

TESIS DOCTORAL

**APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE ALMAZARAS EN
SUELOS DE OLIVAR Y DE LAS VEGAS DEL GUADIANA:
EFECTOS EN LA DINÁMICA DE LOS HERBICIDAS MCPA,
S-METOLACLORO Y METRIBUZINA**

DAVID PEÑA ABADES

BIOLOGÍA VEGETAL, ECOLOGÍA Y CIENCIAS DE LA TIERRA

Conformidad de los directores:

Memoria que para optar al Grado de Doctor con mención Europea por la Universidad de Extremadura presenta D. David Peña Abades, realizada en el Área de Edafología y Química Agrícola bajo la dirección de los profesores Dr. D. Antonio López Piñeiro del Departamento de Biología Vegetal, Ecología y Ciencias de la Tierra de la Universidad de Extremadura y Dr. D. Ángel Albarrán Liso del Departamento del Medio Agronómico y Forestal de la Universidad de Extremadura.

Fdo: Dr. Antonio López Piñeiro

Fdo: Dr. Ángel Albarrán Liso

2013

AGRADECIMIENTOS

Desde estas líneas me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar quiero mostrar mi agradecimiento hacia mis directores, Dr. Antonio López Piñeiro y Dr. Ángel Albarrán Liso, es muchísimo el tiempo y enorme el esfuerzo que habéis dedicado en mi formación desde el primer día que os conocí, siendo muchas las horas y días los que hemos pasado juntos, quitándoselo a vuestras familias y aficiones para que hoy yo pueda presentar esta tesis, es imposible recompensarlo pero si reconocerlo y agradecerlo, os considero un ejemplo a seguir y ojalá se cumplan todas vuestras expectativas a nivel profesional y personal porque serán más que merecidas, de corazón un millón de gracias.

Me gustaría expresar mi agradecimiento a la Junta de Extremadura por la concesión de la beca para la formación predoctoral de personal investigador, en el marco de los programas y las prioridades establecidas por el III PRI + D + I (2005-2008). Agradecer la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto AGL 2007-65771-CO2-02) del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto AGL 2010-21421-CO2-02). Agradecer a la Universidad de Extremadura por las ayudas concedidas encuadradas en el marco, Plan de Iniciación a la Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación, de contratos puente para becarios predoctorales así como para la realización de la estancia en el centro de investigación Rothamsted Research, North Wyke, en UK, agradeciendo a todo su personal la hospitalidad y ayuda recibida durante dicha estancia, al igual que a todo el personal de la Unidade de Investigação de Química Ambiental, del Instituto Superior de Agronomía en Lisboa, Portugal, donde también tuve el gusto de realizar una estancia breve.

Dar las gracias a Dña. M^a Jesús Liso Rubio, catedrática en el Área de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Extremadura, por su gran ayuda en la determinación de la mineralogía de las arcillas.

También me gustaría dar las gracias a mis compañeros de laboratorio, Dámaso, Daniel y Javier, por todos los buenos momentos que hemos compartido juntos y por vuestra gran ayuda a lo largo de este tiempo. Agradecimiento también para Pilar, Iván y Guadalupe, todos vosotros habéis contribuido a que reine un gran ambiente en los laboratorios, extender también el agradecimiento a todo el personal del Área de Edafología y Química Agrícola y de la Facultad de Ciencias.

Expresar mi agradecimiento a Nuria, demostrándome día tras día ser una excelente persona, has realizado un gran esfuerzo y sacrificio en esta época de mi vida, pensando siempre en mi beneficio y ello sin duda, me ha ayudado mucho para alcanzar esta meta, muchas gracias.

Por último, dar las gracias a mis padres y hermano por toda vuestra ayuda y cariño a lo largo de toda mi vida, muchas gracias por la educación y valores que me habéis inculcado, mostrándome que con trabajo e ilusión todo es posible, siento un gran orgullo y admiración por vosotros.

A todos vosotros, muchas gracias.

“El secreto de mi felicidad está en no esforzarse por el placer, sino en encontrar el placer en él”

André Gide

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	1
Abstract	5
1. Introducción.....	9
2. Objetivos	17
3. Revisión Bibliográfica.....	21
3.1. Residuos orgánicos	23
3.1.1. Residuos generados en la extracción del aceite de oliva.....	23
3.1.2. Utilización de residuos como enmiendas orgánicas.....	30
3.2. Plaguicidas y medio ambiente.....	32
3.2.1. Definición y mercado	32
3.2.2. Marco legislativo	34
3.2.3. Dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	37
3.2.3.1. Procesos de transferencia.....	38
3.2.3.1.1. Adsorción-desorción	39
3.2.3.1.2. Lixiviación	54
3.2.3.1.3. Escorrentía.....	58
3.2.3.1.4. Volatilización.....	59
3.2.3.1.5. Absorción por plantas y organismos.....	60
3.2.3.2. Procesos de transformación	61
3.2.3.2.1. Biodegradación	61
3.2.3.2.2. Degradación química.....	63
3.2.3.2.3. Fotodegradación.....	63
3.2.4. Herbicidas	64
3.2.4.1. MCPA	65
3.2.4.2. S-metolacoloro	70
3.2.4.3. Metribuzina	74

3.2.5. Problemas originados por el uso de plaguicidas. Contaminación de suelos y aguas.....	77
3.2.6. Influencia de las enmiendas orgánicas en la dinámica de los plaguicidas	82
3.3. Sistemas agrícolas en Extremadura	86
4. Materiales y Métodos.....	89
4.1. Enmiendas orgánicas	91
4.1.1. Alperujo fresco	91
4.1.2. Orujo fresco	92
4.1.3. Alperujo compostado	93
4.2. Suelos	96
4.3. Tratamientos	100
4.3.1. Tratamientos con enmiendas aplicadas en laboratorio	100
4.3.2. Tratamientos con enmiendas aplicadas en campo	101
4.4. Herbicidas	102
4.4.1. MCPA	102
4.4.2. S-metolacoloro	103
4.4.3. Metribuzina	104
4.5. Preparación de las muestras de suelo y análisis generales de suelos y enmiendas	105
4.6. Estudios de adsorción-desorción	110
4.7. Estudios de disipación	113
4.8. Estudios de lixiviación	115
4.8.1. Estudios de lixiviación con columnas alteradas	115
4.8.2. Estudios de lixiviación con columnas inalteradas	117
4.9. Estudios de persistencia y movilidad en campo	118
4.10. Ensayos de bioeficacia	119
4.11. Métodos de análisis para los herbicidas.....	121
4.12. Análisis estadístico	122

5. Resultados y Discusión	123
5.1. Características de los suelos	125
5.2. Estudios con MCPA.....	137
5.2.1. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio.....	139
5.2.1.1. Estudios de adsorción-desorción	139
5.2.1.2. Estudios de disipación	149
5.2.1.3. Estudios de lixiviación.....	158
5.2.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo	168
5.2.2.1. Estudios de adsorción-desorción	168
5.2.2.2. Estudios de disipación	171
5.2.2.3. Estudios de lixiviación.....	173
5.2.2.3.1. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas alteradas	174
5.2.2.3.2. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas inalteradas	176
5.2.2.4. Estudios de persistencia y movilidad en parcelas experimentales	179
5.3. Estudios con S-metolaclo	185
5.3.1. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio.....	187
5.3.1.1. Estudios de adsorción-desorción	187
5.3.1.2. Estudios de disipación	195
5.3.1.3. Estudios de lixiviación.....	202
5.3.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo	210
5.3.2.1. Estudios de adsorción-desorción	210
5.3.2.2. Estudios de disipación	214
5.3.2.3. Estudios de lixiviación.....	218
5.3.2.3.1. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas alteradas	218
5.3.2.3.2. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas inalteradas	221
5.3.2.4. Estudios de persistencia y movilidad en parcelas experimentales	224
5.3.3. Ensayos de bioeficacia	229

5.4. Estudios con Metribuzina	235
5.4.1. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio	237
5.4.1.1. Estudios de adsorción-desorción.....	237
5.4.1.2. Estudios de disipación.....	248
5.4.1.3. Estudios de lixiviación	255
5.4.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo	264
5.4.2.1. Estudios de adsorción-desorción.....	264
5.4.2.2. Estudios de disipación.....	268
5.4.2.3. Estudios de lixiviación	271
6. Conclusiones	275
7. Conclusions	281
8. Referencias Bibliográficas	287

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.2.1. Procesos de transferencia y transformación de la dinámica de los plaguicidas en el suelo	38
Tabla 4.1.1. Propiedades del alperujo	92
Tabla 4.1.2. Propiedades del orujo	93
Tabla 4.1.3. Propiedades del alperujo compostado	95
Tabla 4.2.1. Propiedades generales de los suelos utilizados (0-30) cm	99
Tabla 4.3.1. Tratamientos realizados con la enmienda de alperujo	100
Tabla 4.3.2. Tratamientos realizados con la enmienda de orujo	100
Tabla 4.3.3. Tratamientos realizados con la enmienda de alperujo compostado.....	101
Tabla 5.1.1. Propiedades de los suelos originales y enmendados	127
Tabla 5.1.2. Mineralogía de la fracción arcilla en los diferentes suelos originales	132
Tabla 5.2.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de MCPA	141
Tabla 5.2.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	154
Tabla 5.2.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de MCPA	162
Tabla 5.2.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución	167
Tabla 5.2.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de MCPA	169
Tabla 5.2.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	172
Tabla 5.2.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de MCPA. Columnas alteradas	175
Tabla 5.2.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas	176
Tabla 5.2.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de MCPA. Columnas inalteradas	178

Tabla 5.2.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas inalteradas	179
Tabla 5.2.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA tras el estudio de persistencia	182
Tabla 5.3.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de S-metolacoloro	189
Tabla 5.3.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolacoloro y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	198
Tabla 5.3.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de S-metolacoloro	206
Tabla 5.3.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de S-metolacoloro extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución	209
Tabla 5.3.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de S-metolacoloro	212
Tabla 5.3.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolacoloro y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	217
Tabla 5.3.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de S-metolacoloro. Columnas alteradas	220
Tabla 5.3.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de S-metolacoloro extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas	221
Tabla 5.3.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de S-metolacoloro. Columnas inalteradas	223
Tabla 5.3.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de S-metolacoloro extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas inalteradas	224
Tabla 5.3.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolacoloro tras el estudio de persistencia	228
Tabla 5.3.12. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro y alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la germinación de <i>Lolium Perenne</i>	231
Tabla 5.4.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de metribuzina	239

Tabla 5.4.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de metribuzina y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	251
Tabla 5.4.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de metribuzina	258
Tabla 5.4.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de metribuzina extraída a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución	263
Tabla 5.4.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de metribuzina	265
Tabla 5.4.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de metribuzina y sobre la actividad deshidrogenasa (AD)	271
Tabla 5.4.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de metribuzina. Columnas alteradas	273
Tabla 5.4.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de metribuzina extraída a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas	274

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.1. Esquema de extracción del aceite de oliva	25
Figura 3.2.1. Evolución del consumo de productos fitosanitarios en España	33
Figura 3.2.2. Vías de entrada de los plaguicidas al suelo	37
Figura 3.2.3. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo	38
Figura 3.2.4. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al. (1960)	44
Figura 4.1.1. Formación de la pila de compostaje	94
Figura 4.1.2. Volteo de la pila de compostaje	95
Figura 4.2.1. Localización de los suelos de estudio	97
Figura 4.3.1. Esquema de las parcelas de los tratamientos con enmiendas aplicadas en campo	102
Figura 4.4.1. Fórmula semi-desarrollada del herbicida MCPA	103
Figura 4.4.2. Fórmula semi-desarrollada del herbicida S-metolacoloro	104
Figura 4.4.3. Fórmula semi-desarrollada del herbicida metribuzina	104
Figura 4.8.1. Columnas alteradas utilizadas en el experimento de lixiviación	116
Figura 4.8.2. Columnas inalteradas utilizadas en el experimento de lixiviación	118
Figura 4.10.1. Siembra de las semillas <i>Lolium Perenne</i> para el ensayo de bioeficacia	120
Figura 4.10.2. Medida de la longitud de las plantas <i>Lolium Perenne</i> para el ensayo de bioeficacia	121
Figura 4.11.1. Cromatógrafo Water 2695 HPLC System	122
Figura 5.1.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo y orujo sobre los volúmenes de poro relativos (histograma) y acumulados (curva)	134
Figura 5.1.2. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los volúmenes de poro relativos (histograma) y acumulados (curva)	135
Figura 5.2.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de MCPA en los diferentes suelos	140
Figura 5.2.2. Influencia del pH edáfico en la adsorción de MCPA en los suelos originales	144
Figura 5.2.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de MCPA en los suelos S1 y S2	147

Figura 5.2.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de MCPA en los suelos S3 y S4	148
Figura 5.2.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S1 y S2	151
Figura 5.2.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S3 y S4	152
Figura 5.2.7. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA en los tratamientos de los suelos S1 y S2	160
Figura 5.2.8. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA en los tratamientos de los suelos S3 y S4	161
Figura 5.2.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de MCPA	169
Figura 5.2.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de MCPA	171
Figura 5.2.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación	172
Figura 5.2.12. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA. Columnas alteradas	174
Figura 5.2.13. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA. Columnas inalteradas	177
Figura 5.2.14. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la extracción de MCPA a diferentes profundidades y a diferentes días desde la aplicación del herbicida: (A) alperujo y (B) orujo	181
Figura 5.3.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de S-metolaclo-ro en los diferentes suelos	188
Figura 5.3.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de S-metolaclo-ro en los suelos S1 y S2	193
Figura 5.3.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de S-metolaclo-ro en los suelos S3 y S4	194
Figura 5.3.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de S-metolaclo-ro (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S1 y S2	196
Figura 5.3.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de S-metolaclo-ro (A) y sobre la actividad	

deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S3 y S4	197
Figura 5.3.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro en los tratamientos de los suelos S1 y S2	204
Figura 5.3.7. Efecto de la aplicación de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro en los tratamientos de los suelos S3 y S4	205
Figura 5.3.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de S-metolacoloro	211
Figura 5.3.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de S-metolacoloro	214
Figura 5.3.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de S-metolacoloro (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación	215
Figura 5.3.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro. Columnas alteradas	219
Figura 5.3.12. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro. Columnas inalteradas	222
Figura 5.3.13. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la extracción del S-metolacoloro a diferentes profundidades y a diferentes días desde la aplicación del herbicida: (A) alperujo y (B) orujo	225
Figura 5.3.14. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro en la germinación de <i>Lolium Perenne</i> . Ensayos de bioeficacia	232
Figura 5.3.15. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro y alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la longitud de la planta <i>Lolium Perenne</i>	233
Figura 5.4.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de metribuzina en los diferentes suelos	238
Figura 5.4.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de metribuzina en los suelos S1 y S2	246
Figura 5.4.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de metribuzina en los suelos S3 y S4	247
Figura 5.4.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación de los tratamientos de los suelos S1 y S2	249
Figura 5.4.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación de los tratamientos de los suelos S3 y S4	250

Figura 5.4.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina en los tratamientos de los suelos S1 y S2	256
Figura 5.4.7. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina en los tratamientos de los suelos S3 y S4	257
Figura 5.4.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de metribuzina	264
Figura 5.4.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de metribuzina	268
Figura 5.4.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación	269
Figura 5.4.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina	272

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Alperujo
AA	Alperujo envejecido
AAO	Agencia para el aceite de oliva
AD	Actividad deshidrogenasa
AEPLA	Asociación empresarial para la protección de las plantas
AF	Ácidos fúlvicos
AH	Ácidos húmicos
ANOVA	Análisis de la varianza
C/N	Relación carbono/nitrógeno
CE	Conductividad eléctrica
C_e	Concentración de equilibrio
C_i	Concentración inicial
COS	Carbono orgánico soluble
COT	Carbono orgánico total
C_s	Cantidad de soluto adsorbida
ECPA	European crop protection association
EEUU	Estados Unidos
FAD	Fibra ácido detergente
FND	Fibra neutro detergente
H	Histéresis
HPLC	High performance liquid chromatography
ICCM	Gestión de los productos químicos
IH	Índice de humificación
INT	2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio
INTF	Iodonitrotetrazolioformazán
k_{co}	Coefficiente de distribución en función del carbono orgánico total
k_d	Coefficiente de distribución
k_f	Coefficiente de adsorción

LAD	Lignina ácido detergente
MAGRAMA	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
n_f	Intensidad de adsorción
NT	Nitrógeno total
O	Orujo extractado
OA	Orujo extractado envejecido
OMS	Organización mundial de la salud
RD	Real decreto
S1	Suelo 1 (Franco)
S2	Suelo 2 (Franco arenoso)
S3	Suelo 3 (Arcilloso)
S4	Suelo 4 (Franco arcillo-arenoso)
SAICM	Enfoque estratégico para la gestión de los productos químicos
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
UE	Unión Europea
USEPA	Agencia de protección ambiental de estados unidos
UCASUL	Uniao de cooperativas agrícolas do sul
S1A2.5	Suelo 1 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo fresco
S1A5	Suelo 1 enmendado al 5% (p/p) con alperujo fresco
S1O2.5	Suelo 1 enmendado al 2.5% (p/p) con orujo extractado fresco
S1O5	Suelo 1 enmendado al 5% (p/p) con orujo extractado fresco
S1AC2.5	Suelo 1 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo compostado
S1AC5	Suelo 1 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo compostado
S2A2.5	Suelo 2 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo fresco
S2A5	Suelo 2 enmendado al 5% (p/p) con alperujo fresco
S2O2.5	Suelo 2 enmendado al 2.5% (p/p) con orujo extractado fresco
S2O5	Suelo 2 enmendado al 5% (p/p) con orujo extractado fresco
S2AC2.5	Suelo 2 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo compostado
S2AC5	Suelo 2 enmendado al 5% (p/p) con alperujo compostado
S3A2.5	Suelo 3 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo fresco

S3A5	Suelo 3 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo fresco
S3O2.5	Suelo 2 enmendado al 2.5% (p/p) con orujo extractado fresco
S3O5	Suelo 2 enmendado al 2.5% (p/p) con orujo extractado fresco
S3AC2.5	Suelo 3 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo compostado
S3AC5	Suelo 3 enmendado al 5% (p/p) con alperujo compostado
S4A2.5	Suelo 4 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo fresco
S4A5	Suelo 4 enmendado al 5% (p/p) con alperujo fresco
S4A10	Suelo 4 enmendado al 10% (p/p) con alperujo fresco
S4O2.5	Suelo 4 enmendado al 2.5% (p/p) con orujo extractado fresco
S4O5	Suelo 4 enmendado al 5% (p/p) con orujo extractado fresco
S4O10	Suelo 4 enmendado al 10% (p/p) con orujo extractado fresco
S4AC2.5	Suelo 4 enmendado al 2.5% (p/p) con alperujo compostado
S4AC5	Suelo 4 enmendado al 5% (p/p) con alperujo compostado
S4AA5	Suelo 4 enmendado al 5% (p/p) con alperujo envejecido en condiciones de campo
S4AA10	Suelo 4 enmendado al 10% (p/p) con alperujo envejecido en condiciones de campo
S4OA5	Suelo 4 enmendado al 5% (p/p) con orujo extractado envejecido en condiciones de campo
S4OA10	Suelo 4 enmendado al 10% (p/p) con orujo extractado envejecido en condiciones de campo

RESUMEN

La industria agroalimentaria del aceite de oliva genera grandes cantidades de residuos (alperujo y orujo extractado) cuya reutilización es una necesidad ambiental. Estos residuos contienen un elevado contenido en materia orgánica y por ello pueden ser usados como enmiendas orgánicas; esta alternativa, además de ser una interesante estrategia para los suelos de ambiente Mediterráneo, caracterizados por su bajo contenido en materia orgánica, puede minimizar la contaminación de las aguas subterráneas provocadas por la aplicación de plaguicidas y otros agroquímicos. En este sentido, MCPA, S-metolacoloro y metribuzina son herbicidas ampliamente utilizados a nivel mundial y son unos de los contaminantes más importantes en aguas subterráneas y superficiales. El objetivo general de este trabajo fue evaluar el efecto producido por la aplicación de residuos de almazaras frescos, compostados y envejecidos de forma natural en condiciones de campo en la dinámica de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en suelos agrícolas típicos Mediterráneos. Para ello, se seleccionaron tres suelos representativos de las Vegas del Guadiana y un suelo representativo de olivar, que fueron enmendados en laboratorio a las dosis de 0%, 2.5% y 5% en peso seco de alperujo, orujo y alperujo compostado, y en el caso del suelo de olivar, también fue enmendado en campo, a las dosis de 30 Mg ha⁻¹ y 60 Mg ha⁻¹ de alperujo fresco y 27 Mg ha⁻¹ y 54 Mg ha⁻¹ de orujo fresco durante 9 años de forma consecutiva, de manera que la cantidad de enmienda recibida fue similar a los tratamientos que recibieron en laboratorio el 5% y 10% en peso seco de alperujo y de orujo. Los estudios de adsorción-desorción se han llevado a cabo mediante experimentos denominados en batch (por lotes), simultaneando muestras que comprenden al mismo triplicado por cada concentración inicial. La vida media ($t_{1/2}$) fue calculada mediante estudios de incubación. La actividad enzimática deshidrogenasa (AD) también fue monitorizada en los estudios de disipación. Los estudios de lixiviación fueron realizados mediante el uso de columnas alteradas

(rellenadas a mano) e inalteradas (extraídas directamente de la parcela de estudio). En los estudios de campo, con el fin de determinar la persistencia y movilidad de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro, las muestras de suelo fueron tomadas a diferentes profundidades y en distintos tiempos desde la aplicación de los herbicidas.

Los estudios de adsorción-desorción mostraron incrementos significativos en el coeficiente de distribución (k_d), especialmente tras la aplicación al 5% de las diferentes enmiendas orgánicas para todos los herbicidas estudiados. A diferencia del S-metolacoloro, donde k_d presenta muy elevada correlación con el contenido en carbono orgánico total (COT), la adsorción de MCPA y metribuzina incrementa especialmente con el grado de humificación de la enmienda utilizada. La adición de alperujo compostado en el laboratorio disminuyó los valores de $t_{1/2}$ de los herbicidas en todos los suelos. Este hecho coincide con un mayor incremento de la actividad microbiana en estos suelos indicado por los mayores valores de AD registrada en los mismos. Resultados similares fueron observados en los tratamientos que incorporan las enmiendas transformadas de forma natural en condiciones de campo donde MCPA y metribuzina presentan descensos significativos en los valores de $t_{1/2}$. Por el contrario, la aplicación de las enmiendas frescas, tanto alperujo como orujo, aumentó los valores de $t_{1/2}$ de todos los herbicidas. Este hecho fue atribuido, principalmente, al efecto inhibidor que estas enmiendas ejercen en la actividad microbiana. La aplicación de residuos de almazaras afectó al movimiento de los herbicidas en todos los suelos, aunque de distinta manera en función del tipo y estado de la enmienda aplicada y del herbicida seleccionado. La aplicación de alperujo y orujo frescos aumentó significativamente la movilidad del MCPA en los diferentes suelos. Sin embargo, la aplicación de alperujo compostado mostró un descenso significativo en la lixiviación de este herbicida, provocado por la mayor adsorción y degradación del mismo con este tipo de enmienda. En el caso de los herbicidas S-metolacoloro y metribuzina las diferentes enmiendas estudiadas provocaron descensos en su movilidad, siendo éstos

muy importantes en los tratamientos que incorporan alperujo compostado y en los que las enmiendas han sido envejecidas en condiciones de campo.

Experimentos de lixiviación mediante columnas de suelo sin alterar para el suelo de olivar (original y enmendados en campo), también han sido realizados en el caso de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro, revelando que la aplicación de residuos de almazaras que han experimentado un compostaje natural en condiciones de campo, disminuyó significativamente la movilidad de estos herbicidas. Así, en el suelo original de olivar el herbicida MCPA lixivió un 24.2% del total de herbicida aplicado, mientras que para el tratamiento que incorporó 60 Mg ha⁻¹año⁻¹ de alperujo esta cantidad fue un 3.92% e inferior a 1.0% en el caso del tratamiento enmendado con 54 Mg ha⁻¹año⁻¹ de orujo. En el caso del herbicida S-metolacoloro el suelo sin enmendar lixivió un 12.4% del total de herbicida aplicado, mientras que en los enmendados con 60 Mg ha⁻¹año⁻¹ de alperujo y 54 Mg ha⁻¹año⁻¹ de orujo esta cantidad fue 1.86% y 0.97%, respectivamente. Estos resultados coincidieron con los obtenidos en los estudios de persistencia realizados en parcelas experimentales de campo, donde la movilidad de los herbicidas en el perfil del suelo fue menor en los tratamientos que incorporan las enmiendas, especialmente en el caso del S-metolacoloro, situación que concuerda con los incrementos en la adsorción de los herbicidas tras la aplicación de las enmiendas. Esta mayor adsorción no se tradujo en una pérdida de eficacia de la actividad de los herbicidas como demostró el ensayo de bioeficacia para el herbicida S-metolacoloro con semillas de *Lolium Perenne*.

En conclusión, la utilización de residuos de almazaras como enmienda orgánica podría ser una alternativa eficaz a la eliminación de estos residuos y, además, una estrategia muy útil para reducir los riesgos de contaminación de aguas subterráneas por los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en suelos con bajo contenido en materia orgánica, especialmente cuando las enmiendas presentan un elevado grado de humificación.

ABSTRACT

The olive oil agri-food industry generates large amounts of wastes (two-phase olive mill waste called in Spanish “alperujo” and de-oiled two-phase olive mill waste called in Spanish “orujo”) whose reuse has become an environmental obligation. These wastes have high organic matter content. They thus have the potential to be used as organic amendments for soils that are poor in organic matter. This alternative, in addition to being an interesting strategy for Mediterranean soils which are characterized by their low organic matter contents, can minimize contamination of the groundwater caused by the application of pesticides and other agrochemicals. In this context, MCPA, S-metolachlor, and metribuzin are three of the most widely used herbicides worldwide, and are among the most important pollutants of groundwater and surface water. The overall objective of the present work was to evaluate the effect of the application of olive mill waste in the forms fresh, composted, and naturally aged under field conditions, on the dynamics of these three herbicides (MCPA, S-metolachlor, and metribuzin) in typical Mediterranean agricultural soils. To this end, we selected three representative soils of the Vegas del Guadiana region and one representative olive grove soil. These were amended in the laboratory at dose rates of 0%, 2.5%, and 5% dry weight of fresh “alperujo”, fresh “orujo” and composted “alperujo”. The olive grove soil was also amended in the field at doses of 30 Mg ha⁻¹ and 60 Mg ha⁻¹ of fresh “alperujo” and 27 Mg ha⁻¹ and 54 Mg ha⁻¹ fresh “orujo” for 9 years consecutively. These dose rates were designed to be similar to the amounts of amendment received in the laboratory studies at 5 and 10% dry weight of “alperujo” and “orujo”. Adsorption-desorption experiments were carried out in triplicate for each initial concentration. Half-lives ($t_{1/2}$) were determined by means of incubation studies, and dehydrogenase enzymatic activity (DA) was monitored by means of dissipation studies. Leaching was studied on disturbed (hand-filled) and undisturbed (taken directly from the study plot) columns. To determine the persistence and mobility of the

MCPA and S-metolachlor herbicides in the field studies, soil samples were taken at different depths and at different times after the application of the herbicides.

The adsorption-desorption studies showed significant increases in the distribution coefficient (k_d) of all the herbicides studied, especially after application at 5% of the organic soil amendments. The value of k_d for S-metolachlor indicated a very high correlation with total organic carbon content (TOC), while the adsorption of MCPA and of metribuzin were especially positively correlated with the degree of humification of the amendment that had been applied. The addition of composted "alperujo" in the laboratory trials decreased the half-lives of the herbicides in all the soils. This was consistent with a greater increase in microbial activity in these soils as reflected in the higher values of their DA. Similar results were observed in the treatments with incorporations of amendments transformed naturally under field conditions, in which there were significant decreases in the half-lives of MCPA and metribuzin. In contrast, the application of fresh amendments, whether "alperujo" or "orujo" increased the half-lives of all three herbicides. This was mainly attributable to the inhibitory effect that these amendments have on microbial activity. Each of the olive mill waste amendments affected the transport of the herbicides in all soils, although in different ways depending on the herbicide and on the type and condition of the amendment. While the fresh "alperujo" and "orujo" amendments significantly increased MCPA mobility in the different soils, the application of composted "alperujo" significantly decreased the leaching of this herbicide as a result of its greater adsorption and degradation. In the cases of the S-metolachlor and metribuzin herbicides, their mobility was reduced by the different amendments, especially by the composted "alperujo" and by those in which the amendment had been aged in field conditions.

The leaching experiments on the undisturbed olive grove soil columns (original and field-amended) performed with the MCPA and S-metolachlor herbicides showed

the application of olive mill wastes that had undergone natural composting under field conditions to significantly reduce the mobility of those herbicides. For the case of MCPA, 24.2% of the total herbicide applied was leached from the original soil, 3.92% from the soil that had been field-amended at a dose rate of 60 Mg ha⁻¹ yr⁻¹ of "alperujo", and less than 1.0% from the soil amended at a dose rate of 54 Mg ha⁻¹ yr⁻¹ of "orujo". For the case of S-metolachlor, 12.4% of the total herbicide applied was leached from the original soil, 1.86% from the soil that had been field-amended at a dose rate of 60 Mg ha⁻¹ yr⁻¹ of "alperujo", and 0.97% from the soil amended at a dose rate of 54 Mg ha⁻¹ yr⁻¹ of "orujo". These results were coherent with those of the persistence studies in experimental field plots in which the mobility of the herbicides down the soil profile was lower in the treatments incorporating the amendments, especially in the case of S-metolachlor, reflecting the increases in herbicide adsorption following application of the amendments. This greater adsorption did not result in any loss of effectiveness of the herbicides' activity, as was demonstrated by the bioefficacy trial for the herbicide S-metolachlor using *Lolium perenne* seeds.

