo. Esta velocidad de transformación se incluyó en el programa a una temperatura y humedad fija, ya que el programa no permite variación de ambas velocidades de reacción, para lo cual se determinó la temperatura y humedad medias a lo largo del periodo estudiado. Se comprobó que la simulación no variaba prácticamente de considerar fija esta velocidad a una temperatura y humedad medias a realizar la misma simulación incluyendo la variación de ésta con la temperatura y la humedad introduciéndola en el programa como velocidad de degradación y sin simular la desetilatrastina.

A) Leachp

Las Figuras IV.5 y IV.6 ponen de manifiesto que las simulaciones con el modelo Leachp son en ambos casos muy buenas para la concentración de atrazina en la primera capa en ambas fincas. La concentración de atrazina en la segunda capa es simulada con bastante precisión por el Leachp en la finca I. A pesar de que las diferencias entre la concentración real de atrazina y la simulada por el Leachp son mayores en la finca C, la Figura IV.6 pone de manifiesto que el modelo es capaz de simular una mayor concentración de herbicida.

La simulación de la concentración de desetilatrastina es aceptable en ambas fincas teniendo en cuenta que los niveles encontrados son muy pequeños tanto en la

primera capa como en la segunda.

B) Leacha

Los resultados obtenidos con este modelo son diferentes a los alcanzados con el modelo Leachp. En la finca I, donde la cantidad de agua aplicada por riego aplicado es pequeña, el modelo simula de forma aceptable los niveles de atrazina en ambas capas, pero en la finca C, que tuvo una fuerte irrigación, el modelo sobreestima la cantidad de herbicida en la primera capa y predice una cantidad inferior de herbicida en la segunda capa.

La simulación obtenida de la desetilatrazina es similar a la obtenida con el Leachp, como se puede observar en ambas gráficas.

Figura IV.5. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la atrazina (trazo grueso) y la desetilatrizina (trazo fino) en la finca del Inia (I).

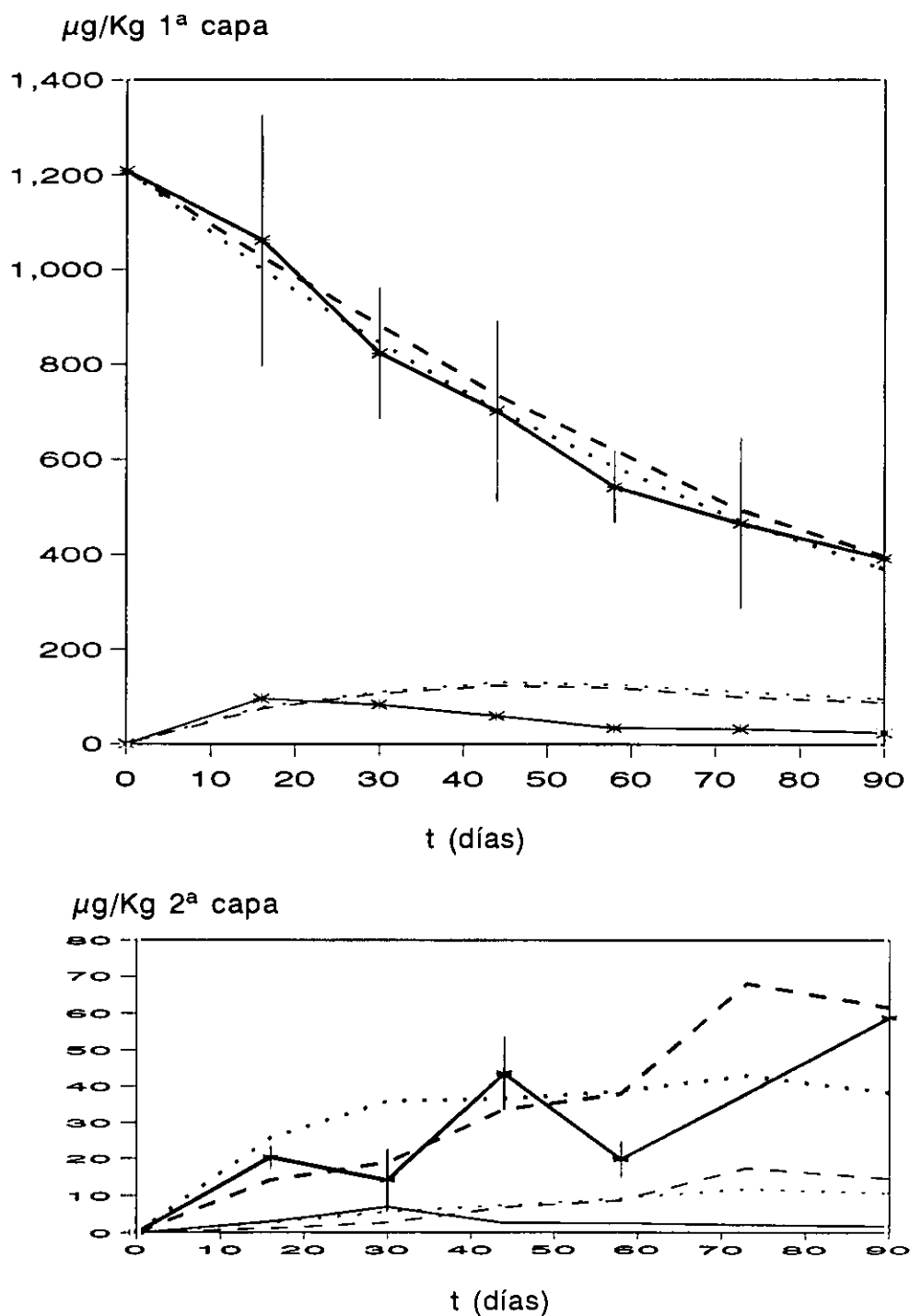
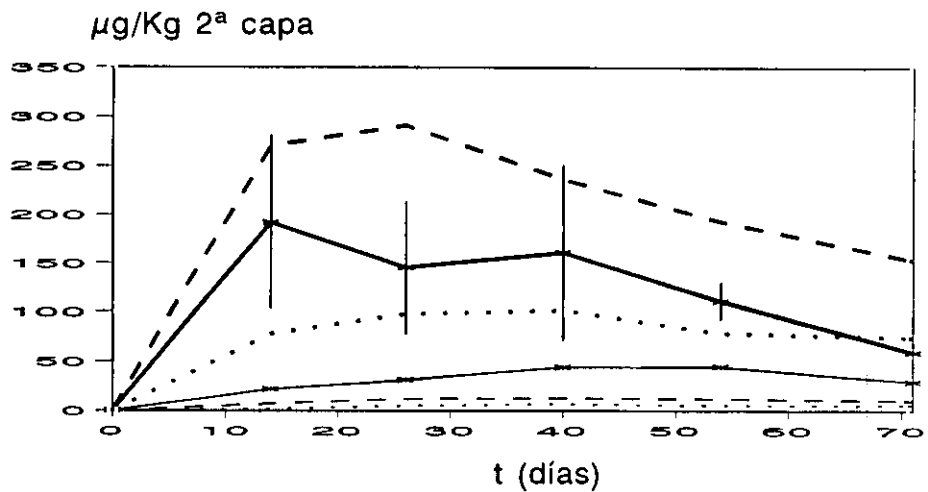
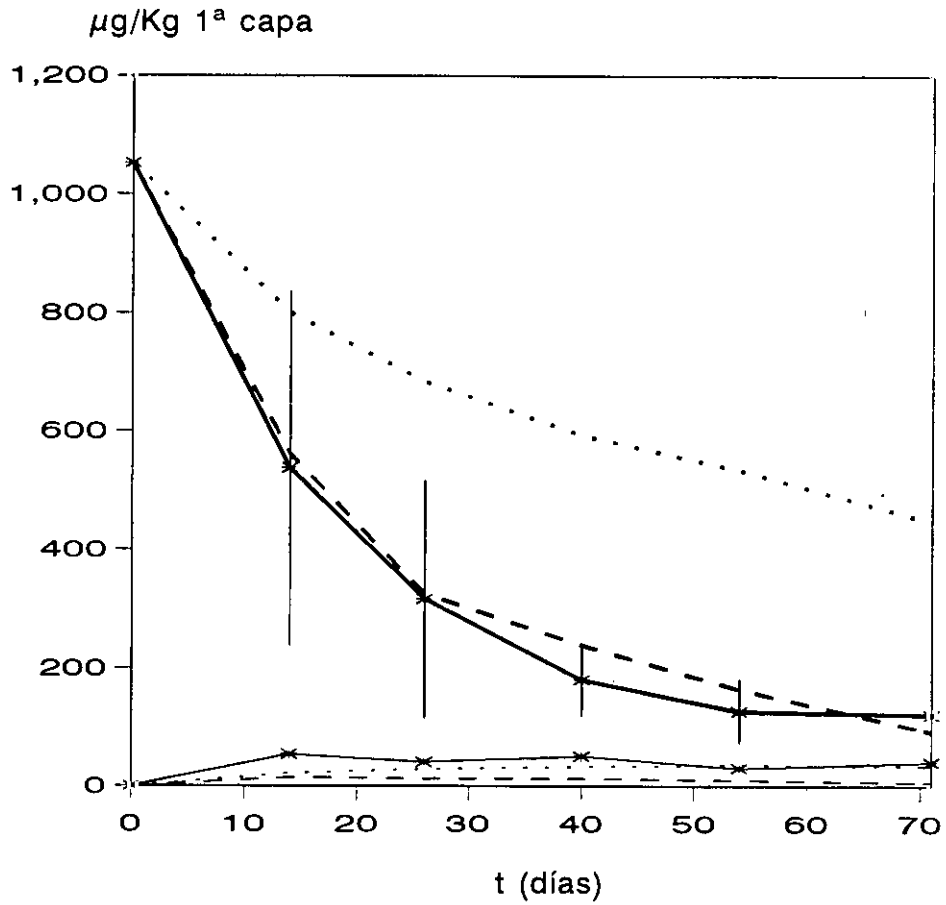


Figura IV.6. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la atrazina (trazo grueso) y la desetilatrazina (trazo fino) en la finca de la Canaleja (C).