In conclusion, the use of olive mill waste as organic amendment could be an effective alternative to dispose theses wastes, as well as a useful strategy to contribute to reducing the risk of groundwater contamination by the MCPA, S-metolachlor, and metribuzin herbicides in soils with low organic matter content, especially when the amendments show a high degree of humification.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Una elevada proporción de las producciones agrícolas a nivel mundial, se obtienen bajo climas áridos y semiáridos. De forma general, se puede afirmar que en estas zonas, las condiciones climáticas de temperatura, humedad relativa y luz, favorecen e intensifican la productividad de los cultivos. Por el contrario, y siempre hablando de forma general, los recursos hídricos en estas zonas suelen ser escasos y de calidad deficiente, y los suelos poco fértiles o con una gran tendencia a “fatigarse”, a deteriorar sus propiedades y, en consecuencia, reducir su fertilidad (Albaladejo et al., 1998; Badalucco et al., 2010). En estas condiciones, el desarrollo de una agricultura basada en cultivos intensivos, demanda un incremento en el uso de agroquímicos que, asociado al continuo empobrecimiento en materia orgánica de los suelos que los soportan, puede conducir a potenciar la carga contaminante de estos productos tanto en los suelos como en los acuíferos (Cox et al., 2001; Oller et al., 2007; Tejada, 2009). En los suelos de clara vocación agrícola que tradicionalmente y durante siglos se han cultivado en las Vegas del Guadiana, la necesidad de incrementar la producción para aumentar la competitividad ha conducido a una situación en la que algunos de los mejores suelos están afectados por procesos erosivos que, aunque no son muy espectaculares, sus consecuencias económicas son muy importantes y los efectos ambientales muy negativos.

Ante dicha situación, queda patente la necesidad de buscar nuevos avances tecnológicos, que permitan utilizar plaguicidas en la agricultura reduciendo la cantidad aplicada, disminuyendo los riesgos de contaminación y al mismo tiempo, maximizar los beneficios. Un interés no sólo a nivel social sino también a nivel institucional y educacional, que debe ser tratado sobre la base del conocimiento científico-tecnológico. De forma que uno de los puntos clave, dentro de la política

ambiental y agraria actual de la Unión Europea (UE) donde se insiste en el concepto de agricultura sostenible, es conseguir también un uso sostenible de los productos fitosanitarios, hecho regulado recientemente por el Real Decreto, RD 1311/2012.

Una de las soluciones más eficaces a los inconvenientes planteados por la agricultura intensiva, consiste en incorporar materia orgánica al suelo (López-Piñeiro et al., 2008a; 2008b). La adición de enmiendas y residuos orgánicos a los suelos es una práctica común que está muy extendida en España y otros países de clima Mediterráneo, donde los suelos se caracterizan, en general, por su bajo contenido en materia orgánica, debido al predominio de los procesos de mineralización frente a los de humificación.

La materia orgánica es un factor clave en la fertilidad del suelo que actúa sobre las propiedades físicas como porosidad, capacidad de retención de agua, estabilidad de agregados, etc. Igualmente, actúa sobre las propiedades químicas, aportando nutrientes mediante los procesos de mineralización, y a través de su capacidad de intercambio de iones actúa como una reserva nutricional, y sobre las propiedades biológicas, porque mantiene la actividad microbiana del suelo (Abu-Zreig y Al-Widyan, 2002; Brunetti et al., 2005; Guerrero et al., 2007; López-Piñeiro et al., 2011a; Bastida et al., 2012). Por este motivo, el uso de residuos orgánicos, como por ejemplo el estiércol, ha sido considerado, tradicionalmente, como un enmendante que mejora la fertilidad de los suelos.

Una de las industrias agroalimentarias más importantes, económica y socialmente en España, es la producción de aceite de oliva, siendo nuestro país el mayor productor a nivel mundial. La tecnología para la extracción del aceite que con más frecuencia se ha impuesto en España en los últimos años utiliza el sistema de centrifugación de dos fases, generando una fase líquida que es el aceite de oliva y el subproducto alperujo. Solamente en España se generan más de 4 000 000 Mg de

alperujo al año, usualmente desde el mes de Noviembre a Enero (Roig et al., 2006; López-Piñeiro et al., 2010). Frecuentemente, a partir del alperujo y mediante una extracción química se obtiene el aceite de orujo de oliva generándose un nuevo residuo conocido con el nombre de orujo extractado. En España, la comunidad autónoma de Extremadura, es la segunda región por detrás de Andalucía, donde mayor importancia tiene el cultivo del olivar, tanto en superficie dedicada como en número de árboles, por lo que esta industria posee una gran relevancia en la región.

Ambos residuos (alperujo y orujo) presentan un elevado contenido en materia orgánica y carecen de metales pesados y organismos patógenos. Este hecho, unido a que su valor económico es muy escaso, hace que su aplicación como enmienda orgánica sea una gran alternativa para la valorización y reciclaje de estos residuos contribuyendo, al mismo tiempo, a mejorar las propiedades de los suelos que las reciban (López-Piñeiro et al., 2008a; 2008b).

Actualmente, la posibilidad de aplicar residuos orgánicos procedentes de las industrias agroindustriales a los suelos agrícolas tiene una gran importancia debido al costo, generalmente alto, o imposibilidad de alternativas tales como el estiércol animal (Delgado-Moreno y Peña, 2008). La biodisponibilidad y la eficacia de los herbicidas y su potencial de contaminar el medio ambiente, tienen una dependencia negativa con el grado de retención y degradación en el suelo (Said-Pullicino et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2013). En general, se observa una elevada correlación positiva entre el contenido de carbono orgánico del suelo y la adsorción de plaguicidas (Albarrán et al., 2003; Ahangar et al., 2008). Por ello, la aplicación de residuos procedentes de la industria oleícola, podría conllevar una disminución en la lixiviación de herbicidas (Cañero et al., 2012). Sin embargo, aunque el incremento de la cantidad de materia orgánica en un suelo puede mejorar la adsorción del pesticida y reducir su lixiviación, también puede aumentar la persistencia del mismo y, por lo tanto, el riesgo de contaminación de aguas (Cabrera et al., 2008a; López-Piñeiro et al., 2012). Además,

estudios sobre la acción del carbono orgánico soluble en la dinámica de herbicidas ofrecen resultados contradictorios (Celis et al., 1998; Said-Pullicino et al., 2004; Cox et al., 2007).

En la región extremeña, además de la importancia del cultivo del olivar, en los suelos típicos de las Vegas del Guadiana los cultivos mayoritarios son cereales de invierno y primavera, con rotación de cultivo con algunas especies hortícolas como son el tomate, brócoli, espinacas, etc. En la mayoría de estos cultivos, la aplicación de las materias activas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina es una constante habitual.

Existen trabajos de investigación que han detectado frecuentemente la contaminación de aguas subterráneas y/o superficiales por MCPA, S-metolacoloro y metribuzina. Un trabajo desarrollado por Matamoros et al. (2012), en humedales y ríos de Dinamarca, concluyó que MCPA fue el herbicida detectado en mayor concentración. Un estudio realizado por Köck et al. (2010), donde analizaron diferentes tipos de herbicidas en el delta del río Ebro (España), determinó que MCPA fue uno de los herbicidas con mayor concentración en agua (hasta $4.2 \mu\text{g L}^{-1}$), muy por encima de los límites establecidos por la legislación europea ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$). Estudios realizados por Silvia et al. (2006) en aguas subterráneas de la zona agrícola de Baixo Sado (Portugal) detectaron la presencia de herbicidas, entre ellos MCPA, en más de un 60% de las muestras analizadas, superando en ocasiones el límite establecido por la legislación, sin embargo, un estudio realizado en Dinamarca por Jacobsen et al. (2008), determinó que MCPA no sobrepasaba el límite máximo establecido en $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ pero si fue excedido por metribuzina. Ricart et al. (2010) en el río Llobregat (España) revelaron la presencia de metolacoloro en aguas y sedimentos, pero dentro de los límites establecidos por la legislación. Sin embargo, un estudio realizado por Griffini et al. (1999) en el río Arno (Italia) encontró concentraciones de metolacoloro de hasta $3.7 \mu\text{g L}^{-1}$, no encontrando trabajos científicos que determinen la presencia de S-

metolacloro en aguas subterráneas (Bedmar et al., 2011). No obstante, en un estudio realizado en Estados Unidos (EEUU) se determinó que la concentración en aguas subterráneas de S-metolacloro fue de $0.009 \mu\text{g L}^{-1}$ y de $0.006 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales (Trask et al., 2003). Investigaciones realizadas por Lawrence et al. (1993) en aguas subterráneas del estado de Wisconsin revelaron niveles de metribuzina que oscilaron desde 0 hasta hasta $10.2 \mu\text{g L}^{-1}$. En un estudio de las aguas subterráneas de Portugal, Cerejeira et al. (2003) encontraron que metribuzina fue uno de los contaminantes más importantes en términos de frecuencia de detección, con una concentración máxima encontrada de $1.45 \mu\text{g L}^{-1}$. En Noruega, Haarstad y Ludvigsen (2007) informaron que metribuzina fue uno de los plaguicidas encontrados en mayores concentraciones, desde 1 hasta $33 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas subterráneas cercanas a explotaciones agrícolas con prácticas intensivas.

Debido a los valores muy bajos de materia orgánica presentes en los suelos de olivar y en los dedicados a cultivos intensivos de las Vegas del Guadiana, la aplicación de residuos de almazaras, muy abundantes en la zona, como enmiendas orgánicas, puede resultar una interesante alternativa en el reciclaje de estos residuos, que puede mejorar la fertilidad que ofrecen estos suelos y prevenir los continuos procesos degradativos a los que están expuestos. La adición de estas enmiendas podría también afectar al comportamiento de los herbicidas mencionados en los suelos que las reciben. Para un mejor conocimiento del impacto de la enmienda con residuos de almazaras en el destino y comportamiento de los herbicidas en el medioambiente, es necesario caracterizar el efecto de la enmienda por si misma, así como el de la transformación de su materia orgánica, en la adsorción, disipación y lixiviación de herbicidas en suelos agrícolas con diferentes propiedades físico-químicas.

Por estos motivos creemos que se encuentra ampliamente justificada la necesidad de realizar este trabajo, que generará los conocimientos científicos

necesarios para determinar el efecto que la aplicación de diferentes residuos de almazaras, produce en el comportamiento de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en suelos de olivar y de las Vegas del Guadiana.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo global de este trabajo es investigar el efecto que la utilización de residuos de almazaras, frescos y compostados, como enmiendas orgánicas ejerce en la dinámica de herbicidas ampliamente utilizados en el olivar y en cultivos intensivos: MCPA, S-metolacoloro y metribuzina. Para ello se han seleccionado cuatro suelos de diferentes características, uno representativo de olivar y tres de cultivos intensivos de las Vegas del Guadiana. Para estudiar la influencia que la transformación de la materia orgánica de los residuos frescos de almazaras en condiciones de campo (efecto de envejecimiento) ejerce en la dinámica de los herbicidas, los resultados obtenidos en los suelos enmendados en laboratorio se han comparado con aquellos obtenidos en suelos en el que los residuos se han transformado en condiciones de campo después de nueve años de aplicación continuada de los mismos. Este objetivo global se concreta con la integración de los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluar el impacto que la adición de residuos de almazaras frescos y compostados en condiciones de laboratorio y campo ejerce sobre las propiedades de los suelos seleccionados.
2. Analizar, a escala de laboratorio y campo, la relevancia de las propiedades de los suelos sin enmendar en los procesos de adsorción, disipación y movilidad de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina.
3. Examinar, a escala de laboratorio, el efecto que la adición de alperujo y orujo, ambos sin compostar, ejerce en la adsorción, disipación y movilidad de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en los suelos del estudio.

4. Evaluar, a escala de laboratorio, el efecto que la adición de alperujo compostado, ejerce en la adsorción, disipación y movilidad de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en los suelos seleccionados.
5. Analizar, el efecto que la transformación de la materia orgánica procedente de la adición de alperujo y orujo, ambos frescos, aplicados durante nueve años consecutivos en campo, ejerce en la adsorción, disipación y movilidad de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina en el suelo representativo de olivar.
6. Evaluar el efecto que la adición de residuos de almazaras frescos, compostados y envejecidos en condiciones de campo ejerce en la actividad microbiana del suelo, monitorizando la actividad deshidrogenasa previo y durante el estudio de disipación.
7. Examinar, en condiciones reales de cultivo, el efecto que la transformación de la materia orgánica procedente de la adición de alperujo y orujo, ambos frescos, aplicados durante nueve años consecutivos, ejerce en la movilidad y persistencia de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro en el suelo de olivar.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESIDUOS ORGÁNICOS

3.1.1. Residuos generados en la extracción del aceite de oliva

España es el primer productor y exportador mundial de aceite de oliva (1 613 000 Mg) y de aceitunas de mesa (363 960 Mg), con la mayor superficie de olivar (2 456 719 ha) y el mayor número de olivos (282 696 000). A nivel nacional, el olivar es el segundo cultivo en extensión, después de los cereales. Andalucía es la comunidad con una mayor superficie de olivar, alrededor de un 60% de la superficie nacional, seguida de Extremadura, según datos de la Agencia para el Aceite de Oliva (AAO, 2012).

Además de su enorme proyección territorial, el cultivo del olivo y sus producciones, el aceite de oliva y las aceitunas de mesa, configuran uno de los principales sectores del sistema agroalimentario español, tanto por su importancia económica, como social y medioambiental. El cultivo del olivo genera aproximadamente 32 millones de jornales por campaña (AAO, 2012).

Las enmiendas orgánicas utilizadas en este trabajo proceden de la obtención del aceite de oliva. Con el fin de conocer el origen de las enmiendas orgánicas estudiadas, se expone brevemente el proceso de obtención de los aceites de oliva sin analizar todas las etapas que configuran el proceso de elaboración de este tipo de aceite. La primera etapa de la elaboración del aceite la constituye la preparación de la pasta y consta de dos fases: molienda y batido.

MOLIENDA

La molturación o triturado es la primera etapa de gran importancia en el procesamiento de las aceitunas. Se produce la rotura de los tejidos de la aceituna

donde se aloja la materia oleosa, poniendo ésta en disposición de agruparse y de ser fácilmente separada por métodos exclusivamente mecánicos.

BATIDO

Tras la molienda, la pasta de aceitunas molidas constituye una masa heterogénea con bolsas de aceite, fase acuosa, huesos y componentes sólidos de la pulpa de la aceituna. El batido consiste en una agitación continua y lenta de la pasta de aceitunas que permite, por un lado, la reunión de las gotas de aceite liberadas por la molienda, formando gotas gruesas, incluso formando una fase continua oleosa desligada de los sólidos y, por otro lado, la rotura de la emulsión aceite/agua.

SEPARACIÓN DE FASES SÓLIDO/LÍQUIDA

En los sistemas continuos que operan por centrifugación de la pasta, la separación del líquido se obtiene por diferencia de densidades de los distintos elementos que componen la pasta de aceituna. Existen varios tipos de sistemas de separación que son:

Sistema de tres fases o salidas: se denomina así al sistema de centrifugación equipado con un decanter que posee tres salidas independientes de productos, separados durante la centrifugación y constituidos por una fase sólida “orujo” formada por huesos de aceituna y piel, y dos partes líquidas “aceite” y “agua de vegetación o alpechín” (el agua añadida y el agua contenida en el fruto). Este sistema utiliza una determinada adición de agua caliente a la masa antes de entrar en el decanter, con el fin de fluidificarla y obtener una mejor separación de las fases líquidas (Figura 3.1.1.A).

Sistema de dos fases o salidas: se denomina así al sistema que posee un decanter con dos salidas independientes de productos, constituidos por el “aceite” y el residuo “alperujo”, objeto de estudio en este trabajo. Tan sólo en España se generan

alrededor de 4 000 000 Mg de alperujo al año, normalmente entre los meses de Noviembre y Enero (Roig et al., 2006; López-Piñeiro et al., 2010). Este equipo no utiliza generalmente agua de adición y no produce alpechín líquido, quedándose esta fase líquida ocluida en el alperujo producido. Con este nuevo sistema se reduce significativamente parte del efluente y su carga contaminante en las almazaras, produciéndose a cambio un subproducto/residuo sólido con elevado grado de humedad, conocido con el nombre de alperujo (Figura 3.1.1.B).

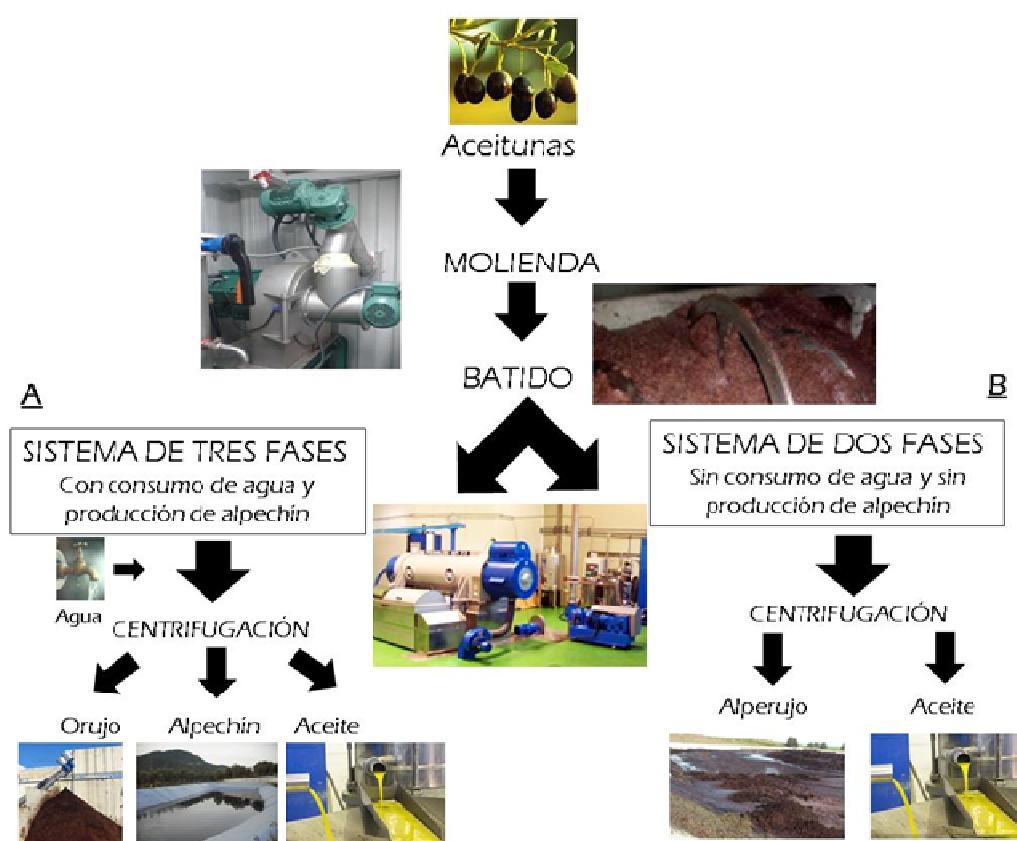


Figura 3.1.1. Esquema de extracción del aceite de oliva. Sistema de tres fases (A), sistema de dos fases (B).

La industria oleícola, al menos en España, ha optado de manera casi generalizada, por los sistemas de extracción de dos fases, en busca de una simultánea reducción de costes y mejora de la calidad. Este alperujo obtenido en la extracción de aceite de oliva pasa a ser el producto de partida del cual las industrias orujeras extraen

la pequeña concentración de aceite de orujo. El proceso productivo, se desglosa básicamente en tres fases:

SECADO

Mediante secaderos rotativos de aire caliente se evapora la humedad del alperujo.

EXTRACCIÓN

El proceso de extracción líquido-sólido mediante hexano, nos permite obtener el aceite de orujo de oliva crudo y el orujillo.

REFINADO

Mediante los procesos de Neutralización, Winterización, Lavado, Decoloración y Desodorización se obtiene el aceite de orujo de oliva refinado para el consumo humano, quedando un residuo seco conocido como “**orujo extractado**” que es también objeto de estudio en el presente trabajo. La producción aproximada de orujo en España es 1 500 000 Mg por año (AAO, 2012).

Tradicionalmente, los residuos procedentes de la industria oleícola se han utilizado ampliamente como fuente de combustible. Sin embargo, problemas medioambientales, como las emisiones de gases de efecto invernadero, derivados de la quema de estos residuos han dado lugar a restricciones para esta práctica y, en consecuencia, el precio de estos residuos se ha reducido. Por lo tanto, debido a la elevada producción de estos residuos (alperujo y orujo) surge la eminente necesidad de elaborar estrategias de aprovechamiento y reutilización. A causa del elevado contenido de materia orgánica (90%) el reciclaje de los residuos de almazaras como enmiendas orgánicas para suelos agrícolas se ha propuesto como una solución que, al mismo tiempo mejora la calidad de los suelos pobres en materia orgánica (López-

Piñeiro et al., 2002; 2003; 2011b; Cañero et al., 2012). Por todo ello, el aprovechamiento como enmienda orgánica de los residuos de almazaras puede considerarse un recurso, con el consiguiente valor añadido, desde el punto de vista agronómico y ambiental.

En estudios realizados por Álvarez y Sánchez (2002) se cuestionó la validez de la aplicación directa de los alperujos debido a que mantienen una carga potencialmente contaminante de acuíferos similar a los alpechines. La forma en que varían los valores de nitrógeno, fósforo y potasio en el suelo tras la aplicación de alperujo es lógicamente muy diversa y está condicionada por diversos factores, entre ellos el tipo de suelo (Barreto et al., 2000). Su elevado contenido en potasio puede movilizar los cationes de cambio, aunque para el caso de calcio y manganeso no conlleve resultados indeseables (Ordóñez et al., 1998; Ordóñez et al., 1999; Barreto et al., 2000; Benítez et al., 2000). La aplicación de alperujo modifica las propiedades físico-químicas y biológicas del suelo. Así, un estudio realizado por López-Piñeiro et al. (2011c) demostró que la aplicación continuada de alperujo fresco tuvo efectos positivos en las propiedades físicas, químicas y biológicas. En particular, incrementos en el contenido de carbono orgánico total (COT), fracciones húmicas y actividades enzimáticas, pueden contribuir a mejorar la calidad del suelo y su fertilidad. Sin embargo, los resultados de ese estudio sugirieron que la aplicación de alperujo no debería exceder de $30 \text{ Mg ha}^{-1}\text{año}^{-1}$ para reducir los riesgos asociados con la salinidad del suelo. El efecto sobre el nitrógeno del suelo puede considerarse, en cierta medida, negativo, debido a su elevada relación carbono/nitrógeno (C/N), si se aplican los alperujos directamente al terreno, dependiendo de la época del año en que se efectúe, pueden provocar una reacción de inmovilización del nitrógeno por parte de los microorganismos edáficos.

Asimismo, los niveles altos de fenoles que los alperujos sin compostar presentan, pueden originar síntomas de fitotoxicidad en los cultivos si se aplican sin

una descomposición preliminar (Aranda et al., 2002). Sin embargo, López-Piñeiro et al. (2011c) en un estudio con aplicación continuada de alperujo fresco concluyen que la la producción de aceitunas incrementó de forma significativa a pesar de incrementar los compuestos orgánicos potencialmente tóxicos en el suelo, como son las sustancias fenólicas.

La valorización del alperujo mediante compostaje está siendo objeto de estudio en los últimos años debido a que las características físicas del mismo hacen difícil el proceso (Serramiá et al., 2012). Se ha descrito que para evitar compactación durante el proceso, motivado por las propiedades semisólidas del alperujo, es necesario emplear agentes estructurantes como hojas de olivo, paja, residuos de algodón, serrín de álamo y astillas de madera (Cegarra, 2005). Sus propiedades físicas también lo hacen un sustrato difícil para la aireación de las pilas de compost (Cayuela et al., 2006). El proceso, por tanto, necesita una mezcla adecuada de materiales. Como se citaba anteriormente, el alperujo por sí solo no favorece el compostaje por distintas razones: por un lado es un material difícilmente biodegradable por los microorganismos ya que tiene una relación C/N relativamente alta y, por otra parte, posee una porosidad insuficiente, debido a que el tamaño de partículas es muy pequeño y presenta una elevada humedad.

La mezcla de materiales debe tener una proporción equilibrada de compuestos ricos en nitrógeno y en carbono. La relación C/N de la mezcla inicial debe estar entre 30 y 35. Cuanto mayor sea esta relación C/N más difícil de degradar serán los productos, mientras que los de una relación C/N baja se degradarán fácilmente. La humedad del material a compostar debe ser próxima al 60%, humedad óptima que necesitan los microorganismos para descomponer la materia orgánica. Además, es importante que la humedad inicial no sea superior a 60% por que el agua saturaría los poros y disminuiría la aireación que es necesaria para que los microorganismos se desarrollen. Por ello, es fundamental aportar a la mezcla un estructurante,

recomendando aportar algún material que favorezca la porosidad. Todas estas condiciones ambientales son necesarias para un buen desarrollo del proceso de compostaje.

Se han llevado a cabo estudios por López-Piñeiro et al. (2007; 2008a; 2011a; 2011c) con el objetivo de determinar los efectos producidos en las propiedades de un suelo típico de olivar y en el rendimiento del cultivo, tras la aplicación continuada de residuos/subproductos frescos procedentes de la industria oleícola. Estos estudios concluyeron que la aplicación continuada de estos residuos ocasionó incrementos en la actividad microbiana del suelo, estabilidad de los agregados, en el contenido en materia orgánica, nitrógeno total, fósforo y potasio disponible. Por otro lado, se apreció un efecto positivo en el rendimiento del olivar, aunque la menor dosis de enmienda aplicada tuvo mayor efecto en la producción de aceituna que la dosis mayor. Por tanto, el alperujo y orujo pueden aplicarse de forma directa y valorizarse como enmiendas orgánicas en determinados suelos mediterráneos, contrarrestando el proceso continuo de degradación al que están sometidos. Resultados similares han sido descritos por Nasini et al. (2013) quienes han descrito que la aplicación continuada de alperujo durante 4 años en una dosis de $50 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, puede ser de gran interés agronómico, debido al aumento generado en la producción de aceitunas.

3.1.2. Utilización de residuos como enmiendas orgánicas

El Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente pedía la revisión de la legislación sobre residuos con el objetivo de obtener una distinción clara entre residuos y no residuos, y desarrollar medidas relativas a la prevención y gestión de residuos. Todo ello llevó a la sustitución del anterior régimen jurídico comunitario de residuos y a la promulgación de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento y del Consejo Europeo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas integrándolas en una única norma (Directiva marco de residuos). Esta nueva Directiva establece el marco jurídico de la UE para la gestión de los residuos, incorporando que ha de centrarse en la prevención, la preparación para la reutilización, el reciclaje u otras formas de valorización, y aspira a transformar la UE en una “sociedad del reciclado”.

La transposición de esta Directiva en nuestro ordenamiento jurídico interno se lleva a cabo a través de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados que sustituye a la anteriormente vigente Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos. Entendiendo por residuo, cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseché o tenga la intención o la obligación de desechar.

Atendiendo a su origen los residuos se pueden clasificar en:

- Residuos orgánicos: se identifican con aquellos de origen animal y vegetal (urbanos, agroindustriales, agrícolas, ganaderos y forestales), y suponen aproximadamente un 80% del total de residuos generados en países desarrollados.
- Residuos inorgánicos: como son plásticos, vidrio, papel, metales, aparatos eléctricos, etc., y suponen aproximadamente un 20% del total.

Es de vital importancia realizar una gestión adecuada de los residuos orgánicos, debido a su elevada producción, para que no causen problemas medioambientales ni de salud en las personas. Lo que una buena gestión de residuos persigue es no perder el valor económico y la utilidad que pueden tener muchos de ellos y usarlos como materiales útiles en vez de desecharlos. Por ello, es necesario la reutilización, el reciclado y la valoración de los residuos generados. Entre los planes de gestión de los residuos orgánicos se contempla la valoración de estos residuos mediante su aplicación como enmienda orgánica directamente en los suelos o mediante un proceso de compostaje. Teniendo en cuenta que en España, en general, los suelos tienen un contenido bajo o muy bajo en materia orgánica, debido al predominio de los procesos de mineralización frente a los de humificación, el posible aprovechamiento de los residuos orgánicos como enmiendas orgánicas adquiere gran relevancia.

La materia orgánica es un factor clave en la fertilidad del suelo; actúa sobre las propiedades físicas (porosidad, capacidad de retención hídrica, estabilidad de agregados, etc.), sobre las químicas, aportando nutrientes mediante los procesos de mineralización, y a través de su capacidad de intercambio de iones actúa como una reserva nutricional, y sobre las propiedades biológicas, porque mantiene la actividad microbiana del suelo (Abu-Zreig y Al-Widyan, 2002; Brunetti et al., 2005; López-Piñeiro et al., 2006; Guerrero et al., 2007; López-Piñeiro et al., 2011a; Bastida et al., 2012). El uso de enmiendas orgánicas en suelos agrícolas, como por ejemplo el estiércol, se ha considerado, tradicionalmente, como una acción que mejora la fertilidad de los suelos. Una alternativa a la escasez de este residuo es el uso de otros como lodos de depuradora, residuos sólidos urbanos y los procedentes de industrias agroalimentarias. Dentro de este último grupo cabe señalar el interés actual de los residuos generados en la producción del aceite de oliva (alperujo y orujo),

especialmente en algunas comunidades autónomas de España, como son Andalucía, Castilla-La Mancha y Extremadura, generadoras de grandes cantidades de los mismos.

3.2. PLAGUICIDAS Y MEDIO AMBIENTE

3.2.1. Definición y mercado

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) se define plaguicida como la sustancia o la mezcla de sustancias empleadas para combatir diversas plagas, incluyendo plantas, insectos, ácaros, moluscos, roedores, etc. En cuanto a la clasificación de los plaguicidas, se encuentran diversos tipos dependiendo de diversos criterios. Dos de los criterios más ampliamente usados son:

- 1) Atendiendo a la actividad del producto en cuanto al tipo de plaga o enfermedad que combate: herbicidas (para el control de hierbas), insecticidas (para el control de insectos), fungicidas (para el control de hongos), otros (como nematicidas, acaricidas, rodenticidas, molusquicidas).
- 2) Según la estructura química del compuesto activo: organofosforados, carbamatos, organoclorados, triazinas, piretroides, tiocarbamatos, entre otros.

Existen otros criterios de clasificación, como el que considera la persistencia del plaguicida en el medio ambiente (persistente, poco persistente o no persistente); según la toxicidad del compuesto (muy tóxico, moderadamente tóxico, ligeramente tóxico).

Más de 500 formulaciones diferentes de plaguicidas se están liberando en el medio ambiente, principalmente en los sistemas agrícolas (Azevedo, 1998). En los últimos 50 años, el uso de plaguicidas ha permitido aumentar considerablemente la cantidad y calidad de los alimentos para una población mundial creciente (Arias-

Estévez et al., 2008). En el periodo 2001-2010, el consumo de productos fitosanitarios muestra un mercado relativamente estable, en comparación con otros sectores, teniendo en cuenta que la demanda estacional está siempre condicionada por la meteorología. En 2010, el consumo de productos fitosanitarios, expresado en kilogramos de ingrediente activo por hectárea ha crecido un 12% respecto a 2009, pese a que el año empezó con malas condiciones climatológicas que retrasaron los tratamientos. Además, es destacable que los procesos de intensificación agraria, sumados a el aumento de la presencia de técnicas de no laboreo y descenso de la cantidad de tierra potencialmente arable, han provocado un incremento en la cantidad de plaguicida aplicado por unidad de superficie (Figura 3.2.1.). Este mayor consumo rompe la tendencia que se había iniciado en 2007, y consolidado a lo largo de 2008 y 2009, años en los que el consumo había experimentado reducciones del 1.6 y 9% respectivamente (Figura 3.2.1.) (AEPLA, 2011).