4.2.2. Metolacloro

La simulación del metolacloro se realizó considerando la constante de degradación y la influencia que sobre ésta tienen la temperatura y la humedad calculadas en el Capítulo III de la presente memoria al introducir estos datos en el apartado de degradación.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras IV.7 y IV.8, pudiéndose observar, igual que en el caso de la atrazina que las simulaciones con el Leachp son muy buenas en ambas fincas, mientras que el Leacha sólo simula correctamente la degradación en la finca I.

Figura IV.7. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para el metolacoloro en la finca del Inia (I).

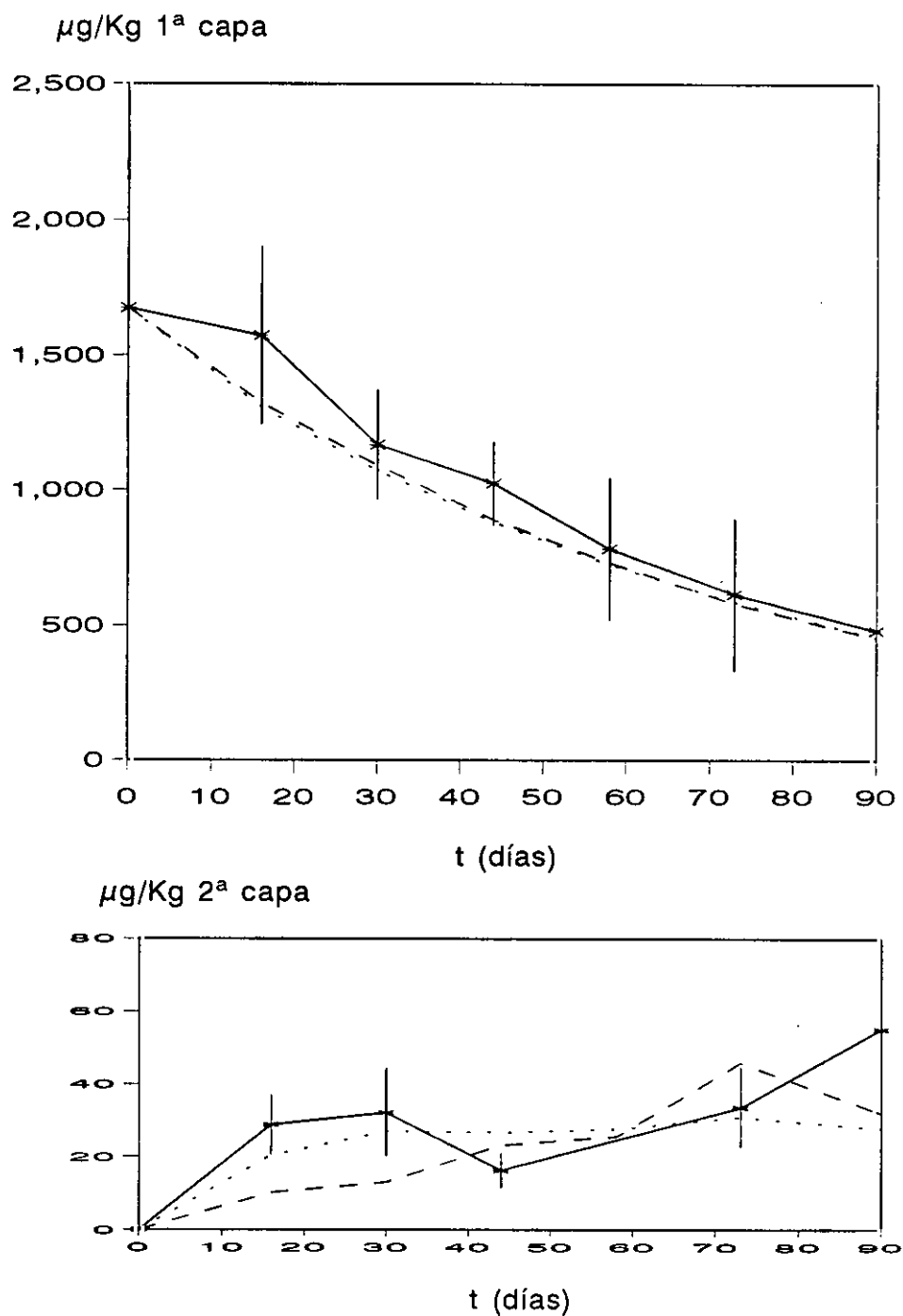
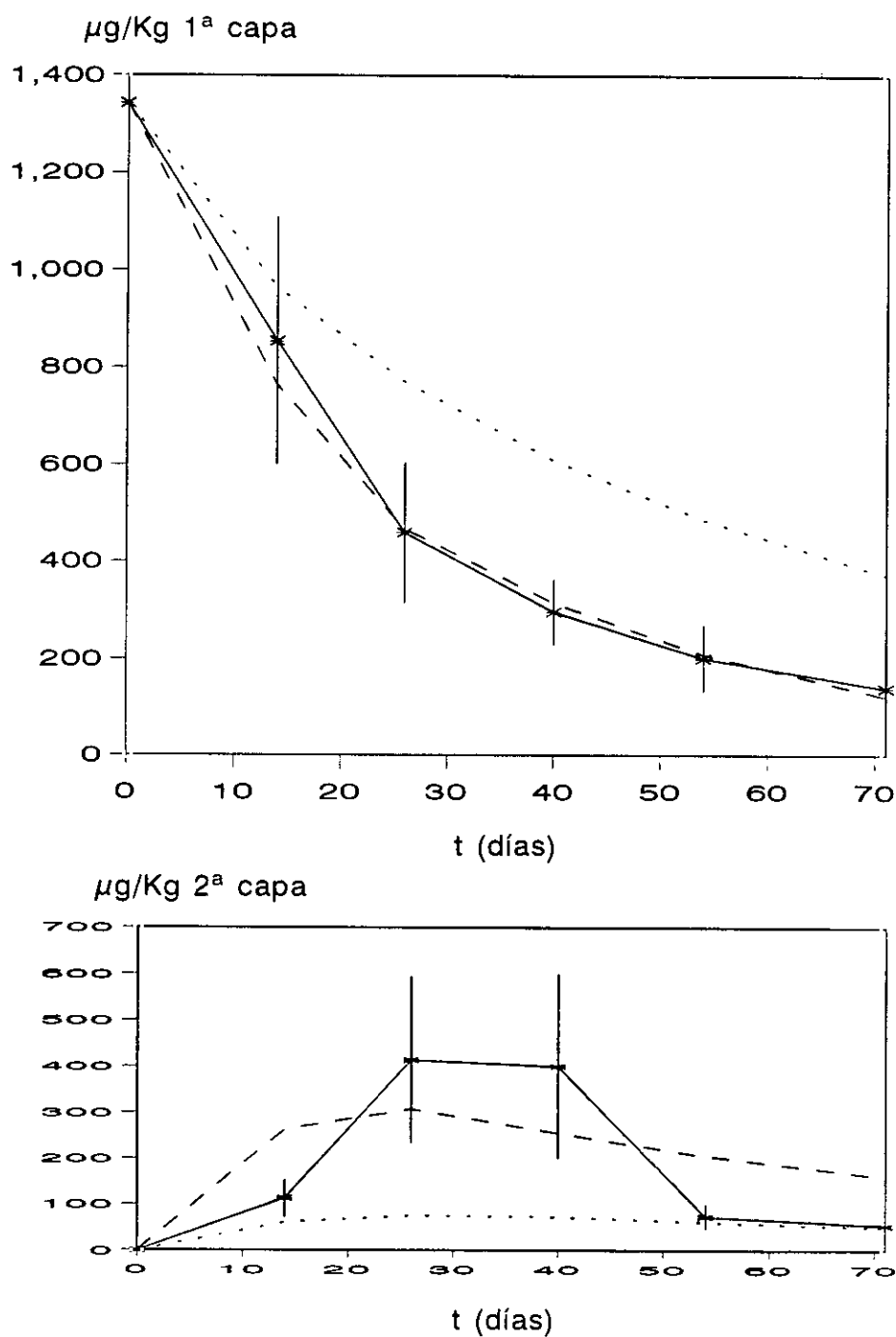


Figura IV.8. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para el metolacloro en la finca de la Canaleja (C).