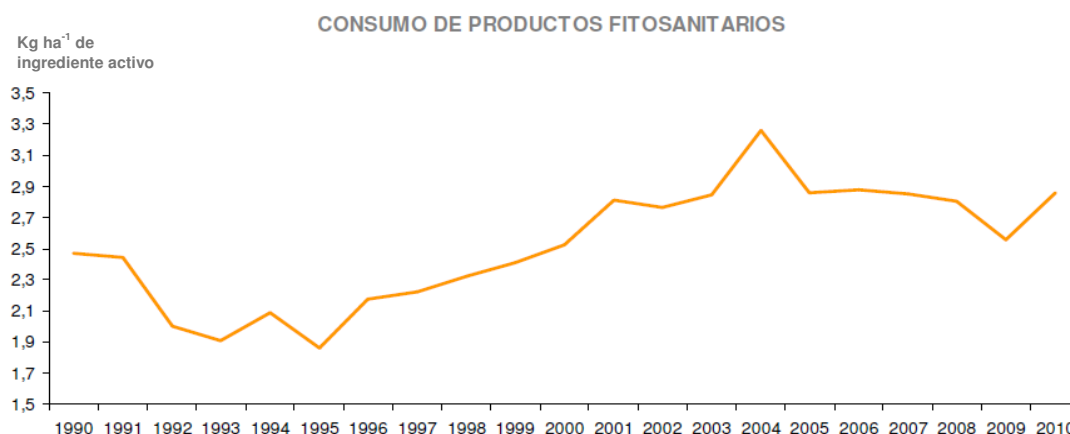


Figura 3.2.1. Evolución del consumo de productos fitosanitarios en España. (Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2012, elaboración con datos de AEPLA).

Los tipos de productos fitosanitarios más empleados en España durante el año 2010, fueron los insecticidas, acaricidas y nematocidas, con un 31%, seguidos de los herbicidas con un 29% y los funguicidas (23%) (AEPLA, 2011).

3.2.2. Marco legislativo

Con el aumento en las cantidades de plaguicidas utilizadas, la preocupación por sus efectos adversos sobre los organismos, incluidos los seres humanos, también ha crecido (Rao et al., 1993). De hecho, diversos autores han estimado que menos del 0.1% del plaguicida aplicado a los cultivos llega efectivamente a la plaga objetivo, el resto entra al medio ambiente contaminando el suelo, agua y aire (Pimentel y Levitan, 1986). Ante esta situación, en las últimas décadas, varios acuerdos internacionales se han centrado en controlar los riesgos asociados a las sustancias químicas peligrosas, como son:

- Declaración de Estocolmo en 1972
- Cumbre para la Tierra en 1992
- Declaración de Río en 1992
- Cumbre Mundial de Johannesburgo en 2002

La Conferencia Internacional sobre la Gestión de los Productos Químicos celebrada el 2006 en Dubai (ICCM) aprobó el Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos (SAICM), que constituye un marco de política para la acción internacional ante los riesgos resultantes de la utilización de los mismos. El SAICM fue desarrollado por un comité multidisciplinar con el objetivo de alcanzar los acuerdos de la Cumbre Mundial de Johannesburgo de 2002 sobre el Desarrollo Sostenible y garantizar que, en el año 2020, los productos químicos se produzcan y utilicen de

forma que reduzcan al mínimo los impactos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana.

La legislación española en materia de plaguicidas está marcada fundamentalmente por las directrices que la UE establece. La normativa básica de estos productos está referida a disposiciones de carácter ambiental, de salud y de seguridad en el ámbito de su producción, distribución y aplicación. El pasado 14 de Septiembre de 2012 se aprobó el RD 1311/2012 por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. El Parlamento y Consejo Europeo adoptaron el 21 de octubre de 2009 dos actos legislativos que modifican profundamente la normativa antes vigente en materia de comercialización y utilización de productos fitosanitarios, incorporando los postulados de la estrategia para el uso sostenible de plaguicidas y atendiendo a lo establecido en el Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente. Estos actos están plasmados en el Reglamento (CE) n.º 1107/2009, del Parlamento y Consejo Europeo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios, y la Directiva 2009/128/CE, del Parlamento y Consejo Europeo, de 21 de octubre de 2009, por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas. Por otra parte, la Ley 43/2002, de 20 de noviembre, de sanidad vegetal, ha establecido la base jurídica en materias de comercialización y utilización de productos fitosanitarios, así como en las relativas a la racionalización y sostenibilidad de su uso. Asimismo, el control o lucha integrada contra las plagas, que ha sido el referente del uso racional de productos fitosanitarios y de la sostenibilidad en su utilización, no está definida, regulada y fomentada con carácter general como desarrollo normativo de la Ley 43/2002, sino como un sistema voluntario establecido por el RD 1201/2002, de 20 de noviembre, por el que se regula la producción integrada de productos agrícolas. La Directiva 2009/128/CE, del Parlamento y Consejo Europeo, de 21 de octubre de 2009, contiene las disposiciones

básicas relativas a la racionalización de su uso para reducir los riesgos y efectos del uso de los plaguicidas en la salud humana y el medio ambiente, recogidas en el Plan de Acción Nacional, aprobado el 10 de Diciembre de 2012, requerido para su consecución. A nivel nacional y local el RD 1702/2011, de 18 de noviembre, hace referencia a las inspecciones periódicas de los equipos de aplicación de productos fitosanitarios, que traspone al ordenamiento jurídico el artículo 8 y el anexo II de la citada Directiva.

El ámbito de aplicación de la nueva normativa comunitaria y la amplitud del término «producto fitosanitario», definido en el Reglamento (CE) n.º 1107/2009, del Parlamento y Consejo Europeo, de 21 de octubre de 2009, determinan que afecte tanto a los productos utilizados en las actividades agrarias como a los utilizados en otros ámbitos.

Mediante el Reglamento (CE) n.º 1107/2009, del Parlamento y Consejo Europeo, de 21 de octubre de 2009, se derogan las Directivas 79/117/CE y 91/414/CE del Consejo, que anteriormente regulaban la comercialización de los productos fitosanitarios. En consecuencia, también quedan derogadas las disposiciones nacionales adoptadas para la trasposición de dichas directivas y esto hace necesario que el RD 1311/2012 incluya disposiciones relativas al cumplimiento de requisitos establecidos por dicho reglamento, en su artículo 67, que afectan a los comerciantes y usuarios de productos fitosanitarios.

El RD 1311/2012, tiene por objetivo garantizar el menor impacto posible en el uso de los productos fitosanitarios sobre la salud de los consumidores y el medio ambiente, fomentando la gestión integrada de plagas y técnicas alternativas. Esta gestión integrada de plagas se basa en la aplicación de un conjunto de medidas culturales, de control biológico y de control químico, destinadas a mantener la presencia de las plagas y enfermedades en los cultivos en unos niveles que no afecten

a la rentabilidad económica de los mismos. La publicación del RD, ha sido complementada con la aprobación del Plan de Acción Nacional de Uso Sostenible de Productos Fitosanitarios, cuyo objetivo general es reducir los riesgos y efectos derivados de la utilización de productos fitosanitarios, especialmente en el ámbito de la salud humana y del medio ambiente.

3.2.3. Dinámica de los plaguicidas en el suelo

Conocer información sobre la entrada real de los plaguicidas en el medio ambiente es fundamental para una evaluación adecuada de los riesgos y un diseño racional de las medidas de reducción de los mismos. Los plaguicidas pueden llegar al suelo por varias vías, las cuales están representadas en la Figura 3.2.2., siendo la vía de entrada más importante la aplicación directa al suelo (sobre todo en el caso de herbicidas pre-emergentes).

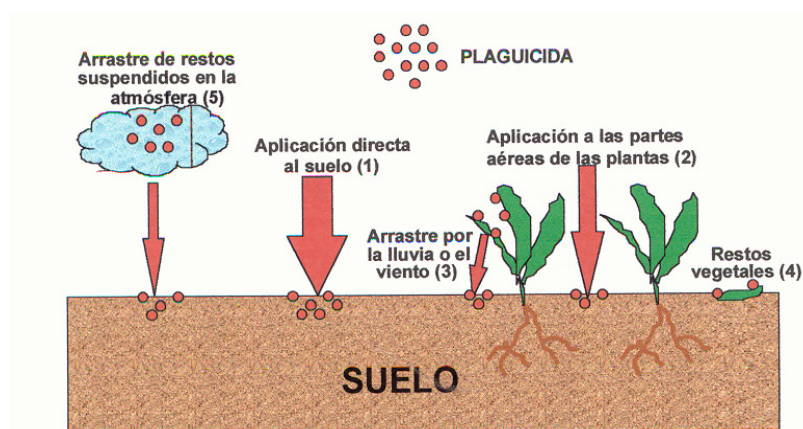


Figura 3.2.2. Vías de entrada de los plaguicidas al suelo.

Una vez que los plaguicidas se encuentran en el suelo, entran a formar parte de un sistema dinámico en el que intervienen una serie de fenómenos físicos, químicos y biológicos, como queda representado en la Figura 3.2.3.



Figura 3.2.3. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Los procesos que afectan a los plaguicidas en el suelo se dividen en dos grandes grupos: procesos de transferencia y procesos de transformación, los cuales quedan identificados en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Procesos de transferencia y transformación de la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Procesos de transferencia	Procesos de transformación
Adsorción-desorción	Degradación biótica
Lixiviación	(Biodegradación)
Escorrentía	Degradación abiótica
Volatilización	(Degradación química)
Absorción por plantas y organismos	(Fotodegradación)

3.2.3.1. Procesos de transferencia

Son aquellos procesos por los que el plaguicida pasa de un medio a otro sin experimentar transformación química, por tanto el plaguicida conserva la funcionalidad para la cual se ha diseñado. Estos procesos están constituidos por:

3.2.3.1.1. Adsorción-desorción

Adsorción se define como la transferencia de una sustancia química de una fase, sea esta líquida o gaseosa, a la superficie de una fase sólida sin sufrir cambios en la composición de esta última (Osgerby, 1970). El soluto adsorbido a la fase sólida recibe el nombre de adsorbato y el sólido recibe el nombre de adsorbente. Generalmente, los procesos de adsorción ocurren entre la disolución del suelo y la fase sólida de este. Los procesos de adsorción vienen determinados en gran parte por la cantidad de superficie de contacto del sólido, que es inversamente proporcional al tamaño. Son por tanto las fracciones más finas del suelo, tanto orgánicas como inorgánicas, los principales componentes del mismo en la adsorción de plaguicidas (Bailey y White, 1970; Liu et al., 2008).

De todos los procesos implicados en la dinámica de plaguicidas en el suelo recogidos en la Tabla 3.2.1., la adsorción-desorción es el más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros (Cornejo y Jamet, 2000; Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2011b). Es fácil comprender que la adsorción influye en la lixiviación, volatilización, e incluso en la biodegradación por microorganismos ya que éstos no pueden degradar el plaguicida si éste es inaccesible (Bolan y Baskaran, 1996; Fernandes et al., 2006; Cabrera et al., 2010; Alletto et al., 2013). Por esta razón, en las últimas décadas se ha prestado especial atención al estudio de la adsorción de plaguicidas en los sistemas suelo-agua. La determinación de equilibrios en batch y el cálculo de los coeficientes de las isothermas de adsorción es el método más extendido para estudiar la adsorción de contaminantes en suelos a escala de laboratorio (Koskinen y Cheng, 1983; Álvarez-Benedí et al., 1998; Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2010; Ghosh y Singh, 2013).

La desorción es el proceso inverso a la adsorción y se caracteriza porque las sustancias adsorbidas a la fase sólida del suelo vuelven a la disolución del suelo o a su

fase gaseosa. En caso de desorción total de las moléculas adsorbidas se habla de adsorción reversible (Wauchope y Myers, 1985; Monkiedje y Spiteller, 2002), pero si las moléculas adsorbidas se desorben parcialmente se habla entonces de adsorción irreversible (Cox et al., 1995; Fogg et al., 2003). La irreversibilidad o histéresis es un fenómeno importante debido a que, en gran medida, determina la biodisponibilidad del plaguicida en el suelo. El mecanismo de desorción del compuesto dependerá principalmente de la energía de adsorción. Cuanto mayor sea esta energía, más difícil será la desorción del plaguicida de nuevo a la solución del suelo.

La adsorción está controlada, por un lado, por la incompatibilidad del soluto con la fase fluida y por otro, por un conjunto de interacciones con la fase sólida. Existen varias fuerzas atractivas entre las moléculas de soluto y las moléculas de la superficie sólida o adsorbente, teniendo todas ellas su origen en las interacciones entre los núcleos y los electrones. Podemos distinguir entre interacciones físicas o químicas, de acuerdo al tipo de fuerza atractiva predominante. En la mayoría de los casos, en la adsorción de plaguicidas pueden intervenir varios tipos de interacciones (Bi et al., 2006), teniendo lugar cambios de entalpía y entropía en el sistema que favorecen la adsorción del adsorbato en el adsorbente (Cornejo y Hermosín, 1996). En la adsorción de plaguicidas, al tratarse fundamentalmente de compuestos orgánicos, se podrán encontrar interacciones de tipo:

- **Fuerzas de Van der Waals:** Atracciones débiles, de pequeño alcance, entre dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido. Las interacciones entre plaguicidas no polares y no iónicos y moléculas de ácidos húmicos (AH) son de particular relevancia. Son relativamente débiles y disminuyen rápidamente con la distancia. Este tipo de interacciones se producen en la adsorción de picloram o imazetapir sobre ácidos húmicos (Nearpass, 1976; Senesi et al., 1997).
- **Tipo iónico:** Los compuestos orgánicos iónicos son atraídos electrostáticamente por las superficies de carga opuesta de los componentes del suelo, implica tanto

formas aniónicas como catiónicas de los plaguicidas. Plaguicidas que están en forma catiónica en disolución o que pueden aceptar un protón se adsorben por este mecanismo a las superficies con carga negativa de la materia orgánica y de los minerales de la arcilla (Li et al., 2001). Este tipo de interacciones se producen en la adsorción del 2,4-D, MCPA sobre hidróxidos dobles laminares (Lakraimi et al., 1999; Cardoso y Valim, 2006) y sobre sustancias húmicas (Iglesias et al., 2009) o en plaguicidas de la familia de las triazinas (Roy et al., 2000; Herwig et al., 2001).

- **Interacciones hidrofóbicas:** Fueron propuestas como las principales interacciones entre los plaguicidas no polares y los sitios activos hidrofóbicos de las sustancias húmicas o de las arcillas del suelo. Se trata de un mecanismo importante de adsorción en plaguicidas de tipo neutro, como el caso de triadimefón (Celis et al., 2000), norfluorazona (Nir et al., 2000) o hexazinona (Celis et al., 2002). La mayoría de plaguicidas son moléculas de tipo orgánico de baja polaridad o apolares, por lo que las interacciones más importantes que tienen lugar suelen ser de tipo hidrofóbicas.
- **Enlace de hidrógeno:** Se suelen dar en moléculas con grupos funcionales con Nitrógeno u Oxígeno, elementos altamente electronegativos, que tienden a formar este tipo de enlace, como en el caso de tiazafurón (Cox et al., 1995) e imazaquin (Ferreira et al., 2002).
- **Enlace covalente:** Frecuentemente facilitados por reacciones de tipo enzimáticas y fotoquímicas. Suelen darse en plaguicidas con grupos fenólicos sobre sustancias húmicas (Bollag y Myers, 1992; Senesi, 1992).
- **Transferencia de carga:** La presencia en las sustancias húmicas tanto de estructuras deficientes en electrones, como las quinonas y estructuras ricas en electrones, como los difenoles, sugiere la posible formación de complejos de transferencia de carga por mecanismos donador-aceptor de electrones, como en el caso de atrazina (Senesi, 1992).

- **Cambio de ligando:** Implica la sustitución de uno o más ligandos del adsorbente por el plaguicida, el cual debe ser un agente quelante más fuerte que los ligandos desplazados. Este tipo de interacciones han sido observadas en herbicidas de tipo s-triazinas y plaguicidas aniónicos (Nearpass, 1976; Senesi, 1992).

El estudio del proceso de adsorción nos permite conocer los mecanismos de adsorción y poder comparar, tanto entre adsorbatos diferentes (plaguicidas) como entre adsorbentes diferentes (suelos) y en diversas condiciones (Beck et al., 1993; Cabrera et al., 2011).

Los procesos de adsorción y desorción de moléculas sobre la superficie de un sólido, son dinámicos e intrínsecamente relacionados, teniendo lugar de manera continuada a lo largo del tiempo, donde las moléculas orgánicas se adsorben y desorben, alcanzando un estado final denominado como equilibrio dinámico de la adsorción. Una forma muy simple de representar dicho equilibrio es:

$$C_e \rightleftharpoons C_s$$

donde C_e es la concentración de soluto en solución y C_s es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del sólido.

Normalmente el estudio del proceso de adsorción-desorción se realiza en el equilibrio dinámico, después de hacer interaccionar un volumen (V) y una concentración inicial (C_i) determinada de adsorbato, con una determinada cantidad de adsorbente (m), de la forma siguiente:

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Frecuentemente se asume que C_s depende linealmente de C_e y se define un coeficiente de distribución, k_d , como:

$$k_d = \frac{C_s}{C_e}$$

No obstante, en la mayoría de los casos la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en disolución no es lineal por lo que el valor de k_d depende de la concentración a la que se evalúe.

Isotermas de adsorción - desorción

Las isotermas de adsorción son representaciones de C_s en función de C_e a una determinada temperatura. Para ello se hacen interaccionar cantidades conocidas de sólido (adsorbente) y disoluciones de plaguicida con diferentes concentraciones iniciales (adsorbato). Una vez alcanzado el equilibrio, se determina la cantidad de plaguicida en disolución C_e , así como la cantidad adsorbida C_s , para las distintas concentraciones iniciales. Existen dos tipos de métodos para la determinación de plaguicida adsorbido (C_s):

- Método directo: donde se determina la cantidad de soluto adsorbida en el sólido tras la extracción del mismo mediante un procedimiento adecuado.
- Método indirecto: la cantidad de plaguicida adsorbido viene dada por la diferencia entre la cantidad de adsorbato inicial y la cantidad que queda en disolución. Este método puede ocasionar errores al no tener en cuenta la pérdida de plaguicida por procesos como la volatilización o la degradación, pero su sencillez y rapidez hace que sea el más habitual.

Existen diferentes tipos de isotermas, y cada una de ellas nos informa acerca de los tipos y mecanismos de adsorción (Calvet, 1989). Giles et al. (1960) describieron cuatro tipos diferentes de isotermas dependiendo de su forma y, especialmente, la del

tramo inicial, las cuales informan del mecanismo de adsorción, la naturaleza del adsorbato y la superficie del adsorbente. En la Figura 3.2.4. se muestran los cuatro tipos de isothermas de adsorción que a continuación se describen:

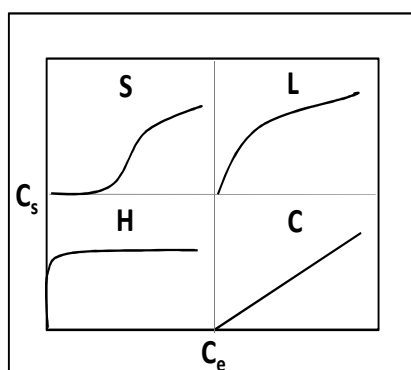


Figura 3.2.4. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al. (1960).

Isothermas tipo S: La adsorción mejora a medida que la concentración de adsorbato aumenta. Lo cual implica una atracción intermolecular moderada; una interacción específica entre soluto y adsorbente y una competencia fuerte entre el adsorbato, el solvente y otras moléculas adsorbidas. Este tipo de isoterma pueden ser producido por interacciones entre solutos y adsorbentes con carácter confrontado, por ejemplo, solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas, solutos hidrofóbicos y superficies lipofílicas.

Isothermas tipo L: La curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de adsorbato encuentren sitios de adsorción vacantes. Estas isothermas indican una fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto, múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. Entre los sistemas que muestran este tipo de isothermas están aquellos

producidos por interacciones entre solutos lipofílicos y superficies lipofílicas, solutos ionizables y superficies de diferente carga y entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

Isotermas tipo H: Se consideran un caso especial de las isotermas tipo L y se observan cuando existe una alta afinidad entre el adsorbato y la superficie adsorbente de forma que, a bajas concentraciones, se adsorbe todo. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos voluminosos como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o AH.

Isotermas tipo C: Se caracterizan por la existencia de una relación lineal entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la concentración del mismo en la solución de equilibrio. Estas isotermas se suelen dar entre adsorbentes porosos y relativamente puros y en el caso de que haya una mayor atracción entre el adsorbato y el adsorbente que entre el adsorbato y el solvente. Ejemplos de sistemas que muestren este tipo de isoterma son interacciones entre compuestos no-iónicos y superficies orgánicas. La mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentraciones muy bajos dan este tipo de isotermas en cualquier adsorbente.

Modelos de adsorción

Para la representación cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción.

Hay dos modelos de adsorción muy aceptados y fáciles de linealizar y fueron propuestos por Freundlich y Langmuir (Gautham et al., 2012). La ecuación de Freundlich es puramente empírica por lo que no establece consideraciones teóricas acerca del proceso de adsorción, mientras que Langmuir asume una serie de consideraciones como son: a) la superficie está formada por sitios de adsorción, b) las

especies adsorbidas interactúan solo con un sitio, c) la adsorción se limita a una sola capa, d) la energía de adsorción es idéntica e independiente a la presencia de otras especies en sitios vecinos. En la literatura científica se puede comprobar que habitualmente la adsorción esta mejor descrita por el modelo de Freundlich (Wood et al., 1987; Chesters et al., 1989; Vadi y Tolou, 2011), por lo cual a continuación se describirá las ecuaciones para dicho modelo.

Modelo de Freundlich

Como se ha comentado anteriormente la ecuación de Freundlich es puramente empírica y relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración en equilibrio existente en disolución. Se puede expresar como:

$$C_s = k_f \cdot C_e^{n_f}$$

O lo que es equivalente, en términos de linealidad:

$$\log(C_s) = \log(k_f) + n_f \cdot \log(C_e)$$

En estas ecuaciones, C_s es la cantidad de soluto adsorbida a la concentración de equilibrio C_e , mientras que k_f y n_f son constantes características que pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de $\log(C_s)$ frente a $\log(C_e)$.

El valor absoluto de k_f se corresponde con la cantidad de soluto adsorbido para una concentración de equilibrio $C_e = 1$ y es considerado como una medida de la capacidad de adsorción del sólido para el soluto en cuestión. El parámetro n_f se corresponde con la pendiente de la representación lineal de $\log(C_s)$ frente a $\log(C_e)$ y se considera una medida de la intensidad de adsorción. Los valores de k_f pueden considerarse para comparar la capacidad de adsorción de diferentes sistemas adsorbente-adsorbato siempre que las condiciones experimentales hayan sido las

mismas (Bowman y Sans, 1985) y los valores de n_f sean similares (Hance, 1967), pero es importante que el valor de $C_e = 1$ esté dentro o muy cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín et al., 1987)

Cuando $n_f = 1$ la ecuación de Freundlich se expresaría:

$$C_s = k_f \cdot C_e$$

Es decir, la condición de linealidad entre C_s y C_e se cumple y k_f coincide con el coeficiente de distribución k_d , que es independiente de la concentración. Cuando $n_f \neq 1$ el error inducido al asumir una relación lineal entre C_s y C_e depende del valor de n_f y de la concentración. A medida que n_f se aleja de la unidad las diferencias entre k_f y k_d se hacen mayores, especialmente para valores de C_e muy diferentes a 1 (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karickhoff, 1990).

Debido a la importancia que tiene la materia orgánica en la adsorción de muchos plaguicidas, fundamentalmente los pocos solubles en agua (Chiou, 1989) se suele expresar el coeficiente de distribución k_d en función del contenido en COT del suelo (Lambert, 1968) a través de la ecuación:

$$k_{co} = \frac{k_d}{COT(\%)}$$

La desorción se suele medir después de la adsorción por medio de lavados sucesivos del suelo con las moléculas de plaguicida adsorbidas. Las isothermas de desorción se construyen representando la cantidad que permanece adsorbida por el suelo, en las distintas y sucesivas desorciones, frente a la concentración del plaguicida en la solución de equilibrio. Cuando la isoterma de desorción es diferente a la de adsorción, se dice que existe un fenómeno de histéresis. La diferencia entre las cantidades de plaguicida adsorbidas en la desorción y en la adsorción indica el grado

de histéresis (H). Los coeficientes de histéresis se pueden calcular como el cociente entre los valores de n_f de la adsorción y la desorción (O'Connor et al., 1980; Barriuso et al., 1994; López-Piñeiro et al., 2012).

$$H = \frac{n_{fadsorcion}}{n_{fdesorcion}}$$

Los fenómenos de histéresis pueden deberse a la presencia de plaguicidas fuertemente adsorbidos o atrapados en los poros de la materia orgánica o de las partículas de la arcilla, y por tanto irreversiblemente adsorbido a los coloides del suelo (Wauchope y Myers, 1985).

Los factores que pueden afectar al proceso de adsorción-desorción de los plaguicidas en los suelos son los siguientes:

- A) Composición físico-química de los plaguicidas
- B) Estructura y composición coloidal del suelo
- C) Características de la solución del suelo (conductividad, pH, naturaleza)
- D) Climatología

A) Composición físico-química de los plaguicidas

Las características físico-químicas más importantes del plaguicida, vinculadas al proceso de adsorción, pueden dividirse en tres categorías: la estructura, el tamaño/forma de la molécula y la carga/polaridad.

La naturaleza de los grupos funcionales y su posición, así como las insaturaciones en la molécula, afectan al balance hidrofóbico-hidrofílico (Bailey y White, 1970) y determinan el carácter químico del plaguicida. A su vez, plaguicidas cargados, positiva o negativamente, podrán presentar interacciones iónicas con sólidos cuya superficie se encuentre cargada de manera opuesta. En el caso de

plaguicidas no cargados, pero con una cierta polaridad en su estructura, pueden interaccionar con la superficie del adsorbente mediante enlaces de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc. Por otro lado, en las moléculas con un carácter apolar marcado, las interacciones hidrofóbicas jugarán un papel fundamental.

El tamaño molecular también influye en la adsorción, ya que está relacionado con la solubilidad del compuesto en agua o su coeficiente de reparto entre el agua y un disolvente orgánico (como el octanol). De manera general, la solubilidad en agua disminuye conforme se incrementa el peso molecular del plaguicida. Existen trabajos donde se correlacionan ambos parámetros con la adsorción del plaguicida a diferentes adsorbentes (Calvet, 1989; Chiou y Kile, 1994; Nemeth-Konda et al., 2002). Sin embargo, dada la complejidad del proceso de adsorción, generalmente es difícil establecer una relación clara entre la solubilidad en agua y la adsorción, incluso para una misma familia de plaguicidas.

B) Estructura y composición coloidal del suelo

Los estudios sobre adsorción de plaguicidas por los componentes de la fracción coloidal del suelo presentan un gran interés ya que permiten determinar el mecanismo de interacción por el que estos compuestos son retenidos en el suelo siendo posible predecir el comportamiento de un compuesto determinado en función de su estructura y de las características del adsorbente. Se pueden distinguir dos fracciones coloidales distintas: inorgánica y orgánica.

La fracción inorgánica del suelo está constituida por los minerales cristalinos y los óxidos e hidróxidos cristalizados y amorfos del suelo cuyo tamaño de partícula es inferior a 2 μm . La carga eléctrica superficial de los coloides inorgánicos les permite unirse a compuestos con cargas de signo opuesto, lo que le confiere una gran importancia en los procesos de adsorción que ocurren en el suelo.

Los componentes cristalinos de esta fracción son los filosilicatos (caolinita, haloisita, montmorillonita, vermiculita, etc.), silicatos fibrosos (sepiolita y paligorskita), minerales no laminares (feldespatos, óxidos de hierro y carbonatos) y los compuestos amorfos que son alofanas y óxidos amorfos. En los procesos de adsorción son los filosilicatos los que presentan mayor interés (Sánchez Martín y Sánchez Camazano, 1984), por ello nos centraremos en estos minerales, los cuales están constituidos por láminas formadas a su vez por capas o estratos de dos tipos:

- i) Tetraédricas, formadas por tetraedros de sílice unidos por las bases. Estos tetraedros poseen un átomo de Si en el centro y átomos de oxígeno o hidroxilo en los vértices. Se disponen en un enrejado hexagonal con las bases en un mismo plano y los vértices señalando todos en un mismo sentido.
- ii) Octaédricas, constituidas por octaedros con átomos de Al, Fe o Mg en el centro y oxígenos o hidroxilo en los vértices.

Ambas capas cuando van unidas, para formar la lámina, lo hacen compartiendo oxígenos y/o hidroxilo en los vértices.

Según el número de capas que forman su lámina característica, los filosilicatos se clasifican en filosilicatos 1:1 (capa tetraédrica y capa octaédrica) y filosilicatos 2:1 (dos capas tetraédricas y una octaédrica).

En algunos filosilicatos del tipo 2:1, las sustituciones isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y de Al^{3+} por Mg^{2+} en la octaédrica originan la aparición de un exceso de carga negativa en las láminas que se compensa con la entrada de cationes externos (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) que actúan de puente entre las láminas. La cantidad de cationes que es necesario intercalar en dicho espacio determina la capacidad de intercambio catiónico, y es característica de cada filosilicato. Esta propiedad es fundamental en la adsorción de compuestos orgánicos catiónicos (Calvet, 1989).

Por otra parte, y dentro de la fracción coloidal mineral, se debe de nombrar a los óxidos metálicos, que tienen también propiedades importantes en cuanto a la adsorción de compuestos orgánicos, y al igual que los filosilicatos, presentan una alta superficie específica y reactividad. La forma cargada de estos compuestos depende en gran medida del pH del medio. Generalmente, los óxidos se encuentran cargados superficialmente de manera positiva, por lo que son proclives a interaccionar y fijar compuestos orgánicos aniónicos (Laird, 1996; Celis et al., 1997; 1999).