4.2.3. Alacloro

La simulación del alacloro se realizó de la misma forma que la del metolacloro. Los resultados obtenidos se representan en las Figuras IV.9 y IV.10.

A) Leachp

La simulación obtenida en la finca C es bastante buena, mientras que el modelo no es capaz de simular correctamente la disipación del alacloro en la finca I, como se representa en la Figura IV.9. Esto es debido a que las constantes de degradación calculadas en el laboratorio para el alacloro son muy altas, lo que supone unas vidas medias muy cortas, del orden de 10 días, mientras que en campo la vida media del alacloro es del orden de 30 días. Esto es debido a que en los ensayos de laboratorio al homogeneizar el suelo se ha favorecido mucho la degradación de este herbicida y estos datos son los que hacen que el modelo simule una degradación mucho más rápida que la que realmente ocurre en el campo.

Figura IV.9. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para el alacloro en la finca del Inia (I).

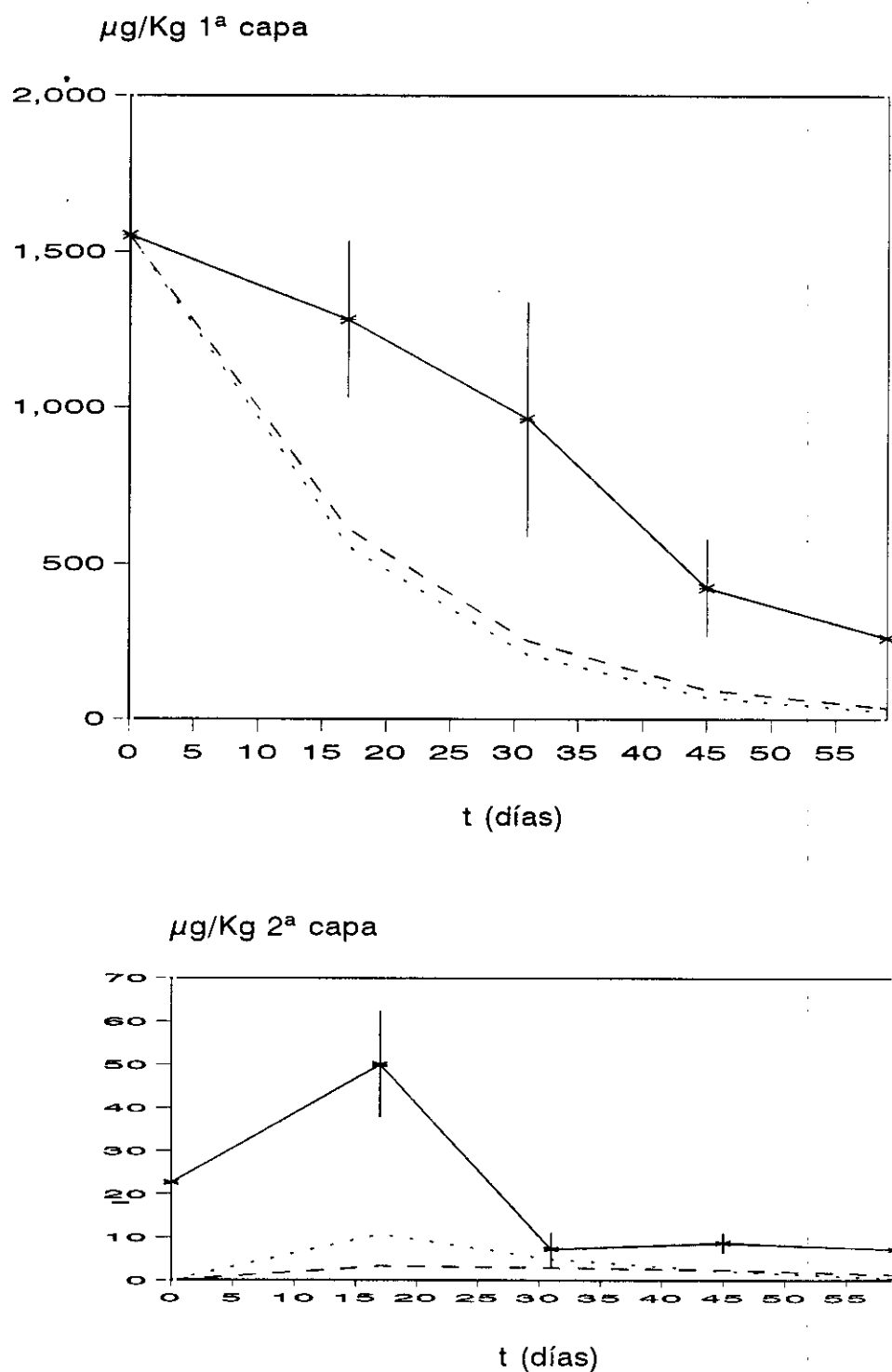
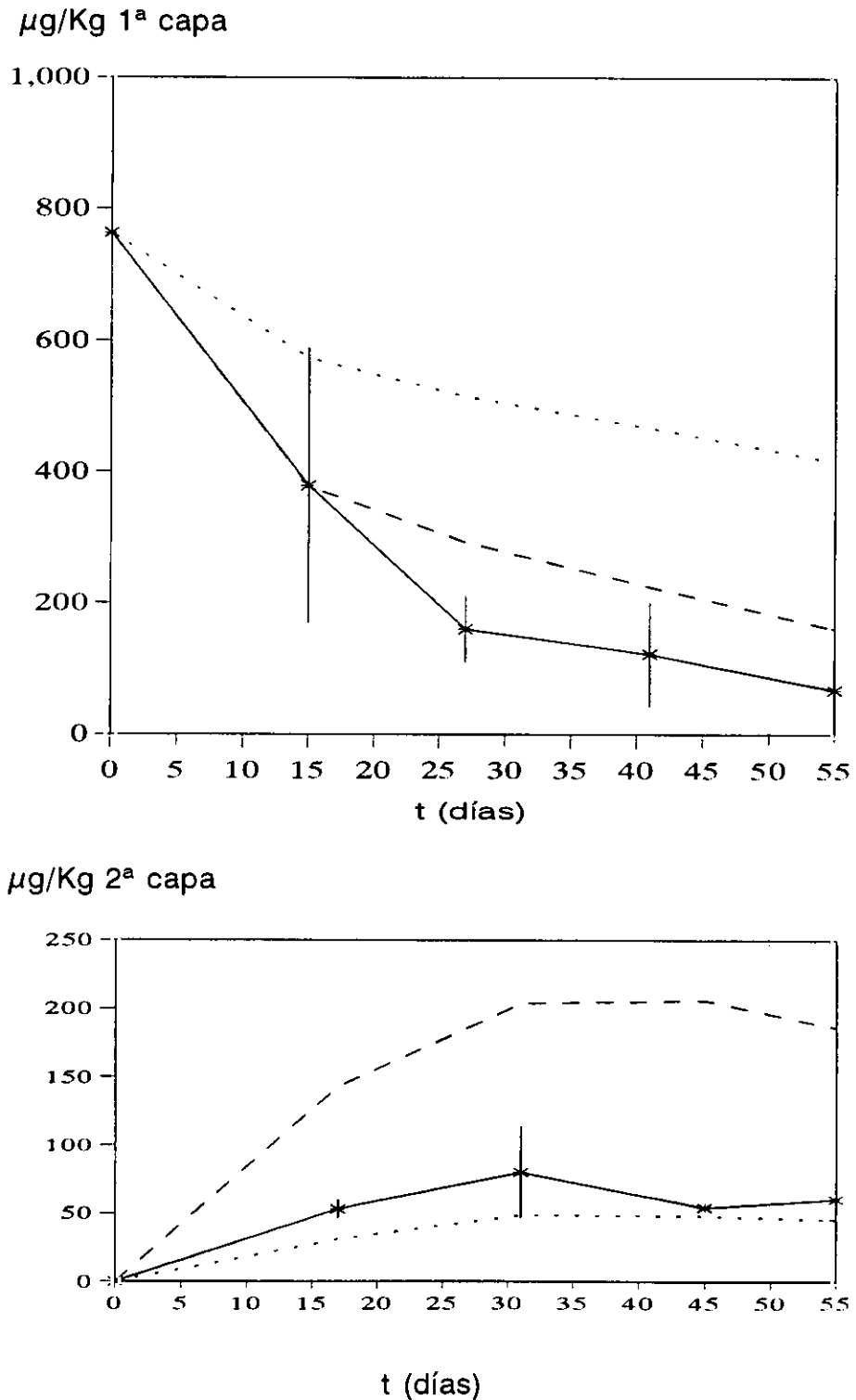


Figura IV.10. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para el alacloro en la finca de la Canaleja (C).



4.2.4. Pendimetalina

Las Figuras IV.11, IV.12 y IV.13 representan los valores encontrados en los campos de las finas I, C y B, junto con las simulaciones realizadas con los modelos Leachp y Leacha. En estas gráficas se puede observar que las simulaciones realizadas por ambos modelo son análogas.

Los niveles de pendimetalina en la primera capa son simulados con una precisión aceptables en las tres fincas, siendo capaz de simular las diferentes tendencias observadas en cada campo.

Las concentraciones de pendimetalina en la segunda capa simuladas por el programa son similares a las encontradas en las fincas I y C, siendo el modelo capaz de simular una mayor concentración en la finca C de acuerdo con la mayor irrigación aplicada.

La simulación realizada en la finca B se realizó introduciendo en el programa las velocidades de degradación calculadas para la finca C, ya que ambos suelos tienen propiedades parecidas. Las simulaciones obtenidas para este campo fueron algo peores que en las fincas I y C, lo que puede ser debido a la falta de precisión en los valores de la degradación.

Figura IV.11. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la pendimetalina en la finca del Inia (I).

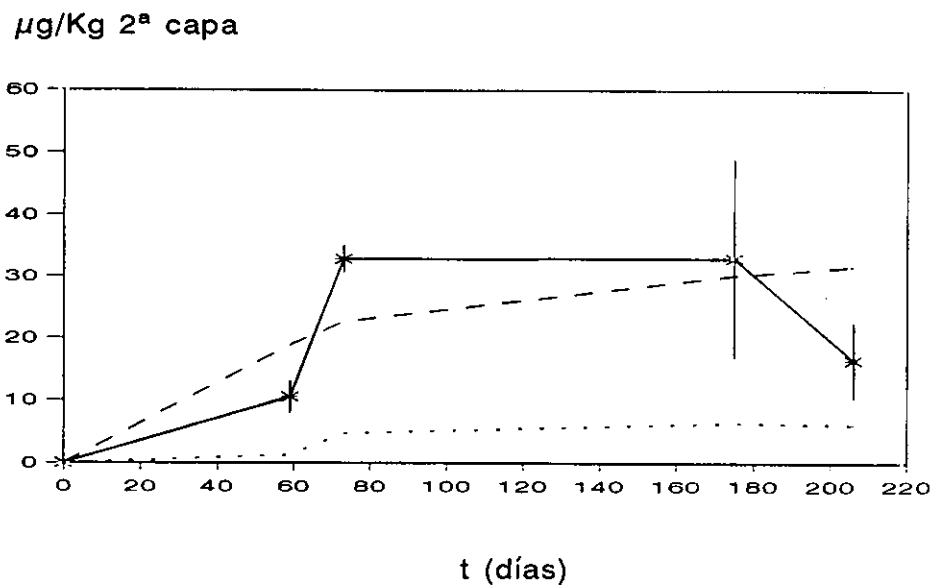
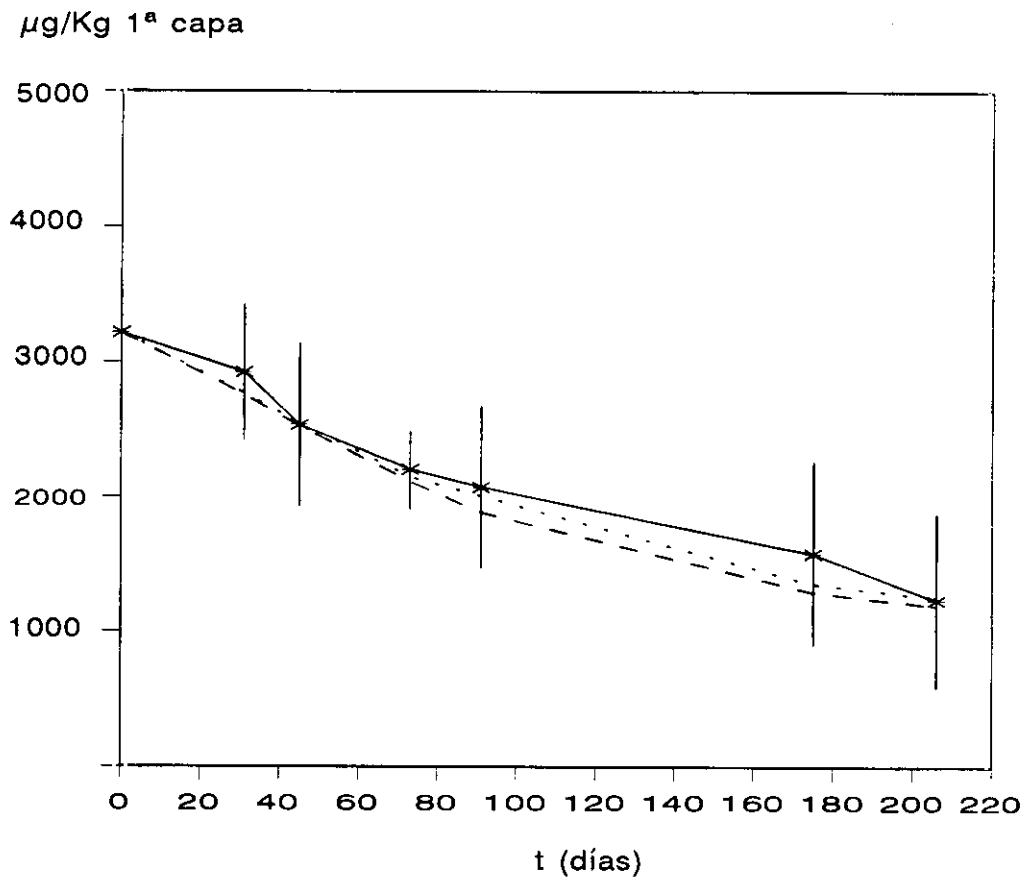


Figura IV.12. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la pendimetalina en la finca de la canaleja (C).

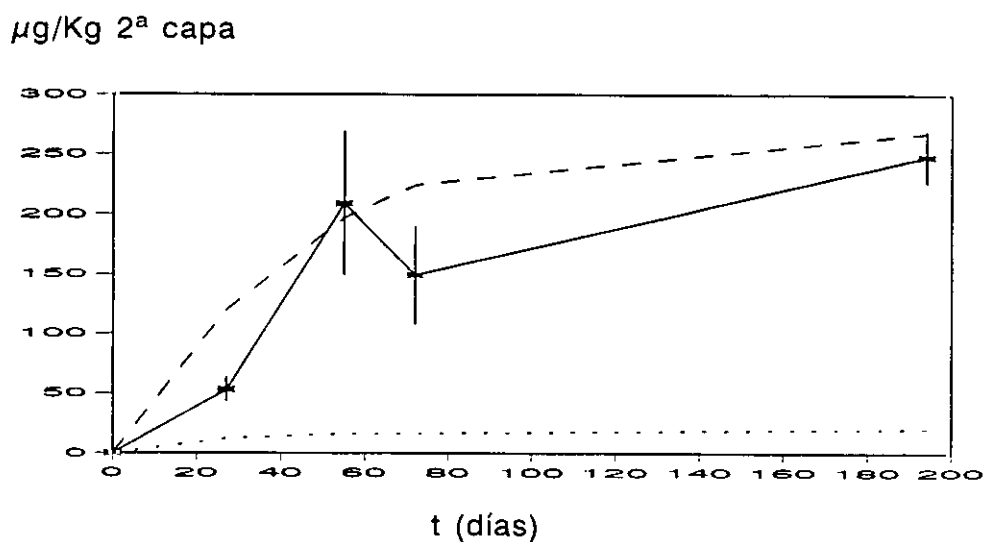
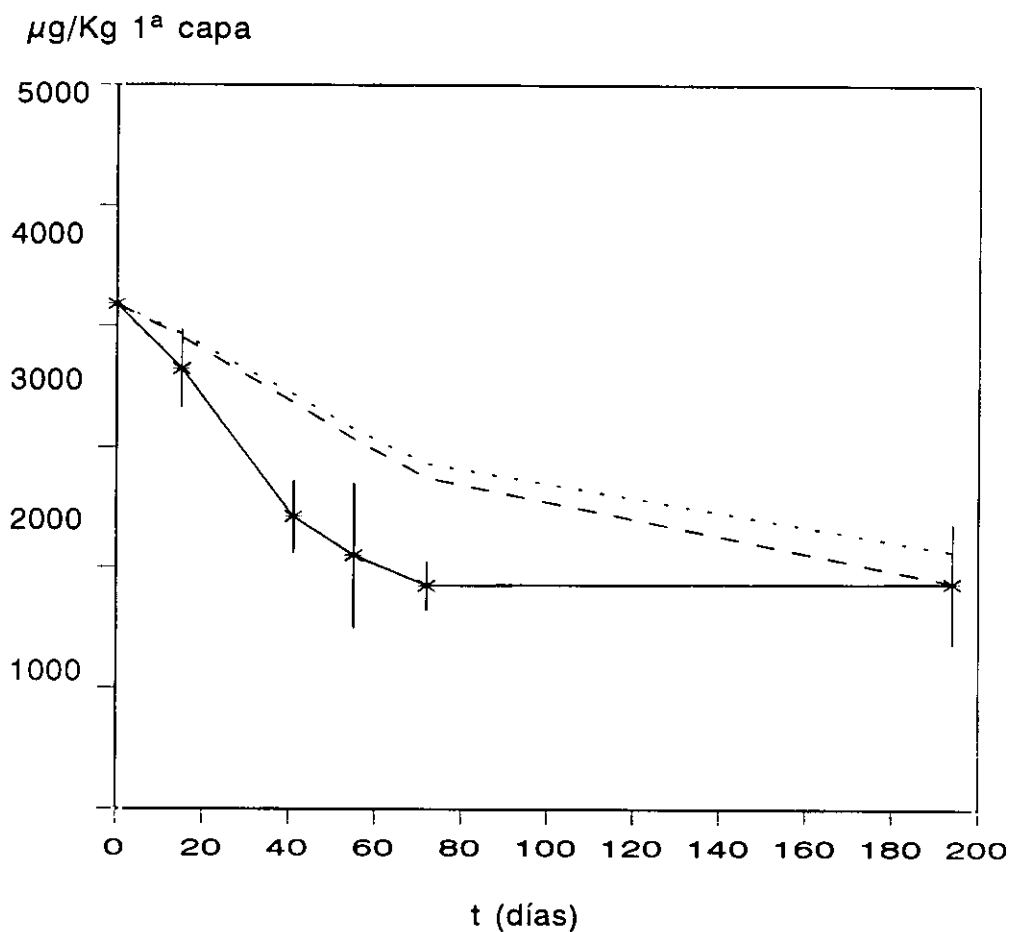
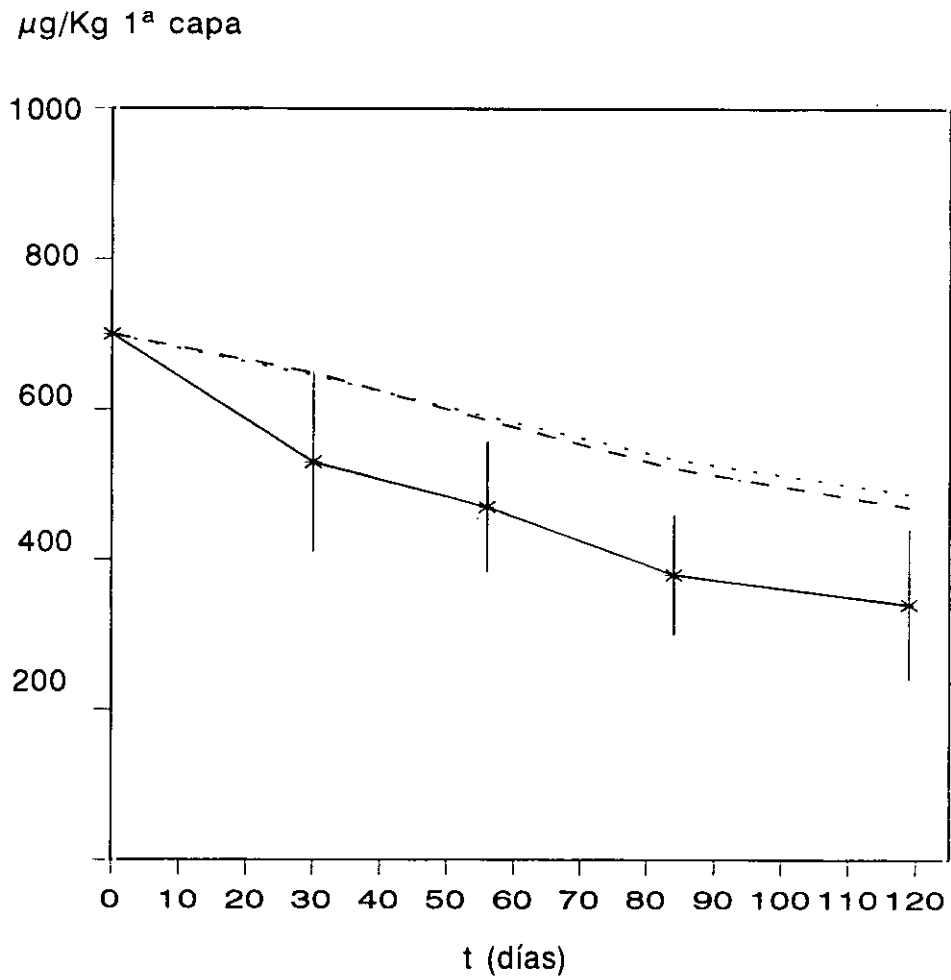