La fracción orgánica del suelo constituye un sistema complejo y heterogéneo, con una dinámica propia e integrada por diversos grupos de sustancias procedentes de las transformaciones químicas y microbianas; sustancias que pueden ser separadas en dos grupos mayoritarios:

- i) Material inalterado, que incluye desechos frescos y componentes no transformados de desechos más antiguos.
- ii) Material transformado, o humus, muy diferentes al material del que derivan.

Estos compuestos transformados son usualmente referidos como productos humificados, aunque en realidad están constituidos tanto por sustancias húmicas como por no húmicas.

- Sustancias no húmicas: Consisten en compuestos químicamente definidos como son carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, grasas, lípidos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular, entre otros. La mayoría de estos compuestos son degradados rápidamente, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto.
- Sustancias húmicas: Grupo de sustancias orgánicas heterogéneas constituidas por un conjunto de moléculas altamente polimerizadas, de peso molecular relativamente alto. Estas sustancias amorfas y con propiedades coloidales e hidrofílicas muy marcadas, están constituidas principalmente por C, H, O y N.

Contienen estructuras moleculares alifáticas y aromáticas y muestran alta capacidad de intercambio catiónico así como gran cantidad de grupos ácidos (carboxílicos y fenólicos). En base a su solubilidad, las sustancias húmicas se pueden clasificar en tres grupos universalmente conocidos que son: AH, ácidos fúlvicos (AF) y huminas.

Las sustancias húmicas se caracterizan por ser estables a la degradación, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría del suelo (Khan, 1980) y son las más eficientes en cuanto a la adsorción de moléculas orgánicas (Calvet, 1989) debida a su gran capacidad de intercambio catiónico.

C) Características de la solución del suelo (conductividad, pH, naturaleza)

La composición iónica de la solución del suelo puede tener una gran influencia sobre la adsorción a través del pH y de la cantidad de iones minerales presentes en la misma (fuerza iónica). Numerosos trabajos han puesto de manifiesto la importancia del pH en los procesos de adsorción (Hermosín et al., 1987; Sarmah et al., 1998; Li et al., 2001; Pastrana-Martínez et al., 2009). La importancia del pH en el suelo es relevante en los procesos de adsorción, debido a que la variación en la carga de la superficie adsorbente puede aumentar o disminuir la adsorción del plaguicida al suelo (Hermosín et al., 1987; Kah y Brown, 2006). Según Calvet et al. (1989), el aumento de la fuerza iónica disminuye la adsorción de especies iónicas por la competencia que se produce por los sitios de adsorción. Esta competencia, por los sitios de adsorción explica los resultados obtenidos por Zhang et al. (2012), en los que un incremento de la salinidad producía un descenso en la adsorción del plomo. Pastrana-Martínez et al. (2009) estudiaron el efecto del pH en la adsorción del herbicida fluroxipir encontrando que la mayor adsorción del mismo se producía con los menores valores de pH, justificado este hecho por la solubilidad y las mayores interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente bajo estas condiciones de pH.

Estudios realizados por Barriuso et al. (1992) determinaron que la adsorción presenta un máximo para valores de pH próximos al pKa del pesticida, aunque este máximo también puede depender de otras propiedades. Los cambios de pH que con el tiempo sufre el suelo debido a diferentes prácticas (fertilización, irrigación, enmiendas orgánicas, etc.) pueden afectar al comportamiento de los pesticidas en el suelo (Kookana et al., 1998).

Por otro lado, la adsorción de un contaminante orgánico también está influenciada por la presencia de un disolvente o materia orgánica disuelta, debido a que esta puede influir en la adsorción por la formación de complejos estables en disolución con el adsorbato o compitiendo con éste por los sitios de adsorción (Celis et al., 1998).

D) Otros factores

Generalmente, el proceso de adsorción tiene lugar en el compartimento ambiental que se encuentra sometido a agentes “externos” derivados fundamentalmente de la climatología. Dentro de la cual se distingue la humedad y la temperatura.

- Humedad: El contenido de agua o humedad del suelo tiene una gran importancia en el proceso de adsorción dado que su variación afectará a la relación sólido/disolución del suelo y, por lo tanto, a la magnitud de la adsorción (Grover y Hance, 1970). Una disminución en el contenido de agua generalmente aumenta la adsorción del compuesto orgánico, sobre todo en sistemas donde las moléculas de agua compitan por los sitios de adsorción (menor competencia y mayor número de sitios libres de adsorción). Además, la mayor concentración de soluto hace más probable las colisiones entre adsorbato-adsorbente necesarias para que se dé el proceso de adsorción. Sin embargo, al disminuir el contenido de agua, también se afecta a la cantidad de compuesto orgánico disponible para la

adsorción, ya que su precipitación o cristalización se verá favorecida, afectando así a la magnitud de adsorción del mismo.

- Temperatura: Al interactuar la molécula de adsorbato con la superficie del adsorbente se produce una reacción exotérmica (Ghosh y Singh, 2013), por lo que un aumento de la temperatura del sistema implicaría una disminución de la adsorción del compuesto (Hamaker y Thompson, 1972). De manera inversa, la desorción, al ser un fenómeno endotérmico, se vería favorecida por este aumento de temperatura. Sin embargo, dada la complejidad del proceso de adsorción, en procesos donde la adsorción es lenta, y esté condicionada en mayor medida por la difusión del compuesto desde la fase fluida hacia los sitios de adsorción, el aumento de la temperatura afectaría a la cinética del proceso, acelerando la adsorción del compuesto. Asimismo, la temperatura afecta a la solubilidad del compuesto, lo que implicaría un cambio en la concentración del mismo en el disolvente, que afectaría también al equilibrio final del proceso.

3.2.3.1.2. Lixiviación

Este proceso está producido por el agua, que bien procede de las precipitaciones o del riego de los cultivos, de forma que arrastra o disuelve al plaguicida produciéndose, así, un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo. Este proceso tiene implicaciones tanto en la efectividad del plaguicida como en la contaminación de aguas subterráneas por estos productos.

La posibilidad de que exista riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas por el transporte vertical de plaguicidas en el suelo está determinado tanto por, la velocidad de transporte del plaguicida, como por su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que estos últimos procesos disminuyen

el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989; Cox et al., 1994; Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2011b).

La lixiviación de los plaguicidas en los suelos depende fundamentalmente de:

- A) Características físico-químicas del plaguicida
- B) Adsorción por los coloides del suelo
- C) Propiedades del suelo
- D) Prácticas culturales, intensidad y frecuencia de lluvia o riego

A) Características físico-químicas del plaguicida

Las diferentes características físico-químicas del plaguicida que influyen en el proceso de lixiviación a través del perfil del suelo, son: solubilidad en agua, presión de vapor, ionizabilidad y la naturaleza lipofílica (Weber et al., 1980). Los herbicidas catiónicos, son poco móviles, debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de intercambio catiónico de los coloides del suelo. Los herbicidas básicos como las triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, que será dependiente del pH de los suelos, teniendo en cuenta la relación inversa existente entre el pH y la adsorción, de modo que la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que bajo condiciones ácidas. En cambio los herbicidas ácidos, como el caso del MCPA son muy móviles debido a su baja adsorptividad. Los herbicidas no iónicos poco solubles en agua, son muy poco móviles en solución debido a su baja solubilidad (Calderón et al., 1999), pero pueden ser móviles en estado gaseoso debido a su alta presión de vapor, que conlleva su pérdida por volatilización (Glottfelty y Caro, 1975) y los herbicidas muy solubles se caracterizan por ser muy móviles debido a su baja adsorptividad.

B) Adsorción por los coloides del suelo

La movilidad de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo es directamente proporcional a la solubilidad del plaguicida e inversamente proporcional a la adsorción (Beck et al., 1993; Cox et al., 1994; Albarrán et al., 2003; Peña et al., 2013). En los horizontes más superficiales, la materia orgánica del suelo es el factor determinante, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación (Bouchard y Lavy, 1985) y a medida que aumenta la profundidad es la fracción mineral, arcillas y óxidos metálicos, los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Beck et al., 1993). Existen numerosos trabajos cuyos datos experimentales para plaguicidas y otros compuestos orgánicos muestran una relación inversa entre la adsorción y la lixiviación (Kookana et al., 1995; Araki et al., 2003; Lü et al., 2012).

Si se produce el fenómeno de desorción, el plaguicida es devuelto a la solución del suelo, pudiendo por tanto movilizarse a lo largo del perfil mediante los procesos de percolación (Worrall et al., 1999). También es importante destacar que la adsorción del plaguicida en los coloides del suelo no siempre presenta el efecto inmovilizador del mismo, ya que existen coloides móviles que pueden promover el transporte de los plaguicidas adsorbidos a dichas partículas del suelo hacia los acuíferos. Puede ser el caso de las interacciones entre los plaguicidas, y otras moléculas orgánicas, con la materia orgánica soluble, que mediante mecanismos de transporte facilitado afecta a la lixiviación de estos compuestos (Nelson et al., 1998; Cox et al., 2000; Graber et al., 2001; ATSDR, 2010). Esto puede ser muy relevante en el caso de plaguicidas con baja solubilidad en agua, fuertemente adsorbidos y siempre que las partículas coloidales sean abundantes en suspensión.

C) Propiedades del suelo y prácticas culturales

La movilidad vertical del herbicida a través del perfil del suelo tiene lugar a través de macroporos (flujo preferencial) donde predominan los procesos de

transporte hidrodinámico y difusión, y más lentamente a través de microporos donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación, demostrándose que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox et al., 1994; Barriuso et al., 1997; Loiseau y Barriuso, 2002). Ciertamente es que la estructura del suelo y su porosidad se alteran por prácticas culturales como la adición de residuos (Cox et al., 1997; López-Piñeiro et al., 2011b) así como por sistemas de laboreo de conservación, por lo que estas prácticas influyen en la movilidad de los plaguicidas (Cox et al., 1999).

En cuanto al efecto del laboreo de conservación en la lixiviación de plaguicidas, existe cierta controversia, pues si bien algunos autores encuentran una reducción de la lixiviación bajo laboreo de conservación que atribuyen al mayor contenido en materia orgánica (Calderón et al., 1999), otros encuentran una mayor lixiviación bajo laboreo de conservación y lo atribuyen a una mayor continuidad de macroporos que no son destruidos por la labor (Isensee et al., 1990).

D) Intensidad y frecuencia de lluvia o riego

Dado que la lixiviación se produce por el movimiento gravitacional del agua a través del perfil del suelo, el agua aplicada al mismo, en cuanto a la cantidad, intensidad, distribución y frecuencia, determinará en gran medida el proceso de lixiviación. La retención de plaguicidas en el suelo, aumenta progresivamente con el tiempo tras la aplicación, por tanto las lluvias al principio de la aplicación tendrán gran influencia en la cantidad de herbicida lavada (Wauchope, 1978) y, en consecuencia, en la contaminación de aguas sub-superficiales. De este modo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño, el riesgo de lavado y por tanto el riesgo de contaminación será mayor, debido a la fuerte estacionalidad en el régimen de precipitaciones en el caso de las regiones mediterráneas, que si el plaguicida es aplicado durante la primavera debido a que, en este último caso, el plaguicida permanecerá más tiempo

en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas estivales (Nicholls, 1988).

3.2.3.1.3. Escorrentía

La escorrentía o transporte en superficie tiene lugar cuando la precipitación o el riego superan la tasa de infiltración de agua en el suelo. Según Wauchope (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución en el caso de plaguicidas con solubilidades mayores a 2 mg L^{-1} y adsorbido en el coloide móvil del suelo para compuestos con solubilidades en agua inferior a dicho valor. Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son, las condiciones climáticas, el relieve, las características del suelo y del plaguicida y las prácticas agrícolas.

La existencia de plaguicidas en las aguas superficiales lejos del lugar de aplicación es un factor indicativo del proceso de escorrentía. La dificultad para predecir este proceso hace que los modelos actuales no estimen las concentraciones de plaguicida en las aguas de escorrentía sino que, más bien, establecen las condiciones en las que disminuyen las pérdidas y sugieren medidas más apropiadas para minimizar este proceso, como la aplicación de plaguicidas a una cierta profundidad o el empleo de formulaciones de liberación controlada.

Los suelos de la región mediterránea son proclives a sufrir este tipo de proceso, dado que son habituales las precipitaciones abundantes en un corto periodo de tiempo, debido a la fuerte estacionalidad en el régimen de precipitaciones como se ha comentado anteriormente. Este tipo de procesos tiene una gran importancia en cultivos de tipo arbóreo, como por ejemplo el olivar, con una gran extensión de suelo desprotegido de vegetación y, habitualmente, aprovechando suelos con una pendiente lo suficientemente importante como para incrementar la erosión y el

transvase de partículas desde las zonas elevadas hacia las zonas más bajas. Esto conduce al arrastre del plaguicida disuelto o adsorbido en los coloides móviles, facilitando su transporte hacia puntos alejados del lugar de aplicación (Dabrowski et al., 2002).

3.2.3.1.4. Volatilización

La volatilización se define como el proceso por el cual un compuesto se evapora hacia la atmósfera desde otro compartimento ambiental. En el caso de los plaguicidas este proceso ocurre principalmente durante la aplicación del mismo y, posteriormente, afecta al plaguicida que permanece depositado en la superficie del suelo o de las plantas (Thomas, 1982). Para algunos compuestos altamente volátiles, las pérdidas por volatilización pueden llegar hasta el 90% del compuesto inicialmente aplicado (Taylor y Spencer, 1990).

El fenómeno de volatilización depende de distintos factores como son: características del propio plaguicida (presión de vapor y solubilidad en agua), características del suelo (humedad, estructura, porosidad, contenido en materia orgánica y arcilla), características climáticas (velocidad del viento, temperatura, balance hídrico) y también son importantes las condiciones de la aplicación del plaguicida (profundidad, método de riego, prácticas culturales) (Spencer et al., 1982; Jury et al., 1987).

El proceso de adsorción se relaciona de forma inversa con el proceso de volatilización (Chester, 1989; Taylor y Spencer, 1990). Por tanto, la composición coloidal del suelo es de gran importancia en lo que respecta a la volatilización de plaguicidas en la superficie del suelo, ya que los coloides determinan en gran medida

las propiedades adsorbentes del suelo, como se ha mencionado anteriormente en el apartado *3.2.3.1.1. Adsorción-desorción*.

3.2.3.1.5. Absorción por plantas y organismos

La aplicación del herbicida en un determinado momento vegetativo puede afectar más o menos, en función de la cobertura vegetal que exista, o en el caso de que la aplicación del producto fitosanitario esté dirigida a seres vivos (tratamiento para el control de insectos y plagas) se verá determinado por el nivel de afectación. El producto fitosanitario al ejercer su acción parte es metabolizada y, por tanto, degradada; otra parte queda asociada a los organismos, siendo ésta la fracción residual; también se da el caso, al aplicar el producto fitosanitario con maquinaria, que parte del compuesto llegue al suelo, no siendo este su objetivo en determinados casos.

La absorción por parte de la planta de determinados productos fitosanitarios existentes en el suelo se realiza a través del sistema radicular hasta incorporarse al sistema vascular. En la mayoría de los casos la absorción se realiza junto con el agua absorbida, viéndose afectado por factores como el grado de adsorción del plaguicida al suelo, solubilidad del producto en agua, etc. En el caso de que organismos al cual no va dirigido el producto fitosanitario puedan verse afectados, estos pueden hacerse resistentes a dicho producto, metabolizándolo; de manera que el producto fitosanitario se puede transformar en compuestos no tóxicos, lo que constituye una vía natural de detoxificación de los mismos (Schmidt y Fedkte, 1977; Araldi et al., 2011).

3.2.3.2. Procesos de transformación

Los procesos de transformación son aquellos procesos por los que el plaguicida se transforma o degrada en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor actividad. Esta transformación o degradación se puede deber tanto a procesos bióticos como abióticos, los cuales dependen de diferentes factores como son: temperatura, intensidad y duración de la luz solar, pH o composición del suelo.

Se pueden distinguir tres tipos de procesos de degradación o transformación, atendiendo a su origen: biodegradación, degradación química y fotodegradación.

3.2.3.2.1. Biodegradación

La degradación biológica o biodegradación es el proceso mediante el cual, los microorganismos del suelo descomponen las sustancias orgánicas, incluidos los plaguicidas obteniendo de esta forma alimento y energía para su crecimiento. Probablemente, es el mecanismo de degradación de compuestos orgánicos más importante de los tres mencionados. Se estima que entre 5 000 y 7 000 especies diferentes de bacterias pueden existir en un gramo de suelo fértil (Gavrilescu, 2005) pudiendo exceder los cien millones de individuos por gramo de suelo y los diez mil individuos si se habla de colonias de hongos. Estas cifras ofrecen una cierta magnitud del proceso biodegradación en el suelo.

En general, la biodegradación tiene lugar mediante reacciones enzimáticas de oxidación, reducción o hidrolíticas. La biodegradación depende de factores como las propiedades químicas del plaguicida, propiedades fisicoquímicas del suelo, condiciones ambientales y frecuencia de aplicación del plaguicida. De forma que la biodegradación suele ser mayor en suelos cálidos, húmedos y con pH neutro (Gavrilescu, 2005). El efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación

es doble. Por una parte, al adsorber el plaguicida reduce la biodegradación (Albarrán et al., 2004; Fernandes et al., 2006; Cabrera et al., 2010). Por otra parte, la materia orgánica puede ser un sustrato nutritivo para los microorganismos, dando lugar a un aumento de la población microbiana y por tanto a una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (López-Piñeiro et al., 2013).

López-Piñeiro et al. (2011a; 2011c) realizaron un estudio sobre el efecto que la aplicación continuada de residuos de almazaras, como enmienda orgánica, ejercía en diferentes actividades enzimáticas (Deshidrogenasa, β -Glucosidasa, Fosfatasa, Ureasa, Arilsulfatasa), observándose como todas las actividades estudiadas aumentaban de forma proporcional con la dosis de enmienda empleada; por tanto en suelos con un mayor contenido en materia orgánica los plaguicidas podrían experimentar una mayor degradación.

La frecuencia de aplicación del plaguicida también puede ser una cuestión muy importante en la bioegradación del mismo, debido a la adaptación de los microorganismos a una determinada materia activa. Así, Cabrera et al. (2010); al estudiar la biodegradación del herbicida diuron obtuvieron valores de vida media ($t_{1/2}$) más bajos a los encontrados por Cabrera et al. (2007), en condiciones muy similares, debido a que en los suelos estudiados en el trabajo de Cabrera et al. (2010) el herbicida se aplicaba de forma anual con una antigüedad de 11 años, mientras que en el caso de Cabrera et al. (2007) dicha antigüedad era de solo 5 años. Resultados similares fueron descritos por Rouchaud et al. (2000) al estudiar la biodegradación de diferentes herbicidas tras continuadas aplicaciones de los mismos.

3.2.3.2.2. Degradación química

En líneas generales y desde un punto de vista cuantitativo, la degradación química de los plaguicidas en el suelo tiene una menor importancia que la degradación microbiológica (Klöpffer, 1992), debido a que la cinética de reacción es más lenta como consecuencia de la competencia que presentan los oxidantes por la materia orgánica.

Los procesos de degradación química más frecuentes son las reacciones de hidrólisis y oxidación (Armstrong y Konrad, 1974) estando afectados por factores como pH, el potencial redox, temperatura y composición de la disolución y de la fracción coloidal del suelo. La adsorción del plaguicida a los coloides del suelo puede tener un efecto doble debido a que ésta puede protegerlo de la degradación química, pero también puede potenciarla, como en el caso de reacciones catalizadas por la superficie de los componentes coloidales.

3.2.3.2.3. Fotodegradación

La fotodegradación consiste en la degradación del plaguicida como consecuencia de la energía de la luz solar. Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos, donde los plaguicidas pueden ser transportados en disolución o bien adsorbidos a la materia particulada. A medida que el plaguicida penetra en el suelo, los procesos de fotodegradación son menos frecuentes, debido a que la radiación solar puede llegar a atenuarse hasta un 90% en los primeros 0.2 mm del suelo.

A excepción de la hidrólisis y la reducción abiótica todos los procesos de degradación abiótica se inician a través de la radiación solar (Klöpffer, 1992). La fotodegradación depende de factores como intensidad y tiempo de exposición del

plaguicida a la radiación solar, presencia de catalizadores fotoquímicos, grado de aireación del suelo, estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor, etc.), así como su grado de adsorción y textura del suelo (Romero et al., 1998).

3.2.4. Herbicidas

Por herbicidas se entiende aquellas sustancias utilizadas para controlar hierbas, que compiten con los cultivos por el agua, nutrientes, espacio y luz del sol. Los herbicidas trabajan a través de una gran variedad de modos de acción, incluyendo el daño a las células de las hojas, desecación de las plantas, alteración de la fotosíntesis y toma de nutrientes, inhibición de la germinación de semillas o su crecimiento y destrucción de tejidos de hojas y tallos (Caseley et al., 1996).

Los herbicidas han reemplazado en gran parte los métodos mecánicos de control de malas hierbas en países donde se practica la agricultura intensiva y altamente mecanizada, debido a que ofrecen una manera más efectiva y económica para el control de la maleza. Junto con los fertilizantes, otros pesticidas, y variedades mejoradas de plantas, han contribuido, en gran medida, al incremento de los rendimientos que ahora se obtienen y sirven para combatir los crecientes costos de la escasa mano de obra agrícola. El uso intenso de herbicidas, aunque creciente en muchos países en desarrollo, está en gran parte confinado a América del Norte, Europa occidental, América Latina, Japón y Australia.

Los herbicidas se clasifican como **selectivos** cuando se usan para controlar malezas sin causarle daño al cultivo y como **no selectivos** cuando su propósito es matar toda la vegetación. La clasificación de los herbicidas sería simple si solo existieran las categorías de selectivo y no selectivo. Sin embargo, hay múltiples esquemas de clasificación. De hecho, los herbicidas también se clasifican como de **contacto**, cuando tienen su acción en las partes de la planta a cuyas superficies se

aplica el producto químico y como **sistémicos** cuando son absorbidos bien sea por las raíces o por la parte aérea de las plantas y circulan dentro del sistema de la planta hasta llegar a tejidos distantes donde ejercen su acción.

Los herbicidas también se pueden clasificar de acuerdo con el momento de aplicación, por ejemplo, el estado de crecimiento del cultivo o de desarrollo de la maleza. Lo que constituye el mejor momento de aplicación varía con la clase química del material y su persistencia, el cultivo y su tolerancia al herbicida, la especie de maleza, las prácticas culturales, el clima y el tipo de suelo. Las tres principales categorías del momento de aplicación son **presemebra**, **preemergencia**, y **post-emergencia**.

Las aplicaciones de **presemebra** para control de malezas anuales se hacen antes de sembrar el cultivo, dentro de unos pocos días o semanas antes de la siembra. Las aplicaciones de **preemergencia** se completan antes de la emergencia del cultivo o de las malezas. Las aplicaciones de **post-emergencia** son hechas después que el cultivo o las malezas emergen del suelo.

3.2.4.1. MCPA

Uno de los herbicidas estudiado en el presente trabajo, "Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético" cuyo nombre común es MCPA, pertenece al grupo de los Fenoxis "derivados del ácido fenoxiacético," se tratan de herbicidas con complejos mecanismos de acción que se parecen a los de las auxinas (hormonas de crecimiento). Afecta la división celular, activan el metabolismo del fosfato y modifican el metabolismo del ácido nucléico. Estos herbicidas sistémicos son altamente selectivos para malezas de hoja ancha. A este grupo pertenecen también varios compuestos, de los cuales el 2.4-D y el 2.4.5-T son los más familiares. Otros compuestos importantes de este grupo son 2.4-DB y 2.5.5-TP.

El herbicida MCPA es un herbicida hormonal, sistémico, selectivo, absorbido por vía foliar rápidamente y por las raíces y traslocado por toda la planta hasta acumularse en los tejidos meristemáticos. Interfiere la división y diferenciación celular así como la síntesis de proteínas. Su acción es más suave y más duradera que la del 2.4-D, por lo que se aconseja en avena, trigo, cebada y lino. Se utiliza en el control de especies de hoja ancha anuales ya nacidas y perennes, sobre todo en cereales (Tomlin et al., 2006), por lo que el momento de aplicación del herbicida MCPA es en post-emergencia.

Las especies sensibles al herbicida MCPA son: *Alisma plantago-aquatica* (llantén de agua), *Amaranthus spp.* (blendos), *Atriplex spp.* (armuelles), *Buglossoides arvensis* (mijo de sol), *Capsella bursa-pastoris* (bolsa de pastor), *Cardamine pratensis* (berro de prado), *Cardamine pratensis* (berro de prado), *Centaurea cyanus* (azulejo), *Chenopodium spp.* (cenizos), *Cirsium arvense* (sal potásica, cardo cundidor), *Cyperus difformis* (juncia), *Scirpus mucronatus* (junquillo), *Equisetum spp.* (colas de caballo), *Galinsoga parviflora* (hierba moderna), *Plantago spp.* (llantenes), *Portulaca oleracea* (verdolaga), *Ranunculus spp.* (botones de oro), *Raphanus raphanistrum* (rábano silvestre), *Rumex spp.* (acederas y acederillas), *Sylibum marianum* (cardo de María), *Sinapis spp.* (mostazas), *Sisymbrium spp.* (matacandiles) (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

Las especies resistentes al herbicida MCPA son: *Achillea millefolium* (milenrama), *Aegopodium podagraria*, *Agrostemma githago* (negrilla), *Ajuga spp.* (búgala), *Alchemilla bulgaris* (pata de león), *Calendula arvensis* (caléndula silvestre), *Chamomilla recutita* (camomila), *Chrysanthemum segetum* (ojos de los sembrados), *Cuscuta europea* (cúscuta), *Galium aparine* (amor del hortelano), *Lapsana communis* (hierba de los pechos), *Linaria spp.* (gallos), *Ononis spinosa* (gatuña), *Oxalis cernua* (trébol de huerta), *Silene spp.* (collejas), *Solanum nigrum* (hierba mora) (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

Los mejores resultados obtenidos en la aplicación del MCPA se consiguen cuando es aplicado sobre hierbas jóvenes en crecimiento activo, a baja presión, en el intervalo de temperaturas 5-33 °C. No se deben realizar tratamientos cuando se prevean lluvias inmediatas, tampoco cuando las plantas se encuentren con rocío, así como en periodos prolongados de sequía. Se debe tener en cuenta que se trata de un producto fitotóxico para algodón, hortalizas, ornamentales y vid.

Los principios activos donde radica la actividad del plaguicida se obtienen en la industria química con un elevado grado de pureza. En general, estos principios constituyen sólo una pequeña proporción del producto final que se vende al agricultor, debido a que la mayoría de las sustancias químicas plaguicidas logran su efecto en dosis muy pequeñas que, a veces, representan unos pocos gramos de ingrediente activo por hectárea de cultivo. Como no es posible medir correctamente y distribuir con uniformidad en el campo esas cantidades tan pequeñas lo que se hace es acondicionar esos productos para su empleo en una formulación que pueda ser utilizada bien de forma directa o dispersada en el agua, aunque en la actualidad existen máquinas especializadas en aplicar producto comercial puro, pero su uso no se encuentra normalizado.

Las formulaciones más habituales para MCPA son:

- **MCPA 40% p/v SL.** Sal amina presentada en forma de concentrado soluble. Herbicida hormonal de baja volatilidad, de acción más lenta y más persistente que el 2,4-D. Resulta efectivo en el control de dicotiledóneas anuales cuando se aplica en post-emergencia de las mismas. Es selectivo y puede ser aplicado en los cultivos siguientes:

Cebada: Aplicar a razón de 1.50-3.00 L ha⁻¹ desde el final del ahijado hasta el comienzo del encañado.

Lino: Aplicar a razón de 0.50-3.00 L ha⁻¹ cuando el cultivo alcance 15 cm.

Maíz: Aplicar a razón de 1.50-2.00 L ha⁻¹ cuando el cultivo tenga cuatro hojas.

Prados de gramíneas: Aplicar a razón de 3.00-4.00 L ha⁻¹ durante la primavera.

Sorgo: Aplicar a razón de 1.50-2.00 L ha⁻¹ cuando el cultivo tenga cuatro hojas.

Trigo: Aplicar a razón de 1.50-3.00 L ha⁻¹ desde el final del ahijado hasta el comienzo del encañado.

El plazo de seguridad, es decir los días que han de transcurrir, como mínimo, entre el último tratamiento y la recolección de las plantas o frutos con destino a consumo humano o ganadero o a la entrada de ganado, para esta formulación se ha fijado en quince días para todos los cultivos.

- **MCPA 60% p/v SL.** Sal amina presentada en forma de concentrado soluble para aplicar en post-emergencia de las hierbas a controlar. Resulta eficaz en el control en post-emergencia de dicotiledóneas. Herbicida hormonal de baja volatilidad, de acción más lenta y más persistente que el 2,4-D. Es selectivo y puede ser aplicado en los cultivos siguientes:

Arroz: Aplicar a razón de 0.75-1.00 L ha⁻¹, entre comienzo del ahijado y el final del encañado.

Cebada: Deben ser aplicados desde el final del ahijado hasta el comienzo del encañado a razón de 1.25-2.50 L ha⁻¹.

Lino: Se aplicarán cuando el cultivo tenga 15 cm de altura a la dosis de 0.25-1.50 L ha⁻¹.

Maíz: Hay que tratar cuando el cultivo tenga cuatro hojas a razón de 1.00-1.75 L ha⁻¹.

Naranja: Aplicar a razón de 1.00-1.50 L ha⁻¹, en tratamientos previos a la floración.

Olivo: En tratamiento previo a la floración, 1.25-3.00 L ha⁻¹.

Prados de gramíneas: Deben aplicarse en primavera a razón de 2.00-3.00 L ha⁻¹.

Sorgo: Hay que tratar cuando el cultivo tenga cuatro hojas a razón de 1.00-1.75 L ha⁻¹.

Trigo: Deben ser aplicados desde el final del ahijado hasta comienzos del encañado a razón de 1.25-2.50 L ha⁻¹.

El plazo de seguridad para esta formulación se ha fijado en quince días, en arroz, naranjo y olivo, no procede.

- **MCPA 40% p/v. SL.** Sal potásica presentada en forma de concentrado soluble para aplicar en post-emergencia de las hierbas a controlar. Herbicida efectivo en el control de dicotiledóneas anuales. Resulta efectivo y suele ser aplicado en los cultivos siguientes:

Arroz: Aplicar a razón de 0.75-1.00 L ha⁻¹, entre comienzo del ahijado y el final del encañado.

Cebada: Tratar a la dosis de 1.50-3.00 L ha⁻¹, aplicar desde el comienzo del ahijado hasta el comienzo del encañado.