Figura IV.13. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la pendimetalina en la finca de Badajoz (B).



4.2.5. Etalfluralina

La simulación de la disipación de la etalfluralina en campo se realizó de la misma forma que en los demás herbicidas. En las Figuras IV.14 y IV.15 se representan las simulaciones mediante los modelos Leachp y Leacha junto con los datos observados en campo para las fincas I y C , respectivamente, en donde se puede observar que las simulaciones obtenidas el la finca I son bastante mejores a las obtenidas en la finca C. También en estas simulaciones, igual que en el caso de la pendimetalina, los datos obtenidos con ambos modelos son muy parecidos.

Figura IV.14. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la etalfluralina en la finca del Inia (I).

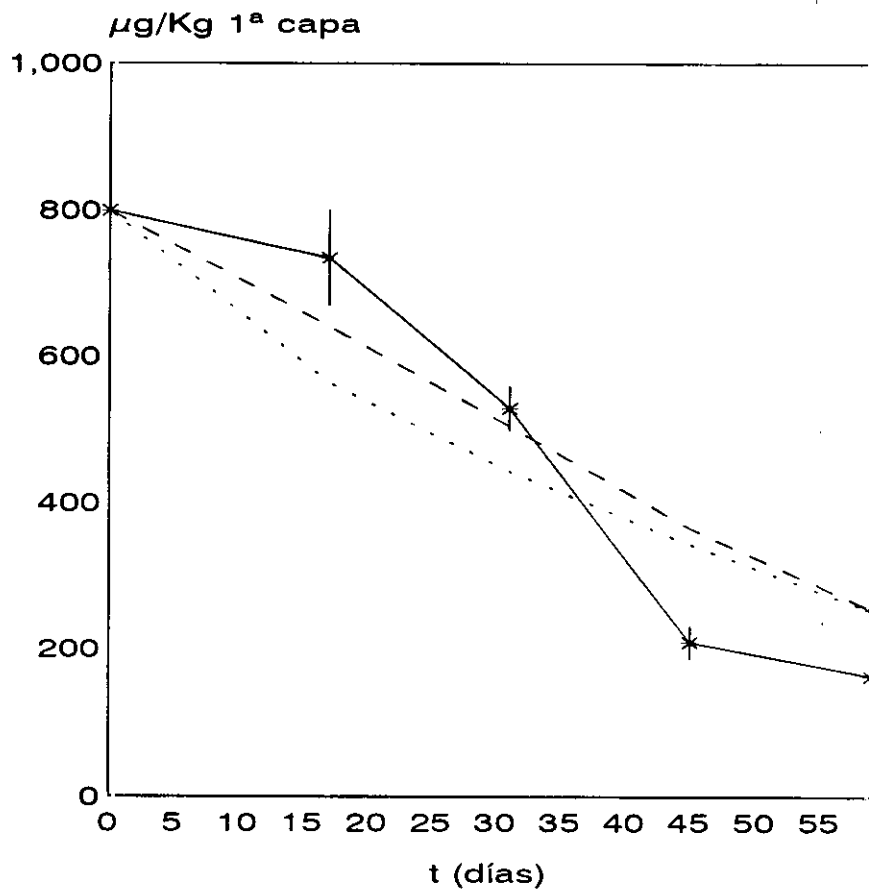
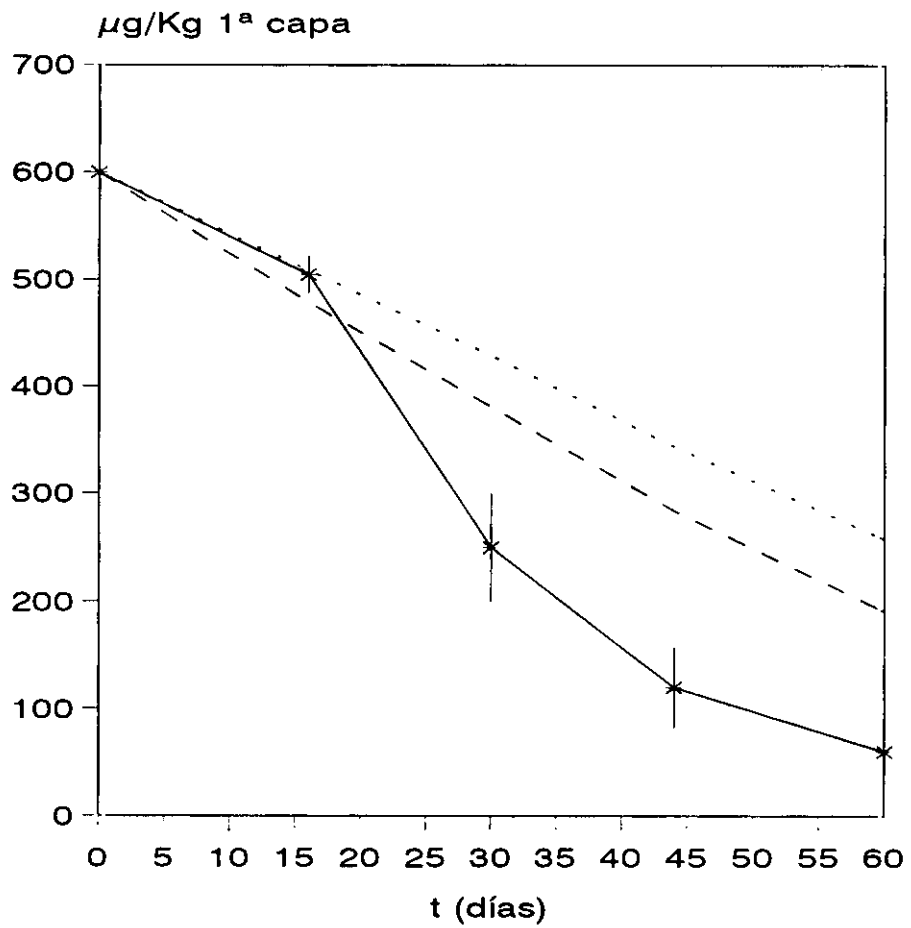


Figura IV.15. Persistencia y lixiviación observada (—) y simulada mediante los modelos Leachp (--) y Leacha (···) para la etalfluralina en la finca de la canaleja (C).



4.2.6. Simulación de niveles residuales de atrazina

Uno de los objetivos de los modelos matemáticos es poder simular los niveles residuales de un herbicida al final del cultivo. Así en la Tabla IV.3 se representan los resultados obtenidos de la aplicación del modelo Leachp a la atrazina para las fincas de maíz de las cuales se estimaron las constantes de degradación en el Capítulo III.

Los valores obtenidos por el modelo Leachp oscilan entre el 35-125% de los valores observados, lo que, teniendo en cuenta la variabilidad asociada a los experimentos en campo, junto con que la mayoría de las constantes introducidas en el programa eran estimadas, se puede concluir que el modelo determina con razonable precisión los niveles residuales de los herbicidas.

Tabla IV.3. Niveles residuales observados y simulados mediante el modelo Leachp para la atrazina al final del cultivo.

Finca	K días ⁻¹	Niveles de atrazina $\mu\text{g/Kg}$	
		Leachp	Observados
A1	0.0124	37	70
A2	0.0130	19	20
A3	0.0043	40	30
A4	0.0054	12	10
A5	0.0040	21	60
A6	0.0033	31	40
A7	0.0032	13	30
A8	0.0112	9	10
B9	0.0054	50	40
A10	0.0119	17	20
A11	0.0121	23	52

4.2.7. Comparación entre los modelos estudiados

El modelo de Walker no presenta resultados muy buenos en ninguno de los casos aplicados aunque en general se aceptan errores de un 30% en los modelos de simulación en campo debido al alto grado de variabilidad que presentan los experimentos en campo. El modelo Leachp presenta resultados muy satisfactorios en todos los casos, siendo las simulaciones tanto en la primera capa como en la segunda muy similares a los valores obtenidos tanto para los distintos herbicidas como para

simular diferentes condiciones climáticas. El modelo leacha presenta buenos resultados cuando las condiciones de riego no son muy fuertes, mientras que en algunos casos, dependiendo del efecto que tiene la humedad del suelo sobre la degradación del herbicida a simular, la cantidad de herbicida simulada en la primera capa es superior a real, mientras que en la segunda capa es inferior a la real.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A continuación se recogen las conclusiones obtenidas clasificándolas según los distintos capítulos.

CAPITULO I

* Los métodos analíticos propuestos para la determinación de residuos de estos herbicidas en muestras de agua, suelo y aire son lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar estos compuestos y la utilización del detector de masas permite confirmar la identidad de los herbicidas a nivel de trazas.

* El análisis de herbicidas en muestras de agua se puede llevar a cabo mediante extracción L-L con diclorometano sin necesidad de purificar la muestra para detectar $0,1\mu\text{g/L}$, que es el límite máximo exigido por las autoridades para aguas potables.

* El análisis de herbicidas en muestras de suelo se realiza mediante extracción con acetato de etilo, que permite obtener resultados cuantitativos prácticamente sin interferencias y alcanzar niveles de detección de $0.01\mu\text{g/g}$.

* Para analizar trazas de herbicidas en el aire se puede emplear como fase de retención etilenglicol, Florisil o cartuchos de poliuretano. El límite de detección es de 0.5ng/L de aire.

CAPITULO II

PERSISTENCIA

* Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que cuanto mayor es la temperatura y la humedad, mayor es la velocidad de reacción y por tanto mayor es la constante de degradación y menor es la vida media. Así las vidas medias obtenidas para cada compuesto en las distintas condiciones de temperatura y humedad están comprendidas en los siguientes intervalos en cada suelo:

Finca	Atrazina	Metolacloro	Alacloro	Pendimetalina	Etalfluralina
I	28-310	10-202	10-39	66-474	27-497
C	38-350	27-656	9-59	95-956	37-334

* Las vidas medias de estos compuestos son siempre mayores en el suelo de la finca C ya que contiene menos materia orgánica y por tanto tiene menor número de microorganismos y hay menos degradación biológica que es el mecanismo fundamental para el alacloro, metolacloro, pendimetalina y etalfluralina y que también supone una vía de degradación importante para la atrazina.

* Del estudio de temperatura mediante la ecuación de Arrhenius se puede deducir que la degradación del alacloro es la que está menos afectada por la temperatura, ya que la constante de activación es más baja que para el resto de compuestos, lo que facilita las reacciones de degradación. No hay una tendencia a que la energía de activación sea mayor en el suelo de la finca I o en el de la C para los distintos compuestos, por lo que se puede deducir que esta constante depende mucho del tipo de compuesto.

* La mayor variación por cambios en la humedad del suelo al aplicar la ecuación de Walker se obtiene para el metolacoloro. La pendiente obtenida de esta ecuación, que determina la influencia del contenido de humedad en la degradación, da resultados muy parecidos en ambos suelos para el alacoloro y el metolacoloro y muy distintos para la atrazina, pendimetalina y etalfluralina, no pudiendo tampoco en este caso determinar una tendencia.

* De los compuestos estudiados la atrazina, pendimetalina y etalfluralina están más afectados por el tipo de suelo que el alacoloro y el metolacoloro, considerando tanto el efecto de la humedad como el de la temperatura.

* La formación de desetilatrastina es pequeña en ambos tipos de suelo, siendo mayor en el suelo de la finca I que en el de la finca C debido a su mayor contenido en materia orgánica. El efecto de la temperatura tanto en su formación como en su desaparición presenta un óptimo, mientras que cuanto mayor sea la humedad mayor es la velocidad de ambas reacciones. La velocidad de formación de la desetilatrastina es, en general, del orden de diez veces menor que la velocidad de desaparición de este compuesto.

VOLATILIZACION

* La mayor volatilización se obtiene para la etalfluralina, seguida del alacoloro, pendimetalina, metolacoloro y atrazina. Este resultado está de acuerdo con la clasificación establecida por Jury en función de la constante de Henry y del coeficiente de adsorción del compuesto.

* El aumento en la humedad del suelo produce un aumento de la volatilización provocado por el incremento en la presión de vapor. La mayor influencia de

la humedad en la volatilización, en el intervalo estudiado, se da en el alacloro, y la menor en la pendimetalina.

* El incremento en la humedad relativa del aire conduce a un aumento de la volatilización. Esto es debido a que el aire sin humedad seca rápidamente el suelo, disminuyendo la presión de vapor de los compuestos lo que provoca un descenso en la volatilización. La mayor variación por este cambio se observa en el metolacoloro y la menor en la pendimetalina.

* El aumento de temperatura da lugar a un incremento en la volatilización de estos compuestos, ya que aumenta la presión de vapor.

* El efecto del tipo de suelo está en relación con el contenido en materia orgánica al tratarse de compuestos no polares; así la volatilización varía inversamente con el contenido en materia orgánica por el incremento en la adsorción de estos compuestos. Debido a esto se obtiene mayor volatilización con el suelo de la Canaleja.

CAPITULO III

* La atrazina presenta vidas medias de 23 y 53 días en las condiciones ensayadas durante la época estival y empleando un riego entre 10 y 40l/m² a la semana. Posteriormente y cuando ya no se riega y las condiciones meteorológicas son más suaves, disminuye la disipación de este compuesto por lo que aumenta la vida media y puede alcanzar niveles residuales transcurridos 9 meses desde la aplicación entre el 20 y el 39% de la concentración inicial. La concentración máxima de atrazina obtenida en la segunda capa es del 5% con un riego de 10l/m² y puede alcanzar el 17% de la dosis inicial cuando se aumenta la irrigación (40l/m²).

* La desetilatrazina presenta concentraciones muy pequeñas tanto en la primera capa, cuya máxima concentración respecto a la inicial de atrazina es del 8%, como en la segunda, que en las condiciones más favorables solo es del 4.5%.

* El comportamiento del metolacloro es similar al de la atrazina, con vidas medias de 21 y 48 días en las mismas condiciones experimentales. El nivel residual al final del cultivo está entre el 19% y el 7%. La máxima concentración que se alcanza en la segunda capa puede ser del 3.5% al 31% de la dosis inicial según las condiciones de riego.

* El alacloro presenta vidas medias en la capa arable del suelo entre 16 y 30 días. Su movilidad es baja, ya que en las condiciones más favorables para que se produzca sólo se obtiene un 5% de la concentración inicial en la segunda capa.

* La pendimetalina presenta una persistencia en suelo muy alta, obteniéndose vidas medias entre 100 y 190 días. La movilidad de este compuesto es muy baja, 5% de la concentración inicial en las condiciones más favorables estudiadas, debido a su alta adsorción y su baja solubilidad en agua.