Lino: Aplicar a razón de 0.50-3.00 L ha⁻¹ cuando tenga 15 cm de altura.

Maíz: Aplicar a razón de 1.50-2.00 L ha⁻¹ cuando el cultivo tenga cuatro hojas verdaderas.

Naranjo: Aplicar a razón de 1.50-2.50 L ha⁻¹, en tratamientos previos a la floración.

Olivo: Aplicar a razón de 2.25-3.75 L ha⁻¹, en tratamientos previos a la floración.

Prados de gramíneas: Aplicar a razón de 3.00-4.00 L ha⁻¹ durante la primavera.

Sorgo: Aplicar a razón de 1.50-2.00 L ha⁻¹ cuando el cultivo tenga cuatro hojas verdaderas.

Trigo: Aplicar a razón de 1.50-3.00 L ha⁻¹ desde el comienzo del ahijado hasta comienzo del encañado.

El plazo de seguridad para esta formulación se ha fijado en quince días, en arroz y olivo, no procede.

Aunque el herbicida MCPA es moderadamente tóxico, si es comparado con herbicidas de la familia de las triazinas, por ejemplo, el control de su presencia en aguas y suelo es crucial porque puede influir en el sistema nervioso a través de adsorción por la piel (Crespín et al., 2001).

Varios autores han encontrado que el MCPA se degrada en el suelo con un periodo de 1 a 16 semanas por degradación microbiana (Helweg, 1987; Crespín et al., 2001; Thorstensen y Lode, 2001). Siendo el contenido en carbono orgánico, oxihidróxidos de Fe y Al y pH del suelo factores determinantes en la adsorción de este herbicida (Baskaran et al., 1996; Jacobsen et al., 2008; Hiller et al., 2009). Se trata, en general, de un herbicida debilmente adsorbido por el suelo, situación que le confiere una elevada movilidad (Socías-Viciano et al., 1999; Haberhauer et al., 2001; Cabrera et al., 2011).

3.2.4.2. S-metolacoloro

Otro de los herbicidas estudiados en el presente trabajo, es el “2-Cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)-acetamida”, cuyo nombre común es S-metolacoloro. Pertenece a la familia de las Cloroacetanilida con actividad herbicida de preemergencia, selectiva. Actúa inhibiendo la división celular con lo que impide la germinación de las semillas y dificulta el crecimiento, en especial, de las raíces. Se absorbe principalmente por el hipocotilo y coleoptilo, inhibe la síntesis de los ácidos nucleicos y de las proteínas, impide la síntesis de los lípidos y rompe la integridad de

las membranas celulares. También impide la síntesis o composición de las ceras epicuticulares y la biosíntesis de las giberelinas.

A las dosis normales de empleo controla numerosas gramíneas preemergentes o en postemergencia muy temprana hasta el estado de 2 hojas; y también, algunas dicotiledóneas en cultivos de girasol, maíz, patata y remolacha azucarera aplicado en preemergencia del cultivo.

Las especies sensibles al herbicida S-metocloro son: *Agrostis* spp. *Alopecurus myosuroides* (cola de zorra), *Amaranthus hybridus* (amaranto), *Amaranthus retroflexus* (amaranto), *Apera spica-ventis* (heno ahumado), *Avena* spp. (avenas locas), *Cenchrus echinatus* (cadillo), *Dactylis glomerata* (dactilo), *Digitaria sanguinalis* (pata de gallina), *Echinochloa crus-galli* (grama de agua), *Eragrostis vulgaris* (hierba hedionda), *Euphorbia* spp. (lechetreznas), *Galinsoga parviflora* (hierba moderna), *Lolium perenne* (raigrás inglés), *Mercurialis annua* (malcoraje), *Phalaris canariensis* (alpiste), *Poa annua* (poa), *Portulaca oleracea* (verdolaga), *Setaria verticillata* (amor del hortelano), *Solanum nigrum* (hierba mora), *Stellaria media* (alsine) (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

Se pueden encontrar especies resistentes para este herbicida como son: *Cynodon dactylon* en algunas regiones, las ciperáceas excepto *Cyperus esculentus* y *Cyperus flavesens* y la mayoría de las dicotiledóneas (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

Se trata de un herbicida no fitotóxico para la mayoría de los cultivos de hoja ancha pero no debe usarse en batata y ñame ni aplicarse sobre ornamentales con las hojas húmedas. Puede aplicarse 45 días antes de la implantación del cultivo. Deben transcurrir 18 meses entre su aplicación y la siembra de cultivos sensibles. En maíz, debe aplicarse en preemergencia del cultivo y de las hierbas. Si no llueve después de

la aplicación es conveniente regar. No aplicar en suelos arenosos con bajo contenido en materia orgánica (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

En el caso del S-metolaclo-ro las formulaciones más habituales son:

- **S-metolaclo-ro 31.25% + Terbutilazina 18.75% p/v.** Asociación del S-metolaclo-ro (cloroacetanilida) con terbutilazina: triazina sistémica con actividad herbicida, de absorción radical y muy débilmente foliar que se trasloca a través del xilema hacia los puntos de acción e interfiere la función clorofílica presentada en forma de suspensión concentrada resulta efectiva en el control de malas hierbas anuales de hoja estrecha y de hoja ancha en cultivos de:

Maíz: 3-4 L ha⁻¹. Aplicar en pulverización mediante tractor con un mínimo de 600 litros de caldo ha⁻¹ variando la dosis de 3 a 4 L ha⁻¹ según el tipo de suelo y las malas hierbas a combatir. Debe ser aplicada preferentemente en preemergencia, es decir inmediatamente después de la siembra y antes de que aparezcan las malas hierbas. También es posible la aplicación en post-emergencia precoz, con el maíz ya nacido y las malas hierbas gramíneas sin sobrepasar las dos hojas. Utilizar las dosis más bajas en suelos más arenosos o sueltos con poca invasión de malas hierbas y las más altas en suelos compactos o con fuertes problemas de gramíneas, efectuando un único tratamiento por campaña. En suelos muy ricos en materia orgánica aplicar en post-emergencia. En condiciones de sequedad (falta de lluvia o riego oportuno) se aconseja el tratamiento antes de sembrar, incorporando uniforme y superficialmente de 4-7 cm. La restricción de la terbutilazina prohíbe usar más de 1 kg por ha y año (5.33 kg de producto comercial). El plazo de seguridad no procede.

- **S-metolaclo-ro 31.25% + Terbutilazina 18.75% p/v.** Cloroacetanilida con actividad herbicida de preemergencia, selectiva, se absorbe principalmente por el hipocotilo y coleoptilo, presentada en forma de concentrado emulsionable para

aplicar en pulverización. Resulta efectiva en el control de gramíneas anuales cuando se aplica en preemergencia o postemergencia precoz de las mismas. Puede ser utilizada en los cultivos que siguen:

Girasol: Aplicar 0.5-2 L ha⁻¹ en preemergencia de cultivo.

Maíz: Tratar a razón de 0.5-2 L ha⁻¹ en preemergencia o en post-emergencia precoz del cultivo.

Patata: Usar 0.5-1.5 L ha⁻¹ en preemergencia o en post-emergencia precoz del cultivo.

Remolacha: Utilizar 0.5-1.5 L ha⁻¹ en preemergencia o en post-emergencia precoz del cultivo.

Para todos los casos realizar un solo tratamiento por campaña. El plazo de seguridad no procede.

El herbicida S-metolacoloro presenta una baja capacidad de adsorción que junto a su elevada solubilidad en agua (488 mg L⁻¹), le confieren una gran movilidad. En un estudio realizado por Konstantinou et al. (2006) encontraron que el herbicida metolacoloro fue uno de los más importantes contaminantes en cuanto a frecuencia y detección en aguas superficiales de muchos países mediterráneos, incluidos Grecia, Italia y España. Keller y Weber (1995) citaron a la materia orgánica como la propiedad del suelo más importante en el proceso de adsorción del S-metolacoloro. Resultados similares han sido descritos por Peña et al. (2013), donde la dinámica de este compuesto se ha visto modificada tras la aplicación de enmiendas orgánicas al suelo, de forma que el incremento de materia orgánica ha producido un aumento de la adsorción y persistencia y un descenso de la lixiviación. Estos resultados son muy importantes porque pueden ayudar a incentivar el uso de enmiendas orgánicas que, por un lado, pueden mejorar las propiedades del suelo y el rendimiento de los cultivos (López-Piñeiro et al., 2006; 2007; 2008a; 2011a; 2011c; 2011d), y por otro, pueden

reducir la contaminación de las aguas por plaguicidas (Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010; Cañero et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2012).

3.2.4.3. Metribuzina

Otro de los herbicidas estudiados en el presente trabajo, es el 4-amino-6 tert-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona, cuyo nombre común es metribuzina. Se trata de una triazona sistemática con actividad herbicida selectiva, es absorbida por las raíces y en menor medida por las hojas. Se transloca por el xilema y se concentra en raíces, tallos y hojas. Interfiere la función clorofílica inhibiendo el fotosistema II e impidiendo la reacción de Hill. Aplicado en preemergencia y post-emergencia temprana controla monocotiledóneas y dicotiledóneas anuales.

Las especies sensibles al herbicida metribuzina son: *Abutilon theophrasti* (abutilón), *Alopecurus myosuroides* (cola de zorra), *Amaranthus spp.* (bledos), *Ambrosia artemisiifolia* (ambrosia), *Avena fatua* (avena loca de primavera), *Avena ludoviciana* (avena loca de otoño), *Brassica rapa* (colza), *Bromus sterilis* (bromo estéril), *Capsella bursa-pastoris* (bolsa de pastor), *Centaurea cyanus* (azulejo), *Chamomilla recutita* (camomila), *Chenopodium álbum* (cenizo blanco), *Cyperus spp.* (juncias), *Datura stramonium* (estramonio), *Echinochloa crus-galli* (Gramma de agua), *Euphorbia spp.* (lechetreznas), *Falopia convolvulus* (polígono trepador), *Fumaria officinalis* (fumaria), *Galeopsis tetrahit* (ortiga real), *Galinsoga parviflora* (hierba moderna), *Helianthus annuus* (girasol), *Lamium purpureum* (ortiga muerta purpurea), *Lampsana communis* (hierba de los pechos), *Lolium spp.* (raigrases), *Matricaria spp.* (magarzas), *Mercurialis annua* (malcoraje), *Oxalis spp.* (tréboles de huerta), *Papaver rhoeas* (amapola), *Phalaris minor* (hierba cinta), *Poa annua* (poa común), *Polygonum aviculare* (centinodia), *Polygonum lapathifolium* (persicaria mayor), *Polygonum persicaria* (pejiguera), *Portulaca oleracea* (verdolaga), *Raphanus raphanistrum* (rábano

silvestre), *Rumex crispus* (romaza), *Scabiosa atropurpurea* (viudas), *Senecio vulgaris* (hierba cana), *Sinapis spp* (mostazas), *Sonchus spp.* (cerrajas), *Spergula arvensis* (esparcilla), *Stellaria media* (álsine), *Taraxacum officinale* (diente de león), *Thlaspi arvense* (carraspique), *Urtica urens* (ortiga menor), *Veronica spp.* (verónicas) (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

En cultivos de alfalfa, caña de azúcar, cebada de ciclo largo, espárrago, gladiolo, patata, tomate y trigo de ciclo largo, algunas variedades de estos cultivos pueden ser sensibles al tratamiento de post-emergencia si se encuentran debilitadas.

Aparecen como resistentes, al menos las poblaciones de determinadas regiones, las siguientes especies: *Convolvulus arvensis* (corregüela), *Cynodon dactylon* (grama), *Cyperus sculentus* (juncia), *Cyperus rotundus* (juncia real), *Elymus repens* (grama del norte), *Galium aparine* (amor del hortelano), *Malva spp.*, *Physalis subglabrata*, *Solanum nigrum* (hierba mora), *Sorghum halepense* (sorgo) (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2012).

Son cultivos sensibles: apio, batata, cebolla, cucurbitáceas, fresa, frutales, girasol, guisante, judía, lino, maíz, planatera, remolacha, tabaco y vid. No tratar tomate de invernadero. No cultivar especies sensibles hasta pasados 4 meses desde la realización del tratamiento. Los mejores resultados se obtienen cuando es aplicado sobre hierbas desde el estado de cotiledón al de una hoja. Cuando se aplica en preemergencia, el suelo debe estar húmedo o aplicar antes de una lluvia ligera. Si los días son muy calurosos o con sol muy fuerte debe retrasarse la aplicación hasta el atardecer. Su actividad se reduce en condiciones de sequedad. En suelos ricos en materia orgánica se reduce su actividad residual. No aplicar en suelos muy arenosos que contengan menos del 2% de materia orgánica. En suelos pedregosos hay riesgos de producir daños al cultivo, especialmente si cae una lluvia fuerte inmediatamente después de la aplicación.

En el caso de la metribuzina las formulaciones más habituales son:

Metribuzina 70% WG. Presentado en forma de granulado dispersable en agua para aplicar al suelo en pulverización a baja presión y **Metribuzina 70% WP.** Presentado en forma de polvo mojable para aplicar al suelo en pulverización a baja presión. Ambos resultan efectivos en el control de gramíneas y hierbas de hoja ancha en preemergencia y postemergencia precoz de las mismas. Ambas formulaciones pueden ser utilizadas en:

Alfalfa (de más de dos años): 750 g ha⁻¹ aplicar durante el reposo invernal.

Caña de azúcar: 750 g ha⁻¹, tratar después de la preparación de los caballones, en preemergencia o post-emergencia temprana.

Cebada de ciclo largo: 100 g ha⁻¹, aplicar en preemergencia o en post-emergencia a partir de la tercera hoja.

Espárrago: 750 g ha⁻¹, tratar después de la preparación de los caballones y antes de la brotación.

Gladiolo: 750 g ha⁻¹ tratar en preemergencia del cultivo.

Patata: 750 g ha⁻¹ aplicare poco antes de que vayan a nacer.

Tomate: 750 g ha⁻¹, aplicar en preemergencia inmediatamente después de la siembra, en plantación y después del trasplante, cuando esté bien enraizado; en suelos ligeros y medios se aconseja no superar 0.5 kg ha⁻¹. Algunos técnicos recomiendan en tomate de siembra directa aplicar en preemergencia en mezcla con napropamida: 150 g ha⁻¹ de metribuzina del 70% más 2-3 kg ha⁻¹ de napropamida del 45%.

Ciclo de trigo largo: 100 g ha⁻¹, aplicar en preemergencia o en postemergencia a partir de la tercera hoja.

Los plazos de seguridad no proceden.

Como se ha detallado, la metribuzina es un herbicida ampliamente usado en el control de las malas hierbas para diferentes cultivos. Se trata de un herbicida con una elevada solubilidad en agua (1050 mg L^{-1}), por lo que ha producido en diferentes países la contaminación de aguas subterráneas (Haarstad y Ludvigsen, 2007; Maloschik et al., 2007). En la superficie del suelo y bajo condiciones naturales de luz, la $t_{1/2}$ de la metribuzina es de 14-25 días (Tomlin et al., 2006). Se trata de un herbicida que presenta una baja capacidad de adsorción. En un estudio realizado por Jacobsen et al. (2008) donde analizaron un total de 15 suelos, incluyendo diferentes horizontes, el mayor valor reportado de k_d fue 2.90, para el horizonte A, estando la media para este horizonte en 1.45. Sin embargo los valores de k_d para los horizontes B y C redujeron significativamente, siendo los suelos con un mayor contenido en materia orgánica donde se producía una mayor adsorción para esta materia activa. Demostrando que es la materia orgánica el parámetro más importante y que mayor correlación presentaba en la adsorción de la metribuzina por el suelo.

3.2.5. Problemas originados por el uso de plaguicidas. Contaminación de suelos y aguas

Los plaguicidas son compuestos eficaces para mejorar el rendimiento y calidad de los cultivos siendo su uso un complemento o alternativa para el laboreo (López-Piñeiro et al., 2011b). Sin embargo, su aplicación puede resultar una importante fuente de contaminación, tanto para las aguas como para el suelo. Esto puede ser debido a la moderada capacidad de adsorción que presenta el suelo para estas sustancias así como a su persistencia relativamente alta (Blanchoud et al., 2007).

Existen trabajos de investigación que han informado sobre la presencia de plaguicidas en aguas en diferentes lugares de España (Espigares et al., 1997; Herrero-Hernández et al., 2012; Hermosin et al., 2013). La textura arenosa del suelo,

pronunciadas pendientes y condiciones climáticas caracterizadas por intensos y cortos periodos de precipitaciones favorecen las pérdidas por lixiviación de los herbicidas (Fleskens y Stroosnijder, 2007; Cabrera et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2011b). Ante estas circunstancias en muchas ocasiones se opta por incrementar la dosis de herbicida requerida para el control de las malas hierbas, situación que incrementa el riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas (Cabrera et al., 2009).

Ante esta problemática, algunos investigadores preocupados por el medio ambiente opinan que el uso de plaguicidas en agricultura debe ser reducido o prohibido, a causa del riesgo de la retención de estos compuestos por las cosechas y suelos y de su posterior incorporación a la cadena de alimentos. Por otro lado, investigadores especializados en agricultura, argumentan que el uso continuado de grandes cantidades de plaguicidas es esencial para alcanzar rendimientos máximos. Una alternativa razonable a estas dos opiniones extremas debe ser el conseguir un mejor conocimiento de la evolución de los plaguicidas en el suelo, es decir, de los procesos que afectan a estos compuestos y de la implicación de los mismos en su persistencia y bioactividad (Albarrán et al., 2003; López-Piñeiro et al., 2010). Con este conocimiento, el impacto ambiental del uso de un plaguicida en agricultura podría ser evaluado más exactamente, confirmándose la necesidad e importancia de trabajos como el correspondiente a esta Tesis Doctoral.

Existen una serie de directivas que intentan evitar la contaminación de los ecosistemas acuáticos y, por tanto, el riesgo para la población. La Directiva Europea sobre la potabilidad del agua, Directiva 80/778/CE, y la Directiva revisada 98/83/CE, sin que se estableciera cambio alguno en los parámetros para los pesticidas, establece que el nivel individual de un plaguicida en agua potable no puede exceder la concentración de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ y la concentración total de plaguicidas en el agua no puede exceder de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, en la práctica tal y como ponen de manifiesto una gran cantidad de trabajos bibliográficos, se ha observado la presencia

de residuos de plaguicidas en suelos y aguas en distintos países del mundo en concentraciones superiores a los límites máximos permitidos por la legislación. Younes and Galal-Gorchev (2000) afirman que la mayor preocupación con respecto a la exposición humana a los plaguicidas es la presencia de estos en las aguas.

En España, la presencia de atrazina y alacloro en concentraciones superiores a las permitidas se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas en campos de cultivo de maíz en la Comunidad de Castilla y León (Carabias-Martínez et al., 2003; Sánchez-Camazano et al., 2005).

Garrido et al. (2000) llevaron a cabo estudios sobre la calidad de los principales acuíferos de las zonas rurales de Cataluña. Los pesticidas monitoreados fueron seleccionados entre los herbicidas de la familia triazina, insecticidas organoclorados y organofosforados. En el 84.2% de las muestras analizadas apareció alguno de los pesticidas monitorizados, de forma que el 23.7% de ellos superan los requisitos de la Directiva sobre el agua potable (98/83/EC).

Kuster et al. (2008) investigaron la presencia de cinco pesticidas ácidos (2.4-D, bentazona, MCPA, mecaprop y propinil) en la cuenca del río Llobregat, de forma que los herbicidas 2.4-D y MCPA fueron los herbicidas que aparecían con una mayor frecuencia pero dentro de los límites establecidos por la legislación, siendo la bentazona el único herbicida que no fue detectado.

Un estudio llevado a cabo por Hermosín et al. (2013) durante los años 2002-2010 en la cuenca del río Guadalquivir determinó que, en general, la concentración de herbicida presente en el agua fue superior al límite que marca la normativa europea. Siendo importante destacar tras la realización de este estudio, la tendencia a la baja en cuanto a la presencia de herbicida en las aguas superficiales. Así, en el caso de diuron se observó un descenso de $2.36 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003 y 2010, respectivamente, y para terbutilazina fue de $0.70 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2008 y 2010,

respectivamente, resultados que muestran los beneficios de la normativa vigente y de las acciones, sobre el uso responsable y sostenible de los plaguicidas por parte de los agricultores.

En la provincia de Almería, Martínez et al. (2004) determinaron más de 40 plaguicidas (organosfosforados y organoclorados) en las aguas tanto superficiales como subterráneas. Muchos de estos plaguicidas sobrepasaron los límites establecidos en la legislación siendo los plaguicidas más frecuentes endosulfan alfa, endosulfan sulfato y clorpirifos etil para las aguas subterráneas y endosulfán alfa, beta y sulfato en las aguas superficiales. Estudios llevados a cabo por Barco-Bonilla et al. (2013) también en la provincia de Almería, caracterizada por una elevada actividad agrícola, determinaron que los herbicidas más frecuentemente detectados en aguas fueron diuron y triazinas.

En Extremadura, también han existido problemas derivados del uso de plaguicidas, las lluvias caídas en Noviembre de 1997 produjeron un importante lavado de los suelos, aumentando las concentraciones de simazina, herbicida ampliamente utilizado en el cultivo de olivar, en agua de consumo humano por encima de las permitidas por los reglamentos y directivas específicas al caso. El herbicida terbutilazina causó problemas similares en las aguas destinada al consumo humano en la localidad de Novelda, (Badajoz). Así, en muestras analizadas el 15 de enero de 2003 se obtuvieron concentraciones superiores a las permitidas por la legislación vigente (Aqualia, 2003).

El problema de la contaminación de aguas por el uso de plaguicidas no solo es un problema a nivel nacional sino que también tiene una gran importancia a nivel mundial. En 1999, el Servicio Geológico de EEUU encontró una contaminación generalizada del agua, en particular, más de 95% de las muestras tomadas de los arroyos, y casi el 50% de las muestras recolectadas en pozos, contenía al menos un

pesticida (Robert et al., 1999). La Agencia de Protección Ambiental de EEUU (USEPA) había informado anteriormente que el uso agrícola normal había conducido a la presencia de al menos 46 pesticidas en aguas subterráneas y 76 en aguas de superficie (Larson et al., 1997; USEPA, 1998), la más frecuente fue la atrazina (Jayachandran et al., 1994). La atrazina fue también encontrada en el período 1993-1995 en las aguas superficiales del centro y el noroeste de Gales, aunque el plaguicida encontrado con mayor frecuencia fue endosulfán, debido a su amplio uso en algodón y cultivos de producción de semillas oleaginosas y, otros pesticidas detectados incluido pronofos, dimetoato, clordano, diuron, prometrina y fluometuron (Cooper, 1996).

Kontantinou et al. (2006) realizaron una revisión sobre los proyectos de investigación realizados a largo plazo en relación con la contaminación de aguas en Grecia por los pesticidas. Los compuestos más frecuentemente detectados fueron atrazina, simazina, alaclor, metolaclor y trifluralina en el grupo de los herbicidas, diazinon, metil paratión en el de los insecticidas y lindano, endosulfán y aldrin en el de los plaguicidas organoclorados, siendo más elevadas las concentraciones de estos productos en zonas de agricultura intensiva.

Gran parte de la bibliografía consultada sugiere que los problemas de contaminación asociados al uso de plaguicidas en los suelos de cultivo pueden estar asociados al continuo empobrecimiento en materia orgánica que sufren dichos suelos, debido a que la adsorción es el principal proceso que regula la lixiviación (Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2010; Cañero et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2012).

3.2.6. Influencia de las enmiendas orgánicas en la dinámica de los plaguicidas

Las razones que han llevado a utilizar herbicidas sobre los suelos de cultivo han sido la necesidad de eliminar las malas hierbas y obtener así una mayor producción. La presencia de malas hierbas conlleva una serie de inconvenientes como la competencia por el agua y nutrientes y la dificultad en las tareas de recolección. Además, el desarrollo de una agricultura basada en cultivos intensivos exige un incremento del uso de herbicidas que, asociado al continuo empobrecimiento en materia orgánica de los suelos que los soportan, puede conducir a potenciar la carga contaminante de estos productos tanto en los suelos como en los acuíferos. En los suelos de clara vocación agrícola que tradicionalmente y durante siglos se han cultivado en las Vegas del Guadiana, la necesidad de incrementar la producción para aumentar la competitividad ha conducido a una situación en la que algunos de los mejores suelos están afectados por procesos erosivos y, aunque ésta no es muy espectacular, sus consecuencias económicas son muy importantes y los efectos ambientales muy negativos. Así, los aportes de agroquímicos son cada vez mayores con el consiguiente incremento del riesgo de contaminación de suelos y acuíferos.

Cuando se toma la decisión de añadir enmiendas al suelo, habitualmente no se tiene en cuenta los efectos que tiene sobre la dinámica de agroquímicos, considerándose otros aspectos fundamentalmente nutricionales (López-Piñeiro et al., 2006; López-Piñeiro et al., 2008a; Fornes et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2011d). Existe, por tanto, una necesidad de determinar el efecto que esta técnica diseñada para el control de la erosión y degradación física de los suelos y el mantenimiento (enriquecimiento) de su fertilidad, tienen en la dinámica de fertilizantes y plaguicidas en el suelo, debido al importante papel que juegan los constituyentes orgánicos del suelo en la dinámica de estos compuestos (Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2010; Cañero et al., 2012).

Varios estudios han demostrado el efecto positivo de las enmiendas orgánicas en la adsorción de los pesticidas en el suelo (Sluszný et al., 1999; Albarrán et al., 2003; López-Piñeiro et al., 2010) especialmente en suelos con bajo contenido en materia orgánica (Briceño et al., 2007). Cabrera et al. (2011) encontraron que tras aplicar residuos de almazaras como enmiendas orgánicas la capacidad de adsorción del suelo incrementó considerablemente para el herbicida MCPA. De la misma forma, la adsorción es uno de los principales procesos que reducen el nivel de lixiviación de pesticidas en el suelo (Chiou, 1989; Alister et al., 2011; Peña et al., 2013). Las enmiendas orgánicas pueden ser usadas para promover los procesos de adsorción y reducir la contaminación de aguas subterráneas por pesticidas (Cox et al., 1997; Cabrera et al., 2010; Peña et al., 2013). Además, la adición de enmiendas orgánicas puede modificar las propiedades químicas y biológicas del suelo (López-Piñeiro et al., 2011a; 2011c) y, por tanto, afectar a la degradación incrementando, en algunos casos, este proceso disminuyendo así la cantidad de pesticida disponible para sufrir el proceso de lixiviación (Cabrera et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2013). No obstante, existe cierta controversia en el efecto que las enmiendas orgánicas ejercen en la degradación de pesticidas.

Estudios realizados por López-Piñeiro et al. (2010) describieron efectos diferentes en la degradación del herbicida diuron para suelos enmendados con orujo. En dicho estudio se realizaron aplicaciones continuadas de orujo fresco durante 7 años consecutivos en campo, comparando estos resultados con el efecto de la aplicación directa con la enmienda fresca de orujo en el laboratorio. Los resultados de este experimento indicaron que la aplicación de orujo fresco en el laboratorio incrementó de forma significativa la $t_{1/2}$ del diuron como resultado, probablemente, de la mayor adsorción producida por la aplicación de esta enmienda, o por un efecto fitotóxico de dicha enmienda sobre la población microbiana, como ya describió Albarrán et al. (2003), para el herbicida simazina con la enmienda de alperujo. Sin

embargo para los suelos enmendados en campo durante 7 años consecutivos, la $t_{1/2}$ del diuron no se incrementó de forma significativa, a pesar de que si lo hizo la capacidad de adsorción. Esta situación puede ser debida a una adaptación de los microorganismos a la enmienda orgánica empleada después de repetidas aplicaciones a lo largo de 7 años (López-Piñeiro et al., 2010). De la misma forma también ha sido descrito la adaptación de los microorganismos edáficos a la materia activa empleada, pues Rouchaud et al. (2000) encontró que la degradación del herbicida diuron fue mayor en suelos que habían sido tratados con dicha materia activa durante 12 años consecutivos.

Moorman et al. (2001) estudiaron el efecto de una serie de enmiendas sobre la mineralización de herbicidas y obtuvieron un aumento en la mineralización de atrazina con las enmiendas de turba, tallos de maíz y estiércol. La degradación de metolacoloro aumentó cuando se aplicaron tallos de maíz, subproductos de la fermentación de maíz, estiércol y serrín, pero las enmiendas de compost y turba no producían ningún efecto en su mineralización. Ninguna enmienda modificó la degradación del herbicida trifluralina respecto al control.

Por tanto, los estudios anteriores confirman que el efecto que ejerce una enmienda orgánica sobre una materia activa puede tener resultados contradictorios, que dependerán de factores como la tasa de aplicación, tanto de la enmienda como de la materia activa, el estado de la enmienda (fresca o compostada), las propiedades del suelo donde se aplique la enmienda, etc. En relación a esta circunstancia, el efecto del carbono orgánico soluble (COS) de las enmiendas orgánicas es poco conocido y los resultados son frecuentemente también contradictorios (Celis et al., 1998; Said-Pullicino et al., 2004). En diversos estudios realizados con suelos que fueron enmendados con diferentes enmiendas se observó que, debido al alto contenido en COS, el pesticida puede formar complejos con este tipo de carbono y por lo tanto, incrementar su movilidad y transporte a lo largo del perfil del suelo (Graber et al.,

2001; Cox et al., 2007). Sin embargo, un estudio realizado por Cabrera et al. (2008b) puso de manifestó que para un herbicida iónico, con una alta movilidad, como es el caso del MCPA, la aplicación de órgano-arcillas y residuos de almazaras, estos últimos con un elevado contenido en materia orgánica soluble, reducía de forma significativa la concentración de herbicida lixiviado.

Fernandes et al. (2006), no observaron ningún aumento en la adsorción del fungicida metalaxil en suelos enmendados con alperujo respecto al suelo sin enmendar, atribuyendo a las moléculas de bajo peso molecular y no humificadas de la fracción soluble del alperujo que se absorbían a los componentes minerales de la fracción arcilla del suelo, compitiendo con el fungicida por los sitios de adsorción. Cox et al. (2007), tampoco observaron cambio en la adsorción del herbicida diurón en un suelo arcilloso enmendado con alperujo. Sin embargo, Cabrera et al. (2010) encontraron aumentos significativos en la capacidad de adsorción de un suelo clasificado como Luvisol Cutánico enmendado también con alperujo.

Lo expuesto con anterioridad pone de manifiesto que el estudio de la dinámica de los pesticidas en los suelos está gobernado por multitud de procesos, que dependen de muchos factores como ya se describió en el apartado, 3.2.3. Dinámica de los plaguicidas en el suelo, lo que provoca una gran dificultad en dicho estudio. Esta dificultad se ve incrementada cuando se aplican enmiendas orgánicas a los suelos, ya que son muchos los factores y procesos que entran en juego. Aquí reside la razón, del porque, a veces, los resultados encontrados en la literatura científica que aborda estos estudios, presentan resultados contradictorios, poniendo de manifiesto que unos procesos cobran mayor importancia que otros cuando se trata de suelos con propiedades diferentes, distintas materias activas y enmiendas orgánicas empleadas.

3.3. SISTEMAS AGRÍCOLAS EN EXTREMADURA

En la Comunidad Autónoma de Extremadura el sector Agrícola representa un 6.7% del valor añadido bruto regional, situándose en cuarto lugar, según datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA, 2012). La población activa agraria se cifra aproximadamente en 68 000 personas, lo que supone alrededor de un 15% del total de la población activa de la comunidad. Estos datos manifiestan la importancia del sector agrícola en Extremadura.

Las tierras de cultivo en el año 2009 ocupaban una extensión aproximada de 1.25 millones de hectáreas lo que supone un 30% de la superficie total de la comunidad autónoma. Los dos cultivos mayoritarios son los cereales, que ocupan el 28% de las tierras de cultivo, y el olivar que ocupa el 19%, del cual un 80% se destina a almazara y el 20% restante a aceituna de aderezo. Tras ellos, con menor importancia relativa, están los cultivos forrajeros, los industriales y el viñedo.

Los espacios agrarios extremeños son:

Regadíos del Tajo y Valles de la Alta Extremadura: Las Hurdes, Ambroz, el Jerte, Tietar y la Vera, con microclimas protegidos a las espaldas de las sierras permiten cultivos mediterráneos, a veces con difíciles condiciones de suelos. En el Jerte las terrazas de riegos de montaña con cerezo que constituyen una especialidad local. En la Vera con suelos de la vega, el tabaco intensifica enormemente las labores, junto con el pimiento.

Campiña y Tierra de Barros: Los secanos cerealistas (trigo, avena, cebada) olivar y vid, sustentan la mayor superficie agraria. Intercalados a veces con las mejores tierras del área de dehesas. El girasol y las leguminosas entran en la alternativa sobre todo en la baja extremadura. La baja presencia de leguminosas se basa en el garbanzo y guisante.

Las Dehesas Extremeñas: Extendidas por toda la región pero sobre todo en el centro y sur. La mejora de prateras, trébol y el cultivo de veza-avena complementan las rastrojeras de la hoja de cereal de invierno.

Pastos: La Serena y los grandes espacios ganaderos de ovino y, de suelos deficientes y más ácidos en el sur de la región.

Serranías: El uso es forestal con repoblaciones de eucalipto en estaciones favorables que sustituyen el matorral dominante, excluidas las cumbres improductivas en el sistema central.

Vegas del Guadiana: Los riegos de las Vegas del Guadiana están dedicados a maíz, hortícolas (principalmente tomate), girasol, forrajes (pradera y alfalfa), frutales, trigo, colza, avena, soja y arroz.

Los herbicidas seleccionados (MCPA, S-metolaclo y metribuzina) resultan efectivos en numerosos cultivos, como se puso anteriormente de manifiesto, los cuales están muy extendidos en la Comunidad Autónoma de Extremadura, fundamentalmente en la zona de las Vegas del Guadiana, marco de estudio para este trabajo. A su vez, en los cultivos que se aplican estas materias activas son o pueden ser susceptibles de aplicaciones de enmienda orgánica procedentes de los subproductos generados del procesado de la aceituna, tratándose de cultivos con altos rendimientos económicos y permitiendo la viabilidad del proceso.

Los suelos presentes en las Vegas del Guadiana son profundos, jóvenes, con perfiles homogéneos en los que no existe clara diferenciación de horizontes, y cuando esto ocurre es debido a cambios en el grado de humedad, lo que trae consigo también pequeñas variaciones de tonalidades. De todas formas, el color puede ser también claro, oscilando entre el pardo y el pardamarillento. La textura cambia algo de unos perfiles a otros, variando entre arenosa-franca, franco-arenosa e incluso

franco-arcillo-arenosa. Como es lógico, la estructura evoluciona paralelamente con las modificaciones texturales, pero nunca va más allá de un grado de desarrollo medio, aunque lo corriente es que este poco desarrollada. La permeabilidad es muy buena, y la consistencia débil, presentando gran porosidad e intensa actividad biológica. Son suelos pobres en materia orgánica, baja relación C/N y, en ocasiones, con pH ligeramente ácido. La serie aluvial, a la que pertenecen gran parte de los suelos de las Vegas quizás no sea la serie de suelos más extensa, pero si es la que por condiciones intrínsecas posee la mayor importancia económica.

En cuanto a la contaminación de las aguas del río Guadiana, la contaminación difusa debida al uso de abonos y productos fitosanitarios que arrastran las aguas de riego y de lluvia pueden generar graves problemas para los acuíferos, si en un futuro próximo no se imponen prácticas agrícolas que supongan una utilización más racional de aquellos elementos existiendo zonas como Lobón, Montijo y parte de la zona regable del canal del Zújar donde la Directiva 91/676/CE, declara esta zona como vulnerable a la contaminación por nitratos; mientras que la contaminación urbana e industrial no presentan actualmente problemas graves, si bien existen focos puntuales que es preciso corregir (Alcaraz, 2006).

Esta situación provoca la necesidad de una investigación orientada hacia un aprovechamiento más racional y efectivo de los recursos, muchas veces escasos como es el agua o no renovables como el suelo, y la progresiva implantación de nuevas estrategias para conservarlos. Este problema es especialmente grave en zonas en las que la agricultura se ve limitada por unas condiciones climáticas severas y donde el agua es, además de un bien escaso, un elemento necesario para producir con ciertas garantías de rentabilidad.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. ENMIENDAS ORGÁNICAS

Para la realización de este trabajo se han seleccionado las siguientes enmiendas: alperujo fresco, orujo fresco y alperujo compostado.

4.1.1. Alperujo fresco

El alperujo utilizado procede de una almazara que utiliza el sistema de extracción de dos fases situada en alto Alentejo (Portugal). Previo al análisis y aplicación a los suelos en laboratorio, se procedió al secado del alperujo en estufa a una temperatura aproximada de 40 °C. Una vez seco, fue molido mediante un molino eléctrico de cuchillas y tamizado sobre una malla de 0.2 mm de luz y posteriormente homogeneizado. Las propiedades analizadas del alperujo se expresan en la Tabla 4.1.1.

De los valores presentados en la Tabla 4.1.1. se constata que el alperujo es un subproducto con un elevado contenido en humedad, con valores de pH ligeramente ácidos y con un alto contenido de COT, compuesto principalmente por lignina, hemicelulosa y celulosa. También presenta una pequeña pero activa fracción fenólica. El alperujo es rico en nutrientes esenciales para los cultivos como son nitrógeno, fósforo y, especialmente, potasio.

Tabla 4.1.1. Propiedades del alperujo.

Propiedades	Alperujo
Humedad (%)	48.2
pH (H ₂ O)	5.70
COT (g kg ⁻¹)	535
COS (g kg ⁻¹)	36.5
NT (g kg ⁻¹)	16.0
AH (g kg ⁻¹)	51.8
AF (g kg ⁻¹)	34.6
IH	9.68
CE (dS m ⁻¹)	5.02
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	6.30
Lignina (g kg ⁻¹)	19.6
Hemicelulosa (g kg ⁻¹)	19.1
Celulosa (g kg ⁻¹)	22.8
K ₂ O (g kg ⁻¹)	18.1
Fenoles Hidrosolubles (g kg ⁻¹)	7.30

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; NT: Nitrógeno Total; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación, CE: Conductividad Eléctrica.

4.1.2. Orujo fresco

El orujo proviene de união de cooperativas agrícolas do sul (UCASUL), una orujera localizada en Beja (Portugal). Al igual que en el caso del alperujo, el orujo fue secado, molido y tamizado previo a su análisis y aplicación a los suelos en laboratorio. En la Tabla 4.1.2. se recogen las propiedades analizadas para este residuo.

Tabla 4.1.2. Propiedades del orujo.

Propiedades	Orujo
Humedad (%)	5.40
pH (H ₂ O)	5.30
COT (g kg ⁻¹)	516
COS (g kg ⁻¹)	74.3
NT(g kg ⁻¹)	24.0
AH (g kg ⁻¹)	30.7
AF (g kg ⁻¹)	62.2
IH	5.95
CE (dS m ⁻¹)	5.30
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	4.10
Lignina (g kg ⁻¹)	23.7
Hemicelulosa (g kg ⁻¹)	16.7
Celulosa (g kg ⁻¹)	21.5
K ₂ O (g kg ⁻¹)	15.1
Fenoles Hidrosolubles (g kg ⁻¹)	14.6

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; NT: Nitrógeno Total; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación, CE: Conductividad Eléctrica.

De los valores recogidos en la Tabla 4.1.2. se desprende que el orujo tiene un contenido en humedad muy inferior al presentado por el alperujo, con un pH más ácido y un alto contenido en COT, aunque ligeramente inferior que en el caso del alperujo. El orujo presenta un mayor contenido en COS y una mayor fracción fenólica que el alperujo. Al igual que ocurría con el caso del alperujo, el orujo es rico en nutrientes como son nitrógeno, fósforo y potasio.

4.1.3. Alperujo compostado

Con el objetivo de conocer cómo puede afectar la materia orgánica de las enmiendas compostadas en el comportamiento de los herbicidas, se llevó a cabo un

proceso de compostaje para la enmienda de alperujo. El material estructurante elegido fue hojas de olivar, esta decisión fue tomada por la abundancia de este material en la región, y porque las fuentes de obtención de alperujo y este material se encuentran próximas, lo que supone un ahorro económico en términos de transporte.

El sistema de compostaje elegido fue abierto con formación de pilas y con aireación mediante volteo mecánico. Este método fue seleccionado debido a su sencillez, bajo costo y buena calidad demostrada en estudios previos en la formación del compost (Figuras 4.1.1. y 4.1.2.). La proporción empleada para la formación de la pila fue 5 400 kg de alperujo mezclados con 600 kg de hojas de olivar.



Figura 4.1.1. Formación de la pila de compostaje.

Para determinar la proporción de la mezcla se empleó la hoja de cálculo “getting the right mix” publicada por Richard, T. y Trautmann, N.M. (1996), que busca como objetivo principal la consecución de una relación C/N próxima a 30 y una humedad aproximada del 60% al inicio del proceso de compostaje, llevado a cabo durante ocho meses. Periódicamente, se realizaron volteos y riego de las pilas con el fin de preservar, las condiciones de aireación y humedad adecuadas.



Figura 4.1.2.Volteo de la pila de compostaje.

Una vez transcurridos los ocho meses, previamente al análisis de las propiedades, el compost fue secado, molido y tamizado para su posterior homogenización. Las propiedades generales del producto final obtenido se presentan en la Tabla 4.1.3.

Tabla 4.1.3. Propiedades del alperujo compostado.

Propiedades	Alperujo compostado
pH	8.72
COT (g kg ⁻¹)	383
COS (g kg ⁻¹)	16.0
NT (g kg ⁻¹)	28.6
AH (g kg ⁻¹)	69.0
AF (g kg ⁻¹)	79.2
IH	18.0
CE (dS m ⁻¹)	3.10
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	20.6
K ₂ O (g kg ⁻¹)	26.9
Fenoles hidrosolubles(g kg ⁻¹)	2.50

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; NT: Nitrógeno Total; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH Índice de humificación; CE: Conductividad eléctrica.

Es destacable que los valores de IH, pH y nitrógeno de esta enmienda aumentan con respecto a los obtenidos en el alperujo fresco (Tablas 4.1.1. y 4.1.3.). Sin embargo, el contenido en COT, CE y fenoles hidrosolubles descienden con la finalización del proceso de compostaje (Tablas 4.1.1. y 4.1.3.). De forma que todos los valores de las propiedades analizadas se encuentran dentro de los límites establecidos como óptimos para ser catalogado el producto obtenido como compost de calidad.

4.2. SUELOS

Para la realización de este trabajo, fueron seleccionados cuatro suelos agrícolas típicos de ambiente mediterráneo, con diferentes propiedades físico-químicas. Tres de ellos procedentes de las Vegas del Guadiana y dedicados a cultivos intensivos y otro procedente del Alentejo (Portugal) y dedicado al cultivo de olivar (Figura 4.2.1.).

El clima de las zonas de muestreo es mediterráneo semiárido (Papadakis, 1966), con una media anual de precipitaciones de 500 mm, produciéndose principalmente en otoño y primavera, con una temperatura media anual de 16.7 °C.

De acuerdo con la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1999), los suelos utilizados se clasificaron como: Xerofluvent típico (S1) con un contenido de 239, 324 y 437 g kg⁻¹ de arcilla, limo y arena, respectivamente; Xeropsament districo (S2) con un contenido de 142, 324, 534 g kg⁻¹ de arcilla, limo y arena, respectivamente; Haploxerert crómico (S3) con 423, 144 y 433 g kg⁻¹ de arcilla, limo y arena, respectivamente; Haploxeralf típico (S4) con un contenido de 297, 211 y 492 g kg⁻¹ de arcilla, limo y arena, respectivamente.

Los suelos se muestrearon a una profundidad de 0 a 30 centímetros en el mes de abril, posterior a las labores culturales y previamente a la siembra en S1, S2 y S3, y con anterioridad a la aplicación de cualquier fertilizante o materia activa en todos

ellos. Previo a la toma de muestras, se procedió a la retirada de todo vegetal procedente de restos de cosechas anteriores o malas hierbas.

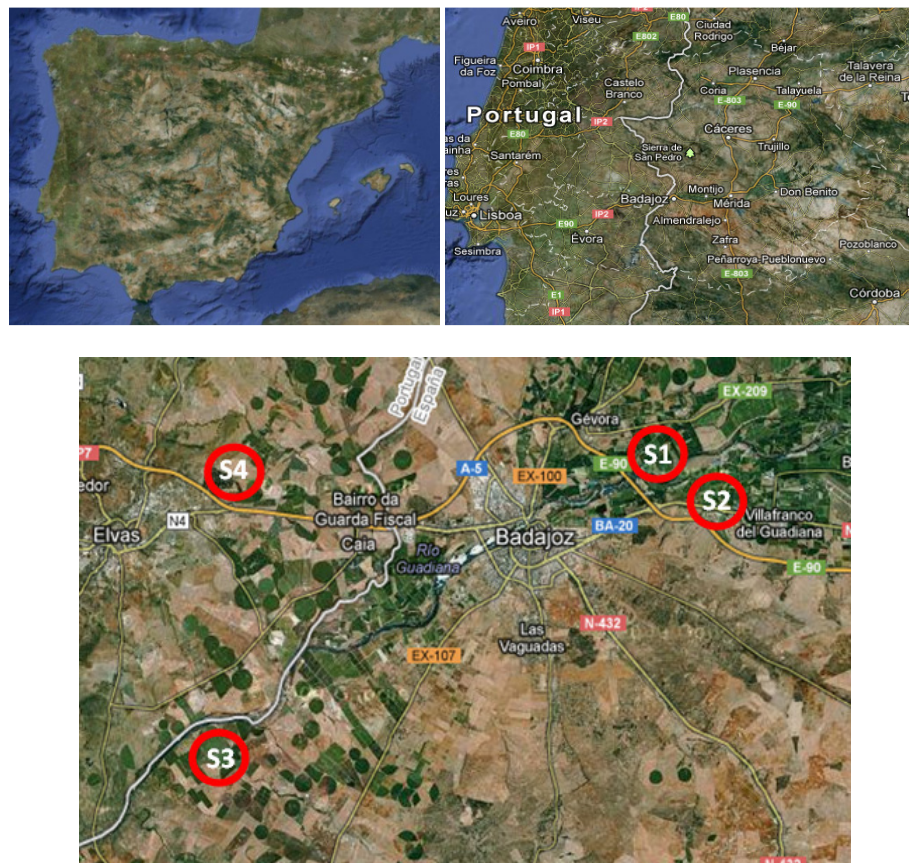


Figura 4.2.1. Localización de los suelos de estudio.

Las muestras de suelo S1 y S2 proceden de dos parcelas de regadío, con una pendiente inferior al 1%. La técnica de riego es por gravedad, de manera que el agua fluye a través de los surcos realizados a favor de la pendiente. El agua utilizada en el riego procede del canal de Montijo que a su vez procede del río Guadiana. El cultivo de las parcelas es el maíz, principalmente en monocultivo, alternado también con rotación de cultivos de trigo, cebada o tomate, dependiendo fundamentalmente de los precios de mercado.

El suelo S1 (38° 54' Norte y 6° 54' Oeste) se ubica en una parcela de aproximadamente 20 ha a una altitud aproximada de 190 metros sobre el nivel del mar y se caracteriza por contener un moderado contenido en arcilla y escaso contenido en materia orgánica (Tabla 4.2.1.). Las labores culturales son las típicas del cultivo del maíz con técnicas de laboreo tradicional o convencional realizando una labor de alza, de profundidad aproximada de 35 cm y varios pases de grada previos a la siembra. Posteriormente a la siembra se realizan labores culturales que tienen por objetivo la eliminación de las malas hierbas y realizar el surco (aporcado) para su posterior riego. Previo a la siembra, se realiza un abonado complejo de fondo a razón de 80 unidades fertilizantes y, posterior a la siembra, se realiza la aplicación de herbicidas y un abonado de cobertera con urea a razón de 60 unidades fertilizantes.

El suelo S2 (38° 54' Norte y 6° 53' Oeste) se ubica en una parcela de 7 ha con una altitud aproximada de 190 metros sobre el nivel del mar y se caracteriza por ofrecer un menor contenido en arcilla y materia orgánica que el suelo S1 (Tabla 4.2.1.). El uso y las técnicas de cultivo aplicadas son muy similares a las expuestas para el suelo S1.

El suelo S3 (38° 48' Norte y 7° 06' Oeste) se ubica en una parcela de 400 ha con una altitud aproximada de 170 metros sobre el nivel del mar y se caracteriza por presentar un mayor contenido en arcilla y materia orgánica que los suelos S1 y S2, además de un valor de pH más elevado (Tabla 4.2.1.). Se trata de una finca dedicada al cultivo intensivo en rotación de cereales de primavera tipo maíz dulce, y hortalizas tipo brócoli, ajo, cebolla, tomate para consumo industrial, en su mayoría, de regadío, en la cual se utilizan riego por aspersión mecanizado y riego localizado en donde se desarrollan técnicas tradicionales de explotación del suelo. Las labores utilizadas son labores de alza, pases de gradas y rotovator previo a la siembra, siempre a una profundidad inferior a 35 cm. El abonado de fondo y cobertera varía según cultivo utilizado.

El suelo S4 (38° 53´ Norte y 6° 59´ Oeste) se ubica en una parcela de 38 ha con una altitud de 190 m sobre el nivel del mar. Este suelo se caracteriza por un contenido en arcilla y materia orgánica inferiores a los del suelo S3, pero superior a los de los suelos S1 y S2 (Tabla 4.2.1.). El cultivo al cual se dedica este suelo es olivar con un marco de plantación de tresbolillo con una edad aproximada de plantación de 45 años. Las labores realizadas anualmente consisten en un pase de grada y varios pases de rodo (cuchilla) para ejercer el control de malas hierbas no excediendo de una profundidad de 20 cm; a su vez, se realizan podas de producción anualmente. El abonado de fondo se aplica previo al pase de grada de discos a unas dosis de 20 unidades fertilizantes por hectárea.

Tabla 4.2.1. Propiedades generales de los suelos utilizados en este trabajo (0-30 cm).

Propiedades	S1	S2	S3	S4
Arcilla (g kg ⁻¹)	239	142	423	297
Limo (g kg ⁻¹)	324	324	144	211
Arena (g kg ⁻¹)	437	534	433	492
COT (g kg ⁻¹)	9.69	6.67	13.4	9.86
COS (g kg ⁻¹)	131	103	195	69.0
AH (g kg ⁻¹)	1.35	0.962	1.30	1.02
AF (g kg ⁻¹)	0.769	0.584	0.727	0.960
IH	13.9	14.4	9.70	10.3
NT (g kg ⁻¹)	0.879	0.710	0.833	1.39
CE (dS m ⁻¹)	2.47	3.08	0.660	0.426
pH (H ₂ O)	6.81	5.70	8.15	7.80

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; NT: Nitrógeno Total; CE: Conductividad Eléctrica.

4.3. TRATAMIENTOS

4.3.1. Tratamientos con enmiendas aplicadas en laboratorio

Para evaluar el efecto que la adición de alperujo fresco ejerce en el comportamiento de los herbicidas seleccionados, se han aplicado 0, 2.5 y 5% de esta enmienda a los suelos S1, S2, S3 y S4, resultando los tratamientos S1, S1A2.5, S1A5, S2, S2A2.5, S2A5, S3, S3A2.5, S3A5, S4, S4A2.5 y S4A5 (0, 2.5 y 5% de alperujo a los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente). El suelo S4 también fue enmendado con 10% de alperujo correspondiéndose con el tratamiento S4A10 (Tabla 4.3.1.).

Tabla 4.3.1. Tratamientos realizados con la enmienda de alperujo.

Tratamiento	Suelos			
Original	S1	S2	S3	S4
Original + 2.5%	S1A2.5	S2A2.5	S3A2.5	S4A2.5
Original + 5%	S1A5	S2A5	S3A5	S4A5
Original + 10%	-	-	-	S4A10

Para evaluar el efecto que la adición de orujo fresco ejerce en el comportamiento de los herbicidas seleccionados, se han aplicado 0, 2.5 y 5% de esta enmienda a los suelos S1, S2, S3 y S4, resultando los tratamientos S1, S1O2.5, S1O5, S2, S2O2.5, S2O5, S3, S3O2.5, S3O5, S4, S4O2.5 y S4O5 (0, 2.5 y 5% de orujo a los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente, Tabla 4.3.2.). El suelo S4 también fue enmendado con 10% de orujo correspondiéndose con el tratamiento S4O10 (Tabla 4.3.2.).

Tabla 4.3.2. Tratamientos realizados con la enmienda de orujo.

Tratamiento	Suelos			
Original	S1	S2	S3	S4
Original + 2.5%	S1O2.5	S2O2.5	S3O2.5	S4O2.5
Original + 5%	S1O5	S2O5	S3O5	S4O5
Original + 10%	-	-	-	S4O10

Para evaluar el efecto que la adición de alperujo compostado ejerce en el comportamiento de los herbicidas seleccionados, se han aplicado 0, 2.5 y 5% de esta enmienda a los suelos S1, S2, S3 y S4, resultando los tratamientos S1, S1AC2.5, S1AC5, S2, S2AC2.5, S2AC5, S3, S3AC2.5, S3AC5, S4, S4AC2.5 y S4AC5 (0, 2.5 y 5% de alperujo compostado a los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente, Tabla 4.3.3.).

Tabla 4.3.3. Tratamientos realizados con la enmienda de alperujo compostado.

Tratamiento	Suelos			
Original	S1	S2	S3	S4
Original +2.5%	S1AC2.5	S2AC2.5	S3AC2.5	S4AC2.5
Original +5%	S1AC5	S2AC5	S3AC5	S4AC5

4.3.2. Tratamientos con enmiendas aplicadas en campo

Con el objetivo de evaluar el efecto del envejecimiento (efecto ageing) y transformación de la materia orgánica del alperujo y orujo en condiciones naturales de campo en el comportamiento de los herbicidas seleccionados, en el suelo S4 se han tomado muestras de suelo (0-30 cm) quince meses después de la última aplicación de alperujo y orujo. El alperujo y orujo utilizados en estos estudios de campo fueron frescos y se secaron al aire libre y mediante volteo. La aplicación de alperujo se realizó durante 9 años con una dosis anual de 0 Mg ha⁻¹, 30 Mg ha⁻¹ (equivalente a 0.62%) y 60 Mg ha⁻¹ (equivalente a 1.24%) de peso seco de alperujo. Los tratamientos así resultantes son: S4, S4AA5 y S4AA10, respectivamente. En el caso del orujo, la aplicación también se realizó durante 9 años con una dosis anual de 0 Mg ha⁻¹, 27 Mg ha⁻¹ (equivalente a 0.56%) y 54 Mg ha⁻¹ (equivalente a 1.12%) de peso seco de orujo. Los tratamientos así resultantes son: S4, S4OA5 y S4OA10, respectivamente. Los tratamientos S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10 han recibido, teniendo en cuenta los 9 años de aplicación, una cantidad de enmienda total muy

similar a los tratamientos S4A5, S4A10, S4O5 y S4O10, respectivamente, realizados en laboratorio.

Todos los tratamientos con enmiendas aplicadas en campo fueron realizados por triplicado, con un diseño experimental con un total de 15 parcelas, contando cada una de ellas con 12 olivos (3 x 4), tal y como se muestra en la Figura 4.3.1., siendo en los árboles centrales donde se han realizado los muestreos con el objetivo de evitar el efecto borde entre los diferentes tratamientos. Las enmiendas se aplicaron al suelo de forma manual y para facilitar su incorporación se utilizó una grada, llegando a unos 20 cm de profundidad.

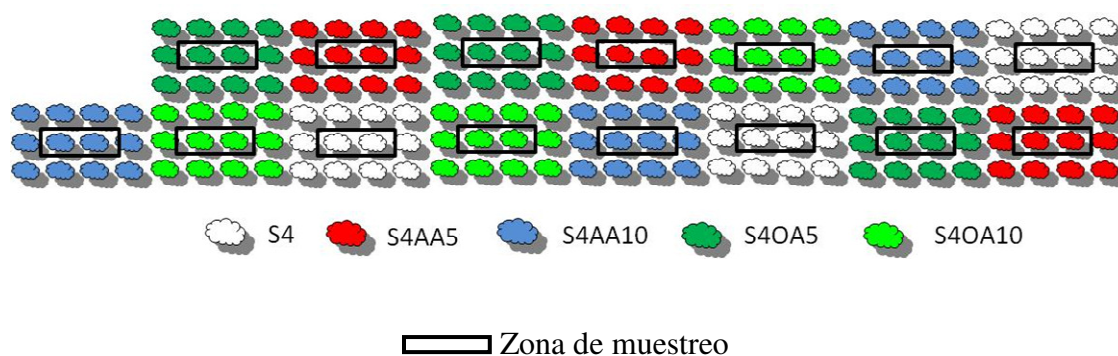


Figura 4.3.1. Esquema de las parcelas de los tratamientos con enmiendas aplicadas en campo.

4.4. HERBICIDAS

4.4.1. MCPA

Uno de los herbicidas estudiado en la presente memoria es el Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético, cuyo nombre común es MCPA. Este herbicida, cuya fórmula química es $C_9H_9ClO_3$ (Figura 4.4.1.), se presenta como escamas sólidas, polvo cristalino o líquido que va de color blanco a café claro; en estado puro es un sólido cristalino blanco o incoloro. Su temperatura de fusión es de 118.7 °C, con una presión de vapor de 0.2 mPa (21 °C), una solubilidad en agua de 0.825 g L⁻¹ para 20 °C y su peso

molecular es de 200.6 g mol^{-1} . El compuesto utilizado en el laboratorio ha sido el de alta pureza (98.0%) y fue suministrado por los laboratorios Dr. Ehrenstorfer-Schäfers Augsburg (Alemania).

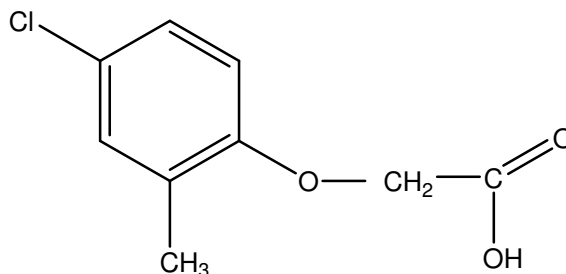


Figura 4.4.1. Fórmula semi-desarrollada del herbicida MCPA.

La dosis utilizada en todos los experimentos fue de 1.5 kg ha^{-1} de materia activa, correspondiente a la dosis media utilizada en olivar y cultivos mayoritarios de las Vegas del Guadiana.

4.4.2. S-metolacoloro

Otro de los herbicidas seleccionados en este trabajo es el “2-Cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)-acetamida”, cuyo nombre común es S-metolacoloro. Este herbicida, cuya fórmula química es $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ (Figura 4.4.2.), se presenta en fase líquida de color amarillento. Su presión de vapor de 3.7 mPa ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$), una solubilidad en agua de 0.488 g L^{-1} para $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y su peso molecular es de 283.8 g mol^{-1} . El compuesto utilizado en el laboratorio ha sido de alta pureza (98.0%) y fue suministrado por los laboratorios Dr. Ehrenstorfer-Schäfers Augsburg (Alemania).

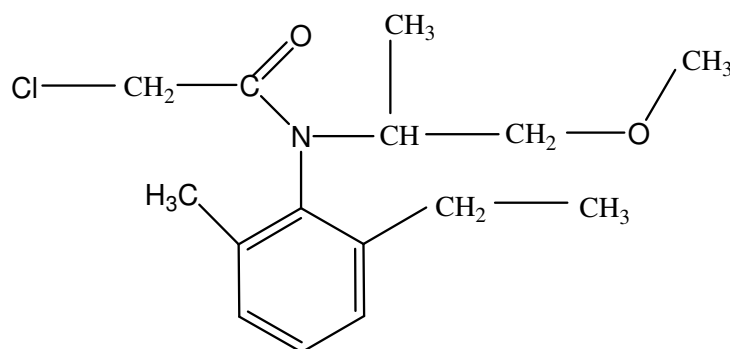


Figura 4.4.2. Fórmula semi-desarrollada del herbicida S-metolacoloro.

La dosis utilizada en todos los experimentos fue de 1.5 kg ha^{-1} de materia activa, correspondiente a la dosis media utilizada en cultivos mayoritarios de las Vegas del Guadiana.

4.4.3. Metribuzina

El herbicida “4-amino-6-tert-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona” cuyo nombre común es metribuzina, también fue seleccionado para la realización del presente trabajo. Este herbicida, cuya fórmula química es $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$ (Figura 4.4.3.) fue suministrado por los laboratorios Dr. Ehrenstorfer-Schäfers Augsburg (Alemania), con una pureza del 98.0%. Su temperatura de fusión es de 126.2°C , con una presión de vapor de 0.058 mPa (20°C), una solubilidad en agua de 1.05 g L^{-1} para 20°C y un peso molecular de 214.3 g mol^{-1} .