* La etalfluralina presenta vidas medias bajas en las condiciones ensayadas, obteniéndose valores entre 13 y 17 días. Su movilidad en el suelo es prácticamente nula debido a su alta adsorción y su baja solubilidad en agua, además en estos ensayos, por las condiciones experimentales realizadas, se ha favorecido la volatilización y fotólisis de este compuesto, disminuyendo así las posibilidades de lixiviación.

* La pendimetalina es el compuesto que presenta una vida media en campo más alta, seguida de la atrazina y del metolacloro, los cuales presentan valores muy

similares. El alacloro y la etalfluralina tienen vidas medias muy bajas.

* La movilidad de la atrazina y del metolcloro es también bastante similar. El alacloro presenta una movilidad pequeña y las dinitroanilinas, pendimetalina y etalfluralina, tienen una movilidad prácticamente nula.

CAPITULO IV

* El modelo de Walker no presenta resultados muy buenos en ninguno de los casos aplicados aunque en general se aceptan errores de un 30% en los modelos de simulación en campo debido al alto grado de variabilidad que presentan los experimentos en campo.

* El modelo Leachp presenta resultados muy satisfactorios en todos los casos, siendo las simulaciones tanto en la primera capa como en la segunda muy similares a los valores obtenidos tanto para los distintos herbicidas como para simular diferentes condiciones climáticas. Además los resultados obtenidos en la simulación de los niveles residuales de atrazina son bastante satisfactorios.

* El modelo leacha presenta buenos resultados cuando las condiciones de riego no son muy fuertes, mientras que en algunos casos, dependiendo del efecto que tiene la humedad del suelo sobre la degradación del herbicida a simular, la cantidad de herbicida determinada en la primera capa es superior a la real mientras que al no simular bien la lixiviación la cantidad de herbicida en la segunda capa es inferior a la real.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Adams, C.D. and Thurman, E.D. 1994. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20(3): 540-547.

Addiscott, T.M. and Wagenet, R.J. Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *J. Soil Science.* 36 (1985), 411-424.

Ahuja, L.R.; Cassel, D.K.; Bruce, R.R. and Barnes, B.B. Evaluation of Spatial Distribution of Hydraulic Conductivity Using Effective Porosity Data. *Soil Science* 148(6) (1989) 404-411.

Ambrus, A.J.; Lantos, E.; Visi, Csatlos, I. and Sarvari, L. General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin soil and water. III. Gas chromatographic analysis and confirmation. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64:3 (1981) 733-768.

Bagnati, R., Benfenati, E.; Davoli, E.; Fanelli, R. *Chemosphere* 17 (1988) 59-65.

Balinova, A. M.; Balinova, I. *Fersenius' J. Anal. Chem.*, 339:6 (1991) 409-412.

Battista, M., Di Corcia, A. and Marchetti, M. High-performance liquid chromatographic method for determining triazine herbicide residues in soil. *J. of vchromatography*, 454, 233-242.

Basta, N. T.; Olness, A. *J. Environ. Qual.*, 21 (1992) 497-502)

Beestman y Deming. Disipation of acetanilide herbicides from soil. *Agron J* 66 (1974). 308-311.

Belluck, D.A.; Benjamin S.L. and Dawson T. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: Risk assessment, policy, and legal implication. 254-273. In Somasundaram and JR Coats (ed). Pesticide transformation products: fate and significance in the environment. Am. Chem. Soc., Washington, DC.(1991).

Berayon, B.F. and Mercado, B.L. Persistence of pendimethalin in the soil. *Phil. Agr.*, 66 (1983) 367-378.

Boesten, J.J.T.I. and Van der Linden, A.M.A. Modelling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *J. Environ. Qual.* 20, (1991), 425-435.

Bouchard, D.C. and Wood, A.L. 1988. Pesticide sorption on geological materials of varying organic carbon content. *Toxicol. Ind. Health* 4: 341-349.

Bogus, E.R.; Watschke, T.L.; Mumma, R.O. Utilization of solid-phase extraction and reversed-phase and ion-pair chromatography in the analysis of seven agrochemicals

in water. *Journal of agricultural and food chemistry* (USA). (Jan 1990). v. 38(1) p. 142-144.

Bowman, B.T. 1990. Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in plainfield sand, and atrazine and isazofos in honeywood silt loam, using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 9:453-461.

British Crop protection Council and Royal Society of Chemistry. The pesticide manual incorporating the agrochemicals Handbook. In Clive Tomlin (ed)., Tenth Edition, 1994, p. 51, p. 693.

EPA Washington DC. Determination of alachlor, butachlor and propachlor in wastewater, (1983). pp1-12.

Burgard D.J.; Koskinen W.C.; Dowdy R.H. y Cheng H.H. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. 1993. *Weed Science* 41: 648-655.

Brooks, M.; Jenkins, J.; Jiménez, M.; Quinn, T.; Clark, J. M. *Analyst* 114 (1989) 405-406.

Burkhard, N.; Guth, J. A. *Pestic. Sci.*, 12 (1981) 37-44.

Cessna, A. J.; Hoet, N. W.; Drew, B. N. Tolerance and residues studies of trialleto in lentils. *Can. J. Plant Sci.*, 60 (1980) 1283-1288.

Cockran W.G. y Cox G.M. (1966). *Experimental designs*, 2 ed. p335. New York: Wiley.

Comfort, S.D.; Inskip, W.P. and Macur, R.E. 1992. Degradation and Transport of Dicamba in a Clay Soil. *J. Environ. Qual.* 21:653-658.

Cooper, R.J.; Jenkius, J.J.; Curtis, A.S. *Journal Environmental Quality*. 19:3 (1990) 508-513.

Day, E. W. *Analytical Methods for Pesticide and Plant Growth Regulators*. Vol X. (1978) Ed. G. Zweig and J. Sherma. Academic Press, New York. pp.341-352.

Davi, L. M.; Baldi, M., Perazzi, L.; Liboni, P&M. *Pest. Sci.* 35 (1992) 63-67.

Del RE, A.M.M.; Capri, E; Bergamaschi, E; Trevisan, M. Herbicides Movement and Persistence in Soil: Comparison Between Experimental Data and Predictions of a Mathematical Model. *Pesticides in Soil, BCPC*, 47 (1991) 213-219.

Díaz, M.C.; Garrido, S.; De Antonio, R. *Contaminación agraria difusa*. El Campo, 93-107.

Durand, G., Bouvot, V., Barceló, D. *J. Chromatogr.*, 607 (1992) 319-327.

Economic Commission for Europe. *Impact of Agriculture in the Environment*. In *The environment in Europe and North-America*. United Nations: Geneva, New York. (1992).

EPA. 1990. *National survey of pesticides in drinking water wells*; Environmental Protection Agency. Washington, DC.

Fehringer N.V. and Walters S.M. Evaluation of capillary gas chromatography for pesticide and industrial chemical residue analysis. I. Comparison of retention ratios obtained on methyl silicone-coated capillary columns with published values for packed columns. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67:1 (1984) 91-95.

Fehringer N.V. and Walters S.M. Evaluation of capillary gas chromatography for pesticide and industrial chemical residue analysis. II. Comparison of quantitative results obtained on capillary and packed columns. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 69:1 (1986) 90-93.

Feng, P.C.C.; Wratten, S.J.; Horton, S.R.; Sharp, C.R.; Logusch, E.W. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for alachlor and its application to the analysis of environmental water samples. *Journal of agricultural and food chemistry* (USA). (Jan 1990). v. 38(1) p. 159-163

Frank, R.; Clegg, B.S. and Patni, N.K. Dissipation of atrazine on a clay loam soil, Ontario, Canada, 1986-90. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21 (1991) 41-50.

García-Valcárcel, A. I., Sánchez-Brunete, C.; Martínez, L.; Tadeo, J.L. Determination of dinitroaniline herbicides in environmental samples. *J. Chromatography A*, 1995 (in press).

Graham, J.F. and Conn, J.S. Sorption of metribuzin and metolachlor in Alaskan Subarctic agricultural soils. *Weed Science.* 40 (1992) 155-160.

Grass, B. ; Wendawian, B. W.; Rüdél, H. *Chemosphere*, 28:3 (1994) 491-499.

Glotfelty, D. E.; Taylor, A. W.; Turner, B. C.; Zoller, W. H. *J. Agric. Food Chem.*, 32 (1984) 638-643.

Grosser Z.A.; Ryan J.F. and Dong M.W. Review. Environmental chromatographic methods and regulations in the United State of America. *Journal of Chromatography*,

642 (1993) 75-87.

Grover, R.; Kerr, L. A.; Khan, S. U. Multidetector gas chromatographic determination and confirmation of airborne triallate residues in Saskatchewan. *J. Agric. Food Chem.*, 29 (1981) 1082-1084.

Hammarstrand K. *Gas chromatographic analysis of pesticides*. Varian associates. 1976 1-94.

Hartge, K.H. Saturated hydraulic conductivity measurement at soil core samples and its evaluation. *Soil technology*, 6 (1993) 115-121.