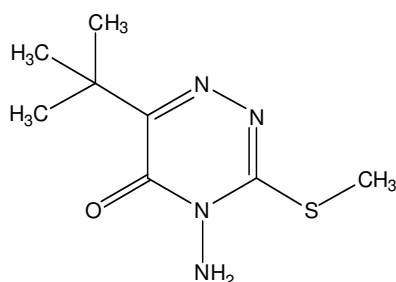


Figura 4.4.3. Fórmula semi-desarrollada del herbicida metribuzina.

La dosis utilizada en todos los experimentos fue de 1.0 kg ha⁻¹ de materia activa, correspondiente a la dosis media utilizada en cultivos mayoritarios de las Vegas del Guadiana.

4.5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO Y ANÁLISIS GENERALES DE SUELOS Y ENMIENDAS

La preparación de las muestras de suelo para realizar el presente trabajo se ha elaborado llevando a cabo siguiendo una serie de pasos que se proceden a describir:

- Extensión de las muestras de suelo sobre papel de filtro y secado al aire, removiendo manualmente dichas muestras a diario para facilitar su aireación y eliminando todo resto vegetal presente en la muestra (hojas, tallos, raíces, flores, etc.).
- Molienda con rodillo de vidrio para su posterior tamizado sobre una malla de 2 mm de luz.
- Molienda fina, de parte de la muestra de suelo, en mortero de ágata para su posterior tamizado sobre una malla 0.2 mm de luz para la determinación de algunas propiedades físico-químicas.

Todos los análisis que a continuación se detallan fueron llevados a cabo por triplicado para cada uno de los tratamientos.

Análisis granulométrico

Para la destrucción de la materia orgánica, se trataron las muestras con peróxido de hidrógeno (6%); se utilizó una solución de hexametáfosfato sódico como dispersante. Las fracciones finas (arcilla y limo) se determinaron por sedimentación siguiendo el método de la pipeta de Robinson (Soil Conservation Service, 1972). Las

fracciones gruesas (arenas) se determinaron por sedimentación y posteriormente se tamizó en seco para la separación de las subfracciones.

Carbono orgánico total (COT)

Se determinó por el método de oxidación en húmedo, mediante dicromato potásico y posterior valoración del exceso con sulfato ferroso amónico (Nelson y Sommers, 1996).

Carbono orgánico soluble (COS)

Fue extraído con agua destilada en una proporción 1/100 (p/v), para los suelos y de 1/1000 (p/v) para las enmiendas y después se procedió a una oxidación parcial del carbono con dicromato potásico 1N en medio ácido sulfúrico. Posteriormente se cuantifica en un espectrofotómetro a 590 nm (Sims y Haby, 1971).

Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos (AH y AF)

La determinación de los AH y AF se basa en la oxidación con dicromato potásico 1N, del carbono orgánico, previamente extraído con pirofosfato de sodio 0.1 M a pH 9.8 (relación de extracción 1/20, p/v en los suelos, y de 1/100, p/v para las enmiendas) y posterior medida espectrofotométrica del cromo reducido (Cr^{3+}) a 590 nm (Sims y Haby, 1971). Esta fracción de carbono correspondería al de las sustancias húmicas totales del residuo. La fracción de carbono correspondiente a los AF, se determina una vez se ha acidificado el medio hasta pH 2. El carbono de los AH se calcula por diferencia entre el carbono total extraído menos el correspondiente a los AF.

Índice de humificación (IH)

El índice de humificación fue calculado, según la ecuación:

$$IH = \frac{AH}{COT}$$

Conductividad eléctrica (CE)

En las enmiendas, se determinó sobre una mezcla de enmienda y agua en una proporción 1:5 (v/v), mientras que en el suelo fue determinada mediante el método de la pasta saturada (Allison, 1973). En ambos casos se utilizó un conductímetro Crison 522, provisto de célula de conductividad $c = 0.99$.

pH

Se determinó sobre una suspensión de tierra fina con agua, en relación 1:1, en el caso de las enmiendas la relación fue 1:5 (Hayward et al., 1973). La medida se realizó con ayuda de un pH-metro Crison-501 con electrodo de vidrio.

Nitrógeno total (NT)

Se realizó según el método de Kjeldahl, por mineralización en caliente con ácido sulfúrico, usando como catalizador una mezcla de sulfato de cobre anhidro, selenio metálico y sulfato potásico para elevar el punto de ebullición. Posteriormente, se procedió a la destilación del mineralizado, valorándose el amonio generado con ácido clorhídrico 0.05 N (Bremner y Mulvaney, 1982).

Fósforo total (P_2O_5)

En las enmiendas fue extraído mediante fusión con $Na_2S_2O_7$ determinándose el complejo fosfomolibdico a 822 nm (Hossner, 1996).

Fósforo asimilable

En los suelos originales fue extraído con 0.5 M de NaHCO_3 (Olsen et al., 1954) y se determina usando molibdato de amonio y ácido ascórbico, método descrito por Murphy and Riley (1962).

Potasio total (K_2O)

En las enmiendas fue extraído mediante fusión con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ determinándose posteriormente por absorción atómica, utilizando un equipo Perkin-Elmer 3100 (Hossner, 1996).

Humedad

Se determinó gravimétricamente tras mantener la muestra en una estufa a una temperatura de secado de 105 °C, hasta peso constante.

Celulosa, hemicelulosa y lignina

La determinación de los componentes fibrosos se realizó según el esquema de fraccionamiento de Van Soest (Goering y Van Soest, 1970), que comprende el análisis de fibra neutro detergente (FND), fibra ácido detergente (FAD) y lignina ácido detergente (LAD).

El FND, es el material insoluble que persiste tras la extracción por ebullición del material celular soluble en una solución detergente neutro de laurel sulfato sódico con EDTA. El FAD, se corresponde con el residuo obtenido tras someter la muestra a una digestión con solución de detergente ácido y posterior calcinación en horno mufla (550 °C). La hemicelulosa será la diferencia entre FND (%) y FAD (%), expresados en materia seca.

El LAD es el residuo libre de cenizas que se genera tras el lavado, aclarado, secado, y la incineración de la muestra, tras haber pasado ésta por una incubación

con detergente ácido (ácido sulfúrico). La celulosa, se obtiene mediante la diferencia entre FAD (%) y LAD (%), expresados en materia seca.

Fenoles hidrosolubles

Se determinaron mediante colorimetría. Primero se pone el sustrato en contacto con agua destilada (relación 2:40), se agita durante 2 horas y se centrifuga, para después a una parte del sobrenadante añadirle el reactivo folin ciocalteau y una solución de carbonato sódico anhidro al 20% en agua. Tras agitarlo y mantenerlo 1-2 horas en oscuridad se enrasa a 50 mL con agua destilada, midiendo posteriormente el nivel de polifenoles mediante espectrofotometría a 765 nm (Box, 1983).

Actividad deshidrogenasa (AD)

La actividad deshidrogenasa (AD) fue determinada por el método de Trevors (1984) modificada por García et al. (1993). Un gramo de suelo fue incubado durante 20 horas a 20 °C en oscuridad con 0.2 mL de 0.4% de 2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio (INT) como sustrato. Finalizada la incubación el idonitrotetrazolio formazán (INTF) producido fue extraído con 10 mL de metanol, la absorbancia fue medida en un espectrofotómetro a 490 nm.

Porosimetría

Una vez finalizado el experimento de lixiviación del herbicida MCPA se tomaron muestras (1 g) en las columnas de suelo original S4, enmendados con alperujo fresco en laboratorio (S4A5 y S4A10), y con orujo fresco (S4O5 y S4O10), enmendados en campo con alperujo (S4AA5 y S4AA10) y con orujo (S4OA5 y S4OA10). Las muestras fueron secadas en estufa a 80° C durante 24 horas y se determinó la distribución de tamaño de poro (1×10^{-3} a 100 μ m) mediante porosimetría de intrusión de mercurio utilizando el equipo Quantachrome Poremaster 33GT. Las determinaciones se realizaron bajo una superficie de tensión de mercurio

$\gamma = 0,48 \text{ Nm}^{-1}$ y un ángulo de contacto de mercurio $\theta = 140^\circ$, para calcular las distribuciones del tamaño de poro con la ecuación de Washburn (Washburn, 1921).

Mineralogía de las arcillas

Una estimación semicuantitativa de la mineralogía de las arcillas se realizó utilizando la metodología propuesta por Stokke y Carson (1973).

4.6. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Isotermas de Adsorción

Se realizaron las isotermas de adsorción a 20 °C para todos los herbicidas seleccionados (MCPA, S-metolaclo-ro y metribuzina), haciendo interaccionar 5 g de suelo homogeneizado y tamizado a 2 mm con 10 mL de una solución de CaCl_2 0.01 M, (con el fin de mantener la fuerza iónica constante y facilitar la centrifugación de los sólidos) a diferentes concentraciones iniciales (C_i) de los herbicidas estudiados. Los estudios de adsorción-desorción se han llevado a cabo mediante experimentos denominados en batch (por lotes), simultaneando muestras que comprenden al mismo triplicado por cada concentración inicial.

A la hora de realizar el diseño de los estudios de adsorción en los suelos estudiados, primeramente para la determinación de la cinética de adsorción, se estableció que el equilibrio se alcanzaba antes de las 24 horas de interacción y no se apreciaba la existencia de alguna degradación significativa en las condiciones anteriores.

Las concentraciones de herbicidas utilizadas fueron 5, 10, 20, 40 y 50 μM , en todos los casos, estando comprendidas dichas concentraciones dentro del rango de solubilidad de los herbicidas. Las suspensiones se agitaron a 20 ± 2 °C en tubos de

centrífuga de polipropileno de 50 mL de capacidad durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, las suspensiones fueron centrifugadas a 3 500 rpm y 20 ± 2 °C y del sobrenadante se tomó una alícuota de 5 mL que se filtró y analizó mediante HPLC, para medir la concentración de equilibrio (C_e) del sobrenadante. Todas las muestras se analizaron por triplicado determinándose en la misma tanda analítica tanto la concentración inicial (C_i) como de equilibrio (C_e) y las diferencias entre C_i y C_e se asumieron que fueron debidas a procesos de adsorción, la cantidad adsorbida (C_s) por unidad de peso de suelo se calculaba de la siguiente forma:

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Donde C_i es la concentración inicial, C_e la concentración de equilibrio, V el volumen de solvente utilizado y m la masa de suelo. Las isothermas de adsorción se obtuvieron representando las cantidades adsorbidas C_s frente a las concentraciones de equilibrio C_e para las diferentes concentraciones estudiadas.

Los resultados se ajustaron a la ecuación de Freundlich:

$$\log(C_s) = \log(K_f) + n_f \cdot \log(C_e)$$

Debido a que k_f es una medida de la adsorción relativa a una concentración de equilibrio muy baja ($C_e = 1 \mu\text{M}$) y debido a que el rango estudiado alcanza $50 \mu\text{M}$, conviene calcular otro coeficiente de adsorción relativa para una concentración intermedia del rango estudiado. Así, se ha calculado un coeficiente de distribución $k_{d10\mu\text{M}}$, mediante la ecuación:

$$k_{d10\mu\text{M}} = \frac{C_s}{C_e}$$

para $C_e = 10 \mu\text{M}$.

Isotermas de Desorción

Las isotermas de desorción se obtuvieron a través de desorciones sucesivas a partir de algunos puntos de la isoterma de adsorción realizada inicialmente (5, 20 y 50 μM de concentración inicial de partida). Para ello 5 mL del sobrenadante fueron sustituidos por 5 mL de CaCl_2 0.01 M. Las muestras se resuspendieron y se volvieron a agitar a 20 ± 2 °C durante 24 h, se centrifugaron en las mismas condiciones que la adsorción y se tomó una alícuota de 5 mL del sobrenadante la cual se filtró y analizó por HPLC al igual que en la adsorción. Este proceso se repitió 3 veces determinando la cantidad de soluto en la suspensión de equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido tras cada paso de desorción.

Los coeficientes de histéresis, se calcularon según la ecuación:

$$H = \frac{n_{\text{fadsorción}}}{n_{\text{fdesorción}}}$$

Además, para el herbicida MCPA se realizó un experimento de adsorción, en el cual se modificaron los pH de los suelos originales mediante diferentes soluciones de ácido clorhídrico. Las soluciones de ácido clorhídrico utilizadas fueron de: 0.015, 0.075, 0.150, 0.250, 0.500 y 1.00 molar. En el suelo S4 debido a su elevada capacidad tampón, también fueron utilizadas concentraciones de 2.00 y 3.00 molar. La concentración de herbicida a la que se evaluó este experimento de adsorción fue de 50 μM , correspondiendo con el de mayor valor de concentración estudiado. En tubos de centrifuga de polipropileno se pesaron 5 gramos de suelo a los cuales se les aplicó 5 mL de CaCl_2 0.01M de 100 μM de MCPA más 5 mL de la disolución de HCl de la concentración correspondiente (los cuales habían sido aplicados con una antelación de 24 horas). A partir de este punto se operó como se ha descrito anteriormente, las suspensiones se agitaron a 20 ± 2 °C durante 24 horas, posteriormente fueron centrifugadas y analizadas mediante HPLC.

4.7. ESTUDIOS DE DISIPACIÓN

Se han realizado estudios de disipación de los herbicidas seleccionados con el fin de distinguir qué parte del herbicida añadido a un suelo se degrada o queda de alguna forma inactivo en el mismo, y así, determinar $t_{1/2}$. Para ello se realizó el estudio de degradación de los herbicidas en los suelos estudiados, por triplicado para cada uno de los tratamientos, tomando una muestra de 500 g de suelo previamente tamizado a 2 mm de luz. Para activar la población microbiana presente en los suelos seleccionados se añadió una cantidad de agua equivalente al 40% de la capacidad de campo a cada uno de los suelos. Para el cálculo de la humedad correspondiente a la capacidad de campo se tomó una pequeña muestra de cada suelo, sometiéndolas a saturación con agua destilada y posterior lixiviación durante 24 horas.

Para ajustar la humedad necesaria a los suelos seleccionados, se procedió a realizar la solución de los herbicidas en etanol y agua destilada. Los herbicidas se solubilizaron en etanol con el fin de intentar reducir el impacto negativo de los alcoholes añadidos al suelo, con el objetivo de dañar lo menos posible la población microbiana existente en el mismo; la dosis utilizada en este experimento es la dosis de campo utilizada por los agricultores, 1.5 kg ha⁻¹ de materia activa en el caso de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro y de 1.0 kg ha⁻¹ para la metribuzina.

Una vez que el suelo se ha homogeneizado por completo, haciéndolo pasar varias veces por un tamiz de 6 mm de luz de malla, con el objetivo de que todo el suelo tenga la misma humedad, se introdujo el suelo con el herbicida aplicado, en un contenedor de vidrio con tapadera, con la precaución de no cerrarlo herméticamente, con el fin de evitar condiciones de anaerobiosis. Las muestras fueron almacenadas en oscuridad, evitando así la posible fotodegradación de la materia activa incorporada. A su vez, la temperatura y humedad se mantuvieron constantes durante todo el experimento.

La toma de muestra se realizó periódicamente, aumentando o disminuyendo la frecuencia en función de la disipación observada de la materia activa. Por este motivo, las primeras muestras se obtuvieron en periodos de tiempo más cortos que las posteriores. De este modo, se realizó la toma de muestra a las dos horas, dos días, cinco días, siete días, nueve días, y a partir de este momento, semanalmente. Previamente a la toma de muestra rutinaria, se ajustó la posible pérdida de humedad ocasionada por la evaporación del agua. Para corregir la pérdida de humedad, las muestras se pesaron después y antes de la toma de muestra siguiente con el objetivo de añadirle al suelo el volumen de agua ocasionada por la diferencia de peso. Para ello se incorporaba el agua con una pipeta Pasteur y se homogeneizaba con ayuda de una espátula de laboratorio.

Una vez tomadas las muestras fueron congeladas hasta el momento de analizarlas, para evitar, de este modo, la degradación del herbicida. El experimento finalizó cuando los niveles de herbicidas fueron constantes en el suelo o eran próximos al límite de detección del HPLC.

Para el análisis, se procedió inicialmente a descongelar las muestras. Posteriormente, las extracciones se realizaron con una relación 1:2 (p/v) de 5 g de suelo y 10 mL de extractante. En el caso del herbicida MCPA el extractante fue la mezcla 60% metanol y 40% de agua destilada con Ácido Ortofosfórico 1N (pH=2), mientras que para los herbicidas S-metolacoloro y metribuzina el extractante fue metanol. Una vez añadido el extractante, las suspensiones se agitaron durante 24 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 3 500 rpm. El sobrenadante se filtró para su análisis en el HPLC, con el fin de conocer la concentración del herbicida en las muestras. Ensayos previos de extracción mostraron que la recuperación de los herbicidas fue superior al 90%.

La $t_{1/2}$ de los herbicidas se calculó mediante un ajuste de las curvas de degradación a una cinética de primer orden, para ello se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Por definición de tiempo de vida media $C = \frac{C_0}{2}$

Siendo C_0 , la concentración inicial del herbicida.

Por tanto la ecuación quedaría de la siguiente manera:

$$\ln C_0 - \ln 2 = \ln C_0 - kt_{1/2}$$

Despejando el tiempo de $t_{1/2}$ se obtiene:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Siendo k , el valor de la pendiente de la curva de degradación.

4.8. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN

4.8.1. Estudios de lixiviación con columnas alteradas

El estudio de la lixiviación de los herbicidas en este experimento se realizó utilizando columnas (30 cm de longitud y 5 cm de diámetro interno) empaquetadas a mano en el laboratorio, por triplicado para cada uno de los tratamientos estudiados (Figura 4.8.1.). En la parte inferior se colocó un filtro de papel, lana de vidrio y 100 g

de arena de mar lavada para evitar el posible arrastre de partículas de suelo a los lixiviados. También se pusieron 100 g de arena en la parte superior de la columna con la finalidad de distribuir uniformemente la disolución inicial del herbicida y las disoluciones de lavado posteriormente aplicado, así como para evitar posibles pérdidas por evaporación.

En el caso de las columnas con enmienda, se procedió a mezclar y homogeneizar muy bien las dosis de enmienda con el suelo, haciéndolas pasar varias veces a través de un tamiz de 2 mm de luz de malla. En la parte inferior de todas las columnas se colocó un tamiz de 1 mm y un embudo que facilita la recolección de los lixiviados en un recipiente de 100 mL (Figura 4.8.1.).



Figura 4.8.1. Columnas alteradas utilizadas en el experimento de lixiviación.

Previo a la aplicación de los herbicidas, se procedió al acondicionamiento de las columnas, saturándolas con 300 mL de CaCl_2 0.01 M, cantidad suficiente para lixiviar las columnas, calculándose la cantidad de agua retenida por las mismas, lo que permite un cálculo aproximado del volumen de poro.

El herbicida se incorporó por la parte superior, correspondiéndole a todas las columnas para un mismo herbicida la misma concentración equivalente a 1.5 kg ha^{-1} de MCPA y S-Metolacloro y de 1.0 kg ha^{-1} de metribuzina.

Es importante aclarar que los herbicidas se aplicaron de forma individual y disueltos en metanol. Dos horas después de la aplicación del herbicida, se procede al lavado de las columnas con CaCl_2 0.01 M, aplicándose diariamente 50 mL hasta el final de la experiencia, es decir, hasta que las cantidades de herbicida detectado en el lixiviado fueron nulas o despreciables. Los lixiviados de las columnas fueron recogidos diariamente, filtrados y refrigerados a 4°C , hasta el momento de ser analizado por HPLC. Mediante la representación de las concentraciones diarias del herbicida lixiviado frente al volumen aplicado, se obtuvieron las figuras de elución relativa; de la misma manera, representando el porcentaje de herbicida lixiviado frente a los volúmenes de agua aplicados se obtuvieron la curva de elución acumulada.

Una vez terminado los experimentos de lixiviación, las columnas fueron desmontadas y se procedió a dividir el suelo en cuatro fragmentos de 5 cm de longitud cada uno, correspondiendo a las profundidades: 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm. Cada fragmento se congeló hasta el momento de proceder a la extracción del herbicida, realizada como se ha indicado en la sección 4.7. Estudios de disipación.

4.8.2. Estudios de lixiviación con columnas inalteradas

En el caso del herbicida MCPA y S-metolacloro el estudio de lixiviación fue ampliado, de forma, que también se estudió la lixiviación de estos herbicidas en columnas inalteradas para los tratamientos S4, SAA5, SAA10, SOA5 y SOA10. Para este experimento se utilizaron columnas de PVC con unas dimensiones de 30 cm de longitud por 20 cm de diámetro interior (Figura 4.8.2.), las cuales se extrajeron de la parcela de estudio, colocando en la parte inferior lana de vidrio y una malla de 0.05

mm de luz, obteniendo muestras de suelo sin alterar su estructura. Previo a la aplicación del herbicida, se saturaron las columnas con 3.0 L de CaCl_2 0.01 M, para calcular el volumen de poro. El herbicida se incorporó, en la parte superior de la columna, a razón de 1.5 kg ha^{-1} de materia activa, (MCPA y S-metolacoloro). Diariamente, se añadieron 300 mL de CaCl_2 0.01 M a las columnas y se recogieron los lixiviados que, posteriormente, fueron analizados por HPLC. Una vez terminados los experimentos de lixiviación, se tomaron muestras de suelo, por cuatriplicado, con una barrena de media caña a cuatro profundidades diferentes (0-5), (5-10), (10-15) y (15-20) cm para una posterior cuantificación del herbicida residual del interior de la columna.



Figura 4.8.2. Columnas inalteradas utilizadas en el experimento de lixiviación.

4.9. ESTUDIOS DE PERSISTENCIA Y MOVILIDAD EN CAMPO

Los estudios de persistencia en campo se llevaron a cabo en las parcelas experimentales diseñadas para el suelo S4 con aplicaciones de alperujo y orujo frescos (S4, S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10, Figura 4.3.1.). Los herbicidas incluidos en este estudio han sido MCPA y S-metolacoloro.

Los herbicidas fueron aplicados de forma individual. En el caso del herbicida MCPA se aplicó el producto comercial Hermenon extra con una riqueza del 60% (p/v) de la marca comercial Sipcam inagra, para una dosis equivalente de 3 kg ha^{-1} y para el

herbicida S-metolaclo-ro se aplicó el producto comercial DUAL GOLD con una riqueza 96% (p/v) de la marca comercial Syngenta, para una dosis equivalente también de 3 kg ha⁻¹. Una vez aplicados los herbicidas, se tomaron muestras mediante una barrena de media caña a la profundidad de (0-5, 5-10, 10-30, 30-60 y de 60-100 cm) con una frecuencia de muestreo de 2 horas, 4, 8, 20, 35, 60, 85 y 120 días después de la aplicación del herbicida.

Dentro de cada subparcela se tomaron seis réplicas. Las muestras se congelaron para su posterior análisis. Llegado el momento de extracción, las muestras se descongelaron, y para cada una de ellas se pesó 5 gramos de suelo a los cuales se aplicó 10 mL de extractante (60% metanol y 40% de agua destilada con Ácido Ortofosfórico 1N) para el MCPA y (metanol) en el caso del herbicida S-metolaclo-ro. Una vez añadido el extractante, las suspensiones se agitaron durante 24 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 3 500 rpm. El sobrenadante se filtró para su análisis en el HPLC, con el fin de conocer la concentración del herbicida en las muestras. El experimento se finalizó cuando las cantidades de herbicida detectado eran nulas o despreciables.

4.10. ENSAYOS DE BIOEFICACIA

Los ensayos de bioeficacia se han desarrollado con el herbicida S-metolaclo-ro utilizando semillas de *Lolium Perenne* (Ray-grass inglés) sembradas en placas petri de poliestireno con un diámetro de 90 mm. Todos los tratamientos seleccionados para este experimento (suelos originales y enmendados a la mayor dosis de enmienda) han sido S1, S1A5, S1O5, S1AC5, S2, S2A5, S2O5, S2AC5, S3, S3A5, S3O5, S3AC5, S4, S4A5, S4A10, S4O5, S4O10, S4AC5, S4AA10 y S4OA10, llevándose a cabo por triplicado para cada uno de ellos. En cada una de las placas petri se han puesto un total de 50 gramos de suelo de forma que, una vez añadido 40 gramos del mismo, se sembraron

20 semillas de *Lolium Perenne* y, posteriormente, se adicionaron los 10 gramos de suelo restante con el objetivo de dejar enterrada superficialmente la semilla (Figura 4.10.1.). Realizado este paso, en cada placa se aplicó la cantidad de agua necesaria para alcanzar el 40% de la capacidad de campo (humedad necesaria para la germinación de la semilla). Para ajustar la humedad necesaria se procedió a realizar la solución del herbicida en etanol y agua destilada. La dosis de herbicida utilizado en este estudio fue la equivalente a la dosis habitualmente utilizada en campo, 1.5 kg ha⁻¹. En los tratamientos control, el ajuste de la humedad se llevó a cabo únicamente con agua destilada. Transcurridos 7 días en oscuridad y a 25 °C se contaron las semillas germinadas por placa y se determinó la longitud de cada una de las plantas (Figura 4.10.2.).

El porcentaje de germinación se determinó como:

$$\% \text{ germinación} = \frac{n^{\circ} \text{ de semillas germinadas}}{n^{\circ} \text{ de semillas germinadas control}} \times 100$$



Figura 4.10.1. Siembra de las semillas *Lolium Perenne* para el ensayo de bioeficacia.

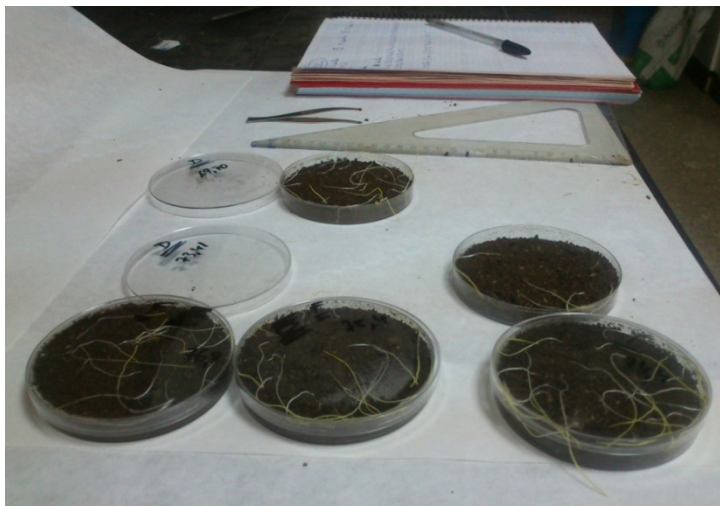


Figura 4.10.2. Medida de la longitud de las plantas *Lolium Perenne* para el ensayo de bioeficacia.

4.11. MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LOS HERBICIDAS

El análisis de los herbicidas se realizó utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo está constituido, como representa la Figura 4.11.1., por:

- Controlador del sistema (Waters 2695 E System Controller).
- Detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 2996 Photodiode Array Detector).
- Inyector automático de muestra (Waters Autosampler).
- Cámara horno a temperatura constante.

La fase estacionaria utilizada para todos los herbicidas fue la columna Nova Pack C18 de Waters de 150 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro interno. La temperatura del horno fue de 35 °C y el volumen de inyección de 25 μL , con un flujo de 1 mL min^{-1} .

La fase móvil empleada para el herbicida MCPA fue 60% de metanol más 40% de agua destilada con Ácido Ortofosfórico 1N (pH=2) y la longitud de detección fue

de 228 nm. El límite de detección del herbicida MCPA fue de 0.021 μM y el límite de cuantificación fue de 0.068 μM .

En el caso del herbicida S-metolacloro la fase móvil empleada fue 50% de acetonitrilo más 50% de agua destilada y la longitud de detección fue de 200 nm. El límite de detección del herbicida S-metolacloro fue de 0.061 μM y el límite de cuantificación fue de 0.204 μM .

Para la metribuzina la fase móvil consistió en la mezcla de agua destilada: acetonitrilo (60:40) y la longitud de detección del herbicida fue de 293 nm. El límite de detección del herbicida metribuzina fue de 0.049 μM y el límite de cuantificación fue de 0.162 μM .



Figura 4.11.1. Cromatógrafo Water 2695 HPLC System

4.12. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los análisis estadísticos fueron llevados a cabo utilizando el programa IBM SPSS Statistics 19 para Windows. Los datos obtenidos fueron sometidos a ANOVAS de un factor para encontrar diferencias significativas entre los tratamientos estudiados y test post hoc de Duncan para obtener grupos homogéneos. El coeficiente de correlación de Pearson también ha sido usado para determinar la relación entre diferentes parámetros. En todas las pruebas se ha utilizado un nivel de probabilidad del 5% para aceptar o rechazar la hipótesis nula.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Características de los suelos

5.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS

En la Tabla 5.1.1. se muestran las propiedades seleccionadas para todos los suelos estudiados, tanto originales como enmendados.

Tabla 5.1.1. Propiedades de los suelos originales y enmendados.

Propiedades Unidades	COT (g kg ⁻¹)	COS (mg kg ⁻¹)	AH (g kg ⁻¹)	AF (g kg ⁻¹)	IH	CE (dS m ⁻¹)	pH	NT (g kg ⁻¹)
S1	9.69a	131a	1.35a	0.769a	13.9e	2.47a	6.81b	0.879a
S1A2.5	22.3d	1692d	2.05b	1.52c	9.19bc	3.05b	6.40a	1.22b
S1A5	34.3g	2849f	2.69c	2.07d	7.84a	3.90c	6.20a	1.64c
S1O2.5	21.1c	2135e	2.03b	2.81e	9.64c	4.48d	6.45a	1.21b
S1O5	32.9f	3975g	2.80c	4.20f	8.50ab	6.67e	6.05a	1.75d
S1AC2.5	19.4b	613b	2.04b	1.13b	10.5d	2.79b	6.96b	1.25b
S1AC5	26.5e	986c	2.98d	1.50c	11.2d	3.59c	7.09b	1.83d
S2	6.67a	103a	0.962a	0.584a	14.4d	3.08a	5.70cd	0.710a
S2A2.5	19.8b	1841d	1.58b	1.30c	7.98bc	3.70b	5.74d	1.15b
S2A5	32.4d	2975f	2.37d	1.98e	7.31ab	4.36c	5.67c	1.53d
S2O2.5	19.4b	2647e	1.65b	2.60f	8.52c	5.31d	5.44b	1.23bc
S2O5	31.3d	4434g	2.07c	4.38g	6.60a	7.84e	5.18a	1.83e
S2AC2.5	18.9b	590b	1.58b	1.04b	8.34c	3.12a	6.62e	1.26c
S2AC5	25.6c	967c	2.28d	1.51d	8.92c	3.92bc	6.85f	1.80e
S3	13.4a	195a	1.30a	0.727a	9.70b	0.660a	8.15f	0.833a
S3A2.5	29.0d	1869d	1.89b	1.64d	6.52a	1.56b	7.40d	1.20b
S3A5	41.5f	2827f	2.76c	2.16e	6.65a	2.11c	6.90b	1.60d
S3O2.5	27.3c	2630e	2.02b	2.80f	7.40a	2.60e	7.25c	1.33c
S3O5	39.7e	4032g	2.68c	4.33g	6.75a	4.43f	6.68a	1.85e
S3AC2.5	20.1b	636b	2.01b	1.04b	10.0b	1.59b	8.11f	1.35c
S3AC5	28.3d	874c	2.78c	1.56c	9.82b	2.35cd	7.98e	1.89e
S4	9.86a	69.0a	1.02a	0.960a	10.3cde	0.426a	7.80ef	1.39a
S4A2.5	25.9cd	1638d	2.49c	1.55b	9.61c	1.80c	7.05d	1.78b
S4A5	40.6f	3305e	4.09e	1.94bc	10.1cd	2.91d	6.79c	2.20c
S4A10	62.5g	7208g	6.83f	2.93cd	10.9def	4.58f	6.45b	2.59cd
S4O2.5	24.9cd	3149e	1.64b	2.75c	6.57a	3.78e	7.08d	1.92bc
S4O5	39.0ef	5372f	2.40c	4.75e	6.15a	6.57g	6.54b	2.54cd
S4O10	58.6g	10297h	4.13e	7.58f	7.05a	10.64h	5.96a	3.80d
S4AC2.5	18.0b	597b	2.13c	1.40b	11.8f	1.12b	8.03g	1.94bc
S4AC5	26.3d	1093c	3.02d	1.68b	11.5f	2.96d	7.89fg	2.65cd
S4AA5	17.6b	399b	2.46c	1.74b	14.0fg	0.52a	7.92fg	1.76b
S4AA10	27.6d	524b	4.01e	2.44c	14.5g	1.52c	7.74e	2.68cd
S4OA5	20.4bc	444b	2.27c	1.23a	11.14ef	0.940b	7.97g	1.71b
S4OA10	34.2e	686b	2.92d	1.67b	8.55b	1.56c	7.69e	3.75d

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos;

AF: Ácidos Fúlvicos; IH Índice de humificación; CE: Conductividad eléctrica; NT: Nitrógeno Total

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

El contenido en COT en todos los suelos inicialmente es bajo, como es típico en todos los suelos agrícolas de ambiente Mediterráneo. En comparación con los suelos originales, la aplicación de alperujo fresco incrementó el contenido en COT, de media para todos los suelos, por los factores 2.52 y 3.90 veces en las dosis de 2.5 y 5%, respectivamente. El incremento en COT derivado de la aplicación de alperujo es de gran importancia en los suelos agrícolas de ambiente Mediterráneo en el que los niveles de este constituyente son, en general, muy bajos y, consecuentemente, la mejora de las propiedades edáficas adquieren más relevancia que la aplicación de fertilizantes (Madejón et al., 2003; López-Piñeiro et al., 2006). De manera similar, la aplicación de alperujo fresco provocó incrementos en los contenidos de COS, AH, y AF (Tabla 5.1.1.). En particular, comparado con los suelos originales, los suelos enmendados con la dosis de 5% de alperujo fresco presentaron incrementos de media para todos los suelos estudiados de 28.3, 2.65 y 2.77 veces para COS, AH, y AF, respectivamente. Con respecto al pH, la aplicación de alperujo fresco provocó la disminución de este parámetro para todos los suelos estudiados (Tabla 5.1.1.). Esta disminución obedece al pH ácido del alperujo aplicado y concuerda con lo descrito por (López-Piñeiro et al., 2006) en suelos con propiedades diferentes a los de este trabajo.

La aplicación de alperujo produce un incremento lineal en la concentración de NT en los suelos (Tabla 5.1.1.). La adición de este residuo también supone un incremento en los valores de CE, aunque el efecto más pronunciado se detecta en los suelos más ácidos (S1 y S2) que inicialmente presentan valores para este parámetro muy elevados. Por el contrario, en los suelos alcalinos (S3 y S4), los incrementos en los valores de CE en los tratamientos que incorporan la dosis más baja de alperujo serían insuficientes para causar problemas de salinización, indicando que la utilización de este residuo no siempre debe suponer un incremento en la CE de los suelos que lo incorporan.

Los efectos observados en las características de los suelos tras la aplicación de alperujo compostado fueron similares a los descritos con respecto a los efectos del alperujo fresco, es decir se observaron incrementos en el contenido de COT, COS, AH, y AF. Aun así, existen diferencias en estos incrementos, de forma que COT aumentó de media para los suelos estudiados 2.04 y 2.84 veces en las dosis de 2.5 y 5% de alperujo compostado, respectivamente. Este hecho es atribuible al menor contenido en COT del alperujo compostado en relación con el alperujo fresco. Diferencias importantes son observadas en los valores de COS, si bien, el contenido en este parámetro aumenta con la aplicación de alperujo, tanto fresco como compostado, los valores presentados con la enmienda compostada son muy inferiores en comparación con los obtenidos tras la aplicación de la enmienda fresca. A diferencia de lo sucedido con la adición de alperujo fresco, la incorporación de esta enmienda compostada provoca incrementos, aunque no siempre significativos, en los valores de pH en todos los suelos, excepto en S3, suelo más alcalino, en el que se aprecia un ligero descenso o ninguna variación en los valores de esta propiedad (Tabla 5.1.1.). Este resultado concuerda con el pH alcalino de la enmienda derivado del proceso de mineralización y compostaje. Los incrementos observados en los valores de pH de los suelos que incorporan alperujo resultan de gran interés en zonas de ambiente mediterráneo donde suelos ácidos son frecuentes y están expuestos a intensos procesos degradativos.

La aplicación de orujo en fresco ocasiona también incrementos en COT, COS, AH, y AF. En el caso del COT, los incrementos medios para todos los suelos estudiados son de 2.41 y 3.75 veces para la dosis de 2.5 y 5%, respectivamente. De forma que es ligeramente inferior a los presentados con la enmienda de alperujo fresco (Tabla 5.1.1.), hecho que concuerda con el también menor COT que presenta el orujo frente al alperujo. Sin embargo, los valores de COS en los tratamientos enmendados con orujo son muy superiores a los obtenidos con la enmienda de alperujo fresco (Tabla

5.1.1.) coincidiendo con los mayores valores de COS observados en la enmienda de orujo en comparación con la de alperujo (Tablas 4.1.1. y 4.1.2.). Al igual que sucedía con la enmienda de alperujo fresco, los valores de pH tras la aplicación de orujo también disminuyeron (Tabla 5.1.1.), obteniéndose los pH más ácidos con la aplicación de esta enmienda también más ácida (Tablas 4.1.1. y 4.1.2.). Un motivo de preocupación en la utilización de orujo no compostado como enmienda orgánica lo constituye el fuerte incremento que se observa en los valores de CE de los suelos que lo incorporan (Tabla 5.1.1.), los cuales experimentarían un proceso de salinización, incluso cuando se aplica la dosis más baja del mismo.

Para los tratamientos realizados en campo, la aplicación continuada tanto de alperujo como orujo incrementó el contenido en COT. Sin embargo, mientras que la dosis más elevada de aplicación de alperujo (tratamiento S4AA10) incrementó COT 2.8 veces con respecto al observado en el suelo original S4, la aplicación de orujo (tratamiento S4OA10) incrementó COT 3.5 veces (Tabla 5.1.1.), a pesar del menor contenido de COT observado en el orujo (Tablas 4.1.1. y 4.1.2.). El mayor incremento de COT registrado en los suelos enmendados con orujo sugieren la existencia de un proceso de mineralización menos extenso, menor efecto “priming”, en los suelos enmendados con orujo que en aquellos con alperujo. Similares resultados son obtenidos por López-Piñeiro et al. (2008b) y Brunnetti et al. (2005) utilizando residuos de almazaras de dos y tres fases, respectivamente. Estos autores concluyen que la mayor presencia de compuestos biodegradables en los residuos no extractados que en los extractados favorece la descomposición del carbono orgánico del suelo.

Por otro lado, los incrementos de COT obtenidos con las aplicaciones de alperujo y orujo en campo son sensiblemente inferiores a los observados en las aplicaciones en laboratorio. Así, con respecto al suelo original, los incrementos observados fueron, 2.8, 3.5, 6.3 y 5.9 para los tratamientos S4AA10, S4OA10, S4A10 y S4O10, respectivamente. Estos resultados obedecen a la transformación y

degradación que de manera natural ha experimentado durante años la materia orgánica de alperujo y orujo que ha sido aplicado en campo. Efectos similares son apreciados en el COS. Así, la aplicación continuada de alperujo y orujo incrementa el contenido de COS con respecto al suelo original por factores de 7.59 y 9.94 para los tratamientos S4AA10 y S4OA10, mientras que estos incrementos tras la aplicación de estas enmiendas a escala de laboratorio, donde las enmiendas no han experimentado compostaje, fueron por factor de 104 y 149, para los tratamientos de S4A10 y S4O10, respectivamente. Con respecto a los índices de humificación en el suelo S4, señalar que los valores más elevados se obtienen en los tratamientos que incorporan los residuos en campo, con unos índices para los tratamientos con alperujo (14.0 para el tratamiento S4AA5) superiores incluso a los obtenidos cuando se aplica alperujo compostado (11.5 para el tratamiento S4AC5) (Tabla 5.1.1.), indicando que el residuo aplicado en fresco en condiciones de campo experimenta un buen “compostaje” natural en el propio suelo.

Un aspecto importante a destacar en la relación con las enmiendas aplicadas en campo es que la adición de alperujo a la dosis más elevada, y la adición de orujo incluso a la dosis más pequeña, provocan incrementos significativos en los valores de CE en comparación a los observados en el suelo original S4. Estos incrementos podrían ser atribuidos a la liberación de sales solubles orgánicas e inorgánicas durante el proceso de transformación y humificación de ambas enmiendas en el propio suelo. Estos resultados permiten concluir que dosis superiores a $30 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de alperujo y $27 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de orujo no deberían ser aplicadas para prevenir posibles riesgos de salinización asociadas al aprovechamiento como enmienda orgánica de estos residuos.

La relación C/N no sobrepasa en ningún tratamiento el valor de 30, valor establecido por encima del cual pueden aparecer problemas relacionados con la inmovilización del nitrógeno. Para los tratamientos enmendados con 5% de alperujo y

orujo en fresco, dicha relación presenta valores medios de 21.6 y 18.2, respectivamente. La aplicación de alperujo compostado disminuye ese valor a 13.4 para los tratamientos que incorporan un 5% de alperujo compostado. Con respecto a los tratamientos que incorporan las enmiendas de forma continuada a escala de campo, la relación C/N también se ve reducida a 10.3 y 9.12 para los tratamientos S4AA10 y S4OA10, respectivamente.

La mineralogía de la fracción arcilla de cada suelo también fue analizada quedando recogida en la Tabla 5.1.2.

Tabla 5.1.2. Mineralogía de la fracción arcilla en los diferentes suelos originales.

	S1	S2	S3	S4
Micas (%)	70	75	43	-
Caolinita (%)	23	20	-	14
Vermiculita (%)	7.0	5	-	-
Esmectita (%)	-	-	38	49
Montmorillonita (%)	-	-	12	19
Feldespatos (%)	-	-	8.0	18

En los suelos S1 y S2, las micas son las más predominantes. Sin embargo, en el suelo S3 y S4, esmectita junto con montmorillonita son las formas más abundantes, existiendo por tanto diferencias tanto en el contenido total de arcilla, como en los constituyentes de la misma entre los diferentes suelos originales (Tabla 5.1.2.).

El volumen total de poro acumulado en los suelos enmendados con alperujo y orujo fresco en laboratorio disminuyó con respecto al suelo original (Figura 5.1.1.). Así, en los tratamientos que reciben una dosis equivalente al 10%, el volumen acumulado de poro se reduce 1.12 y 1.09 veces en S4A10 y S4O10, respectivamente, en referencia al suelo original S4. Fundamentalmente este descenso se debe a la

dismución de los macroporos (10-100 μm), poros que en el suelo original presentan un volumen de $105.8 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ pasando a un valor de $62.6 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $69.3 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ en S4A10 y S4O10, respectivamente. Sin embargo, tras la aplicación en campo de alperujo y orujo, el volumen total de poro acumulado aumentó con respecto al suelo original (Figura 5.1.2.). Este aumento en la porosidad principalmente fue ocasionado por el incremento de los macroporos (10-100 μm), así en los tratamientos S4AA10 y S4OA10 los macroporos presentan un volumen de $278.4 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $241.3 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, mientras que en el tratamiento S4 fue de $105.8 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$. Es importante destacar que la aplicación de las enmiendas, tanto en laboratorio como campo, provocan un incremento en la microporosidad ($<1 \mu\text{m}$) (Figuras 5.1.1. y 5.1.2.).

Investigaciones realizadas por Cañero et al. (2012) apuntan que el descenso en el volumen total de poro con la aplicación de las enmiendas frescas (alperujo y orujo) podría ser atribuido al elevado contenido en COS y sales presentes en estos tratamientos (Tabla 5.1.1.), de forma que dichas moléculas pudieran haber agregado las partículas del suelo y bloquear los poros de gran tamaño (Tisdall y Oades, 1982). Estos resultados también concuerdan con los obtenidos por Fernandes et al. (2006) en suelos que reciben residuos líquidos procedentes de almazaras.

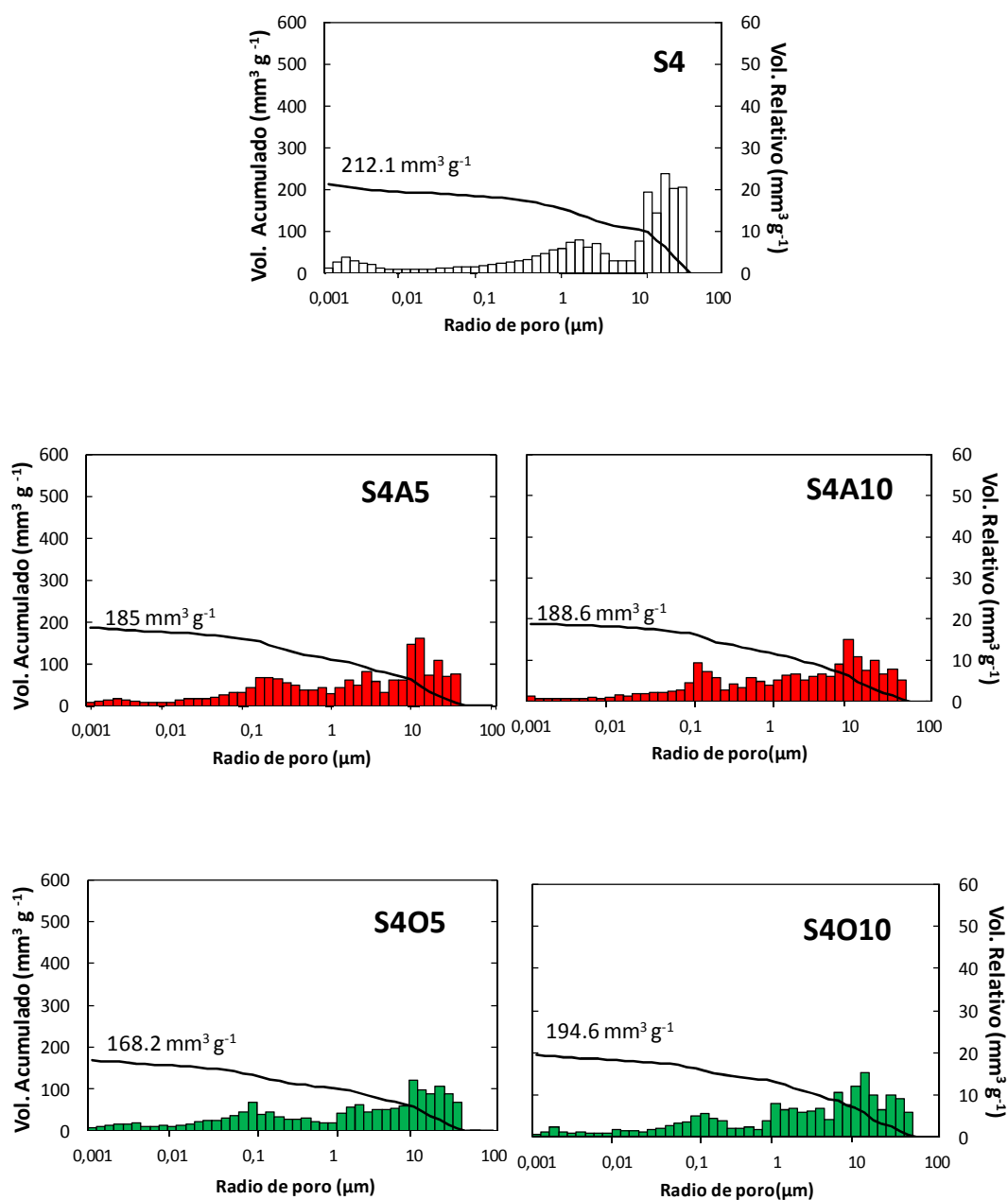


Figura 5.1.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo y orujo sobre los volúmenes de poro relativos (histograma) y acumulados (curva).

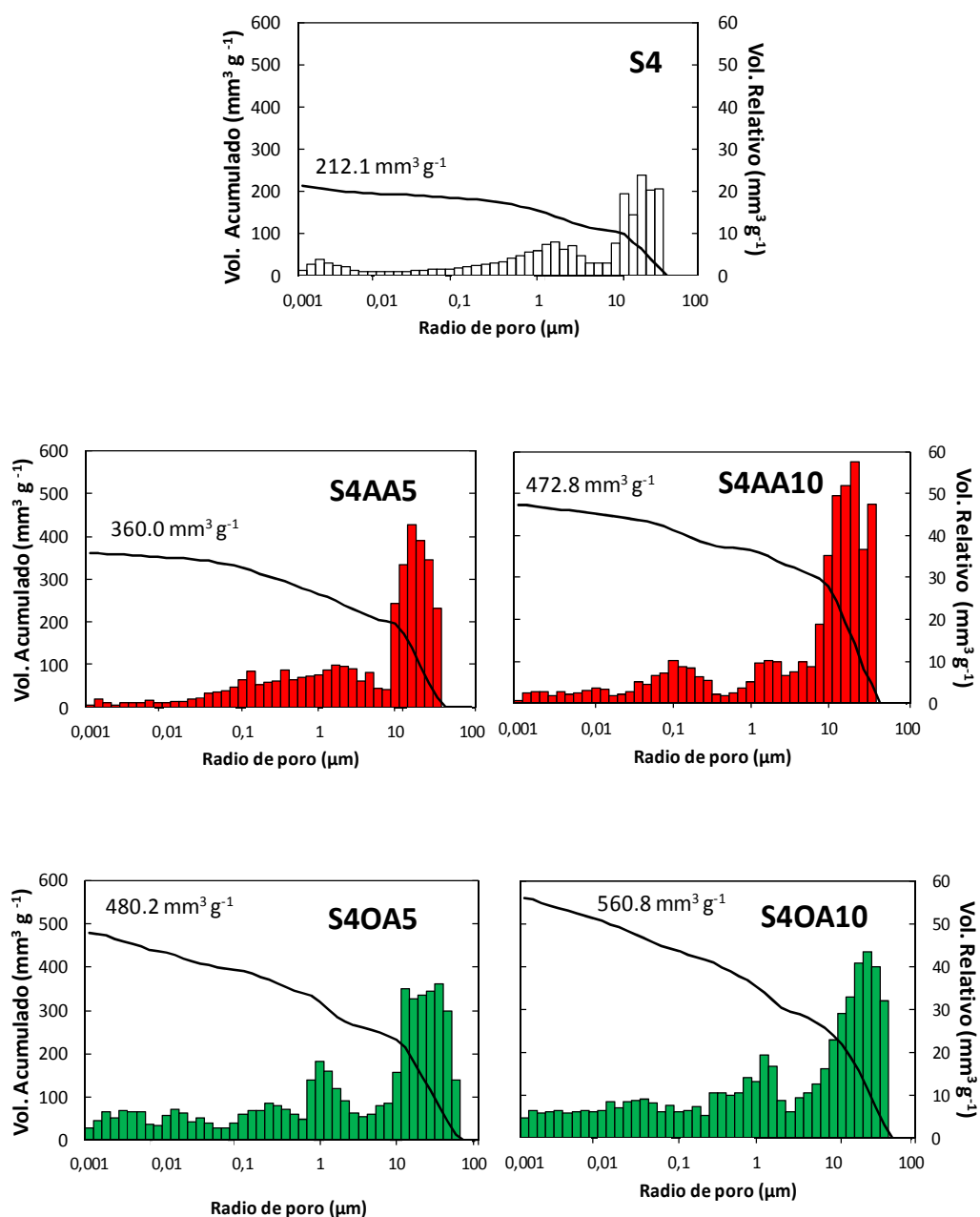


Figura 5.1.2. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los volúmenes de poro relativos (histograma) y acumulados (curva).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2. Estudios con MCPA

5.2. ESTUDIOS CON MCPA

5.2.1. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio

5.2.1.1. Estudios de adsorción-desorción

En la Figura 5.2.1. se presentan las isothermas de adsorción para los suelos sin enmendar y enmendados en el laboratorio con alperujo, orujo y alperujo compostado. Las isothermas son de tipo L ($n_f < 1$) según la clasificación de Giles et al. (1960) de forma que a medida que transcurre la isoterma, aumenta la dificultad de adsorción de las moléculas del MCPA por no encontrar sitios de adsorción vacantes. La pendiente de la isoterma indica que la adsorción es altamente dependiente de la concentración inicial de la disolución, con mayores parámetros de adsorción a menores concentraciones, correspondiendo los valores más elevados a suelos que se les han aplicado un mayor porcentaje de enmienda. Estudios realizados por Cabrera et al. (2011) para el herbicida MCPA en suelos enmendados con biochars, carbón biológico obtenido por pirólisis de biomasa, y residuos de la industria oleícola describieron también este tipo de isoterma. Socias-Vicián et al. (1999) igualmente describieron este tipo de isoterma para el MCPA en un suelo calcáreo enmendado con turba.

Con el fin de poder comparar numéricamente las diferentes isothermas de los distintos tratamientos, se han ajustado los valores de adsorción-desorción a la ecuación de Freundlich, calculando los parámetros de adsorción-desorción, recogidos en la Tabla 5.2.1. junto con el factor de ajuste R^2 a la ecuación de Freundlich.

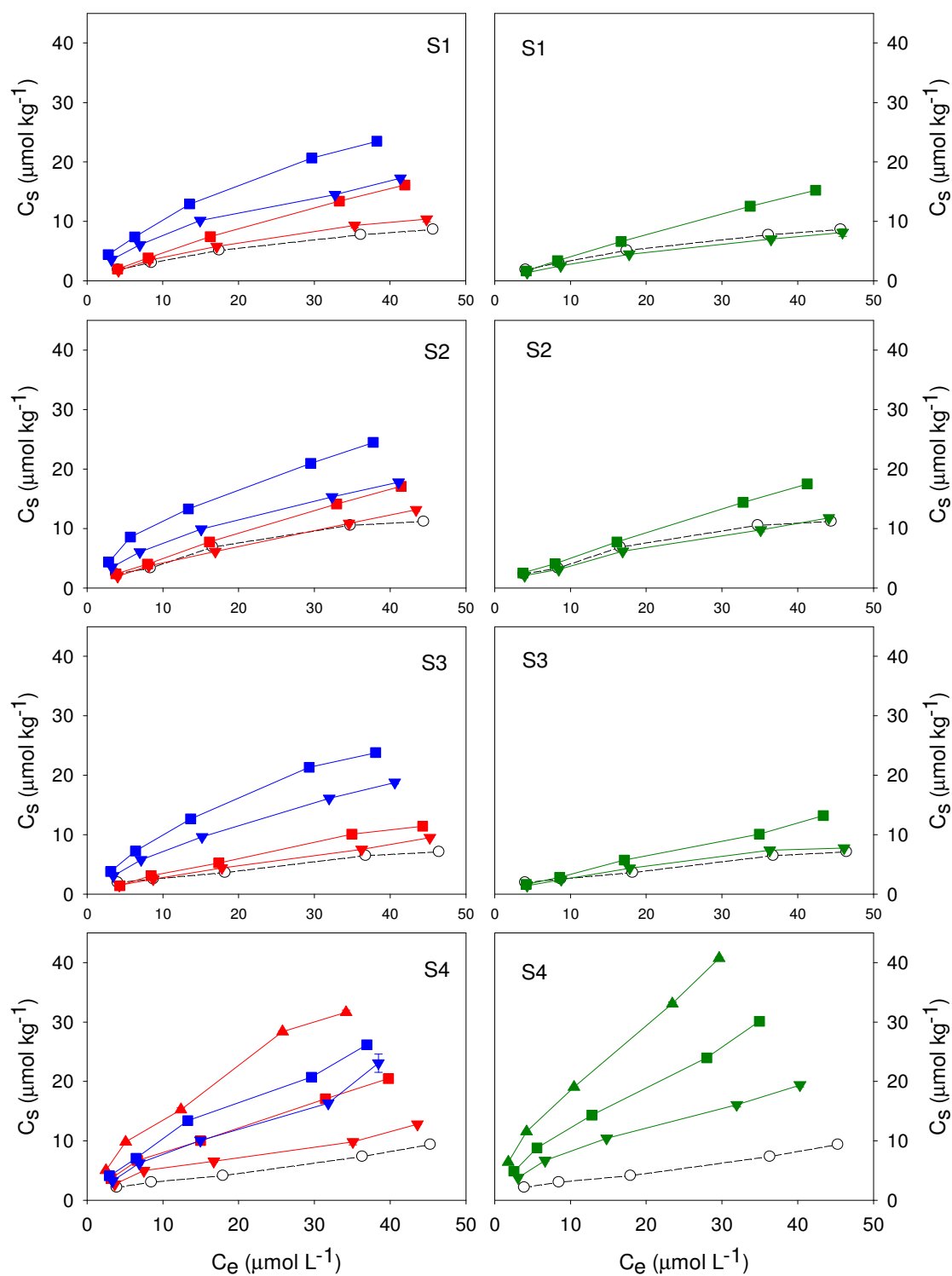


Figura 5.2.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de MCPA en los diferentes suelos. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.2.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de MCPA.

	n_f	$K_{d10\mu M}$	$K_{d10\mu M CO}$	R^2	H 50
S1	0.640a	0.327b	33.7c	0.997	2.72d
S1A2.5	0.743b	0.365bc	16.4b	0.987	1.35a
S1A5	0.897c	0.458d	13.4a	0.999	2.10b
S1O2.5	0.742b	0.272a	12.9a	0.995	2.35c
S1O5	0.951d	0.395c	12.0a	0.999	2.66d
S1AC2.5	0.606a	0.739e	38.1d	0.994	3.86e
S1AC5	0.647a	1.014f	38.3d	0.998	10.2f
S2	0.679ab	0.433a	64.9c	0.978	3.52f
S2A2.5	0.788cd	0.412a	20.8a	0.988	1.07a
S2A5	0.841d	0.514b	15.9a	0.999	1.78c
S2O2.5	0.737bc	0.391a	20.2a	0.991	1.58b
S2O5	0.822d	0.534b	17.1a	0.995	2.21d
S2AC2.5	0.635a	0.738c	39.0b	0.997	3.21e
S2AC5	0.641	1.075d	42.0b	0.984	6.91g
S3	0.550a	0.294ab	21.9b	0.972	4.72d
S3A2.5	0.775b	0.285ab	9.80a	0.999	2.82bc
S3A5	0.887c	0.323ab	7.80a	0.992	2.99c
S3O2.5	0.734b	0.272a	10.0a	0.995	2.32a
S3O5	0.883c	0.348b	8.80a	0.997	2.68b
S3AC2.5	0.722b	0.699c	34.8c	0.997	4.91d
S3AC5	0.734b	0.953d	33.7c	0.993	12.1e
S4	0.583a	0.347a	35.2bc	0.968	5.61e
S4A2.5	0.573a	0.516b	19.9a	0.977	2.13c
S4A5	0.658bc	0.811c	20.0a	0.995	1.73b
S4A10	0.689cde	1.405f	22.5a	0.990	1.01a
S4O2.5	0.615ab	0.815c	32.7b	0.997	1.97c
S4O5	0.673bc	1.247e	32.0b	0.997	2.06c
S4O10	0.641ab	1.951g	33.3b	0.998	1.20a
S4AC2.5	0.751e	0.764c	42.4d	0.998	5.10d
S4AC5	0.723de	1.004d	38.2cd	0.995	10.8f

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En primer lugar, destacar los altos valores de coeficiente de ajuste obtenidos, ($R^2 \geq 0.968$) indicando que las isotermas de adsorción en todos los suelos sin enmendar y enmendados con alperujo y orujo fueron satisfactoriamente descritos por la ecuación de Freundlich (Tabla 5.2.1.).

En general, se observa un incremento de los valores de n_f tras la aplicación de la enmienda, independientemente del tipo de la misma. Excepción a este hecho lo constituyen los suelos más ácidos (S1 y S2) cuando reciben alperujo compostado, independientemente de las dosis recibidas (Tabla 5.2.1.).

Los valores de k_d para la adsorción de MCPA en los suelos originales oscilaron entre 0.294 y 0.433 para el suelo S3 y S2, respectivamente (Tabla 5.2.1.), sugiriendo que el movimiento de este herbicida debería ser significativamente mayor que los descritos en otros suelos. Así, los valores de k_d registrados en este estudio fueron inferiores a los de Jacobsen et al. (2008) quienes encontraron valores de k_d que oscilaban entre 1.30 y 9.27, aunque en suelos de Dinamarca con un contenido en COT comprendido entre 16 y 64 g kg⁻¹ y un valor de pH comprendido entre 4.10 y 6.30, mientras que en nuestros suelos sin enmendar el COT osciló entre 6.7 y 13 g kg⁻¹ y los valores de pH entre 5.70 y 8.15 (Tabla 5.1.1.).

El valor más bajo de k_d observado en el suelo S3 podría ser atribuido al elevado contenido en P asimilable encontrado en este suelo (36.4 mg P kg⁻¹) comparado con los contenidos registrados en los suelos S1 (19.4 mg P kg⁻¹), S2 (15.4 mg P kg⁻¹) y S4 (16.2 mg P kg⁻¹). Estos resultados son similares a los descritos por Hiller et al. (2012) quienes concluyeron