Hollis, J.M. and Woods, S.M. 1989. The Measurement and Estimation of Saturated Soil Hydraulic Conductivity. SSLRC Research Report for MAFF Project. Soil Survey and Tand Research Centre Silsoe Campus. Silsoe, BEDS MK 45 4DT. (1989) pp.9-12.

Hutson, J.L. and Wagenet, R.J. 1992. LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model. A Process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences. New York State College of Agriculture and Life Sciences. Cornell University. Ithaca, New York.

Hutson, J.L. and Wagenet, R.J. A pragmatic field-scale approach for modeling pesticides. *Journal of Environmental Quality*. 22 (1993) 494-499.

Jabro, J.D. Estimation of saturated hydraulic conductivity of soils from particle size distribution and bulk density data. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. 35, (1992) 557-560.

Junk, G.A. and Richard, J.J. *Anal. Chem.*, 60 (1988) 451-454.)

Kennedy, J.M. and Talbert, R.E. Comparative persistence of dinitroaniline type herbicides on the soil surface. *Weed Sci.*, 25 (1977) 373-381.

Koskinen, W. C.; Jarvis, L. J.; Dowdy, D. L.; Buhler, D. D. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 (1991) 561-562.

Lawruk, T.S.; Hottenstein, C.S.; Herzog, D.P.; Rubio, F.M. Quantification of alachlor in water by a novel magnetic particle-based ELISA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (1992). V.48, no. 5, pp. 643-650;

Leoni, V.; Cremisini, C.; Casuccio, A.; Gullotti, A. *Pest. Sci.*, 31 (1991) 209-220.

Linacre, E. 1977. A Simple Formula for Estimating Evaporation Rates in Various

Climates, Using Temperature Data Alone. *Agricultural Meteorology* 18:409-424.

Maajewski, M.; Desjardins, R.; Rochette, P.; Pattey, E.; Seiber, J.; Glotfelty, D.
Env. Sci. Technol., 27 (1993) 121-128)

Macomber, C.; Bushway, R.J.; Perkins, L.B.; Baker, D.; Fan, T.S.; Ferguson, B.S.
Determination of the ethanesulfonate metabolite of alachlor in water by
high-performance liquid chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*
(USA). (1992). V 40(8) p. 1450-1452.

Marucchini, C.; Scarponi, L.; Perucci, P. *Agrochimica*, 32:5-6 (1988) 536-540).

Mattern, G.C., Louis, J.B. and Rosen. J.D. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74:6 (1991)
982-986.

Marucchini, C.; Scarponi, L.; Perucci, P. *Agrochimica*, 32:5-6 (1988) 536-540.

Nicholls, P.H.; Walker, A & Baker, R.J. 1982. Measurement and Simulation of the
Movement and Degradation of Atrazine and Metribuzin in a Fallow Soil. *Pestic. Sci.*
13:484-492.

Obrador, A.; Lechón, Y. and Tadeo, J.L. 1993. Simulation of atrazine persistence in Spanish soils. *Pestic. Sci.* 37: 301-308.

Parochetti, J. V.; Hein, E. R. *Weed Sci.*, 5 (1973) 469-473),

Parochetti, J. V.; Dec JR, G. W.; Burt, G. W. *Weed Sci.*, 24:6 (1976) 529-532.

Pennell, K.D.; Hornsby, A.G.; Jessup, R.E. and Rao, P.S.C. 1990. Evaluation of Five Simulation Models for Predicting Aldicarb and Bromide Behaviour Under Field Conditions. *Water Resources Research* 26(11):2679-2693.

Popl, M.; Voznáková, Z.; Tatar, V.; Strnadová, J. *J. Chromatogr. Sci.*, 21 (1983) 39-42.

Potter, T.L.; Carpenter, T.; Putnam, R.; Reddy, K.; Clark, J.M. Rapid method for analysis of atrazine and acetanilide herbicides in groundwater by micro liquid/liquid extraction. *Journal of agricultural and food chemistry* (USA). (1991). v. 39(12) p. 2184-2187.

Rawls W.J. & Brakensiek, D.L. 1985. Prediction of Soil Water Properties for Hydrologic Modelling. Proceedings of Symposium on Watershed Management. American Society Civil Engineers, New York, pp.293-299.

Rawls, W.J., Brakensiek, D.L. and Saxton, K.E. Estimation of Soil Water Properties. Transactions of the ASAE, pp.1316-1320.

Roy, W.R. and Krapac, I.G. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon materials. *J. Environ. Qual.* 23(3), (1994) 549-556.

Sánchez-Brunete, C.; Martínez, L. and Tadeo, J.L. Determination of corn herbicides by GC-MS and GC-NPD in environmental samples. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (1994) 2210-2214.

Sánchez-Brunete, C.; Tadeo, J.L. *Química Analítica* (1995) in press.

Schlaeppli, J.M.; Moser, H.; Ramsteiner, K. Determination of metolachlor by competitive enzyme immunoassay using a specific monoclonal antibody. *Journal of agricultural and food chemistry* (USA). (1991). V. 39(8) p. 1533-1536.

Simal, J.; Paseiro, P.; González, V.; Romero, A. *J. Agric. Food Chem.*, 41 (1993) 674-677.

Singh, G.; Spencer, W.F.; Cliath, M.M. and van Genuchten, M.Th. Sorption behavior of s-Triazine and thiocarbamate herbicides on soils. *Journal of Environmental Quality*. 19 (1990) 520-525.

Singh and Kulshrestha, 1991. Microbial degradation of pendimethalin. *J. Environ Sci Health* b26(3) 309-321.

USEPA, 1988. Pesticide fact book. U.S.

Smith, A.E. and Walker A.: A quantitative study of asulam persistence in soil. *Pest. Sci.* 8, 449 (1977).

Smith, W.N.; Prasher, S.O.; Barrington, S.F. Evaluation of PRZM and Leachmp on Intact Soil Columns. *American Society of Agricultural Engineers* 34 (6) (1991) 2413-2420.

Spencer, W. F.; Cliath, M. M. *J. Agric. Food Chem.*, 22:6 (1974) 987-991.

Stahnke, G.K.; Shea, P.J.; Tupy, D.R.; Stougaard, R.N. and Shearman, R.C. Pendimethalin dissipation in Kentucky Bluegrass Turf. *Weed Science*, 39 (1991) 97-103.

Sun H.L.; Sheets T.J.; Corbin, F.T. 1990. Transformation of alachlor by microbial communities. *Weed Science*, 38, 416-420.

Sury, W. A.; Grover, R., Spencer, W. F., Farmer, W. J. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 (1980) 446-450.

Swann, C. W.; Behrens, R. *Weed Sci.*, 20:2 (1972) 147-149.

Trevisan, M.; Capri, E.; Ghebbioni, C.; Del RE, A.A.M. 1991. Field Persistence of Alachlor in Soil and its Residues in Maize. *BCPC-Weeds*, 4D-9:529-536.

Tucker, W.A. and Nelken, L.H. "Diffusion Coefficients in Air and Water" in Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behaviour of Organic Compounds. Warren J. Lyman W.F. Reeh and D.H. Rosenblatt. Mac Graw-Hill Book Company. (1982).

Usoroh, N.J.; Hance, R.J. The effect of temperature and water content on the rate of decomposition of the herbicide minuron in soil. *Weed Res.* 14, 19-21 (1974).

Wagenet, R.J. and Rao, P.S.C. 1990. Modeling pesticide fate in soils. p. 351-399. In H.H. Cheng (ed) Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. *Soil Science Society of America*, Inc. Madison, Wisconsin.

Wagenet R.J. and Hutson J.L. 1986. Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone. *J. Environ Qual* 15: 315-322.

Wagenet, R.J.; Hutson, J.L. and Biggar, J.W. 1989. Simulating the fate of a volatile pesticide in unsaturated soil: a case study with DBCP. *J. Environ Qual* 18: 74-84.

Walker, A. Use of a simulation model to predict herbicide persistence in the field. *Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-soil.* p.240 1973.

Walker, A. A simulation model for prediction of herbicide persistence. *J. Environ. Quality* 3, 396 (1974).

Walker, A. Simulation of herbicide persistence in soil. I. Simazine and prometryne. *Pest. Sci.* 7,41 (1976 a).

Walker, A. Simulation of herbicide persistence in soil. II. Simazine and linuron in long-term experimnets. *Pest. Sci.* 7, 50 (1976b).

Walker, A. Simulation of herbicide persistence in soil. III. Propyzamide in different soil types. *Pest. Sci.* 7, 59 (1976c).

Walker, A. Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. *Weed Res.* 18, 305 (1978).

Wauchope, R.D.; Butler, 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* 123:1-155.

West, S. D.; Weston, J. H.; Day, E. W. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 71:6 (1988) 1082-1085.

Wills G.H.; Wander R.C. y Southwick L.M. 1974. *J. Environ Qual.* 3 262-265.

Wylie P.L. and Oguchi, R. Pesticide analysis by gas chromatography with a novel atomic emission detector. *J. Chromatography*, (1990). 131-142.

Zheng, S.-Q. Cooper, J.-F. and Fontanel, P. Movement of pendimethalin in soil of the south of France. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50 (1993) 492-498.

Zimdahl, R.L.; Catizone, P. and Butcher, A.C. Degradation of Pendimethalin in Soil. *Weed Science*, 32 (1984) 408-412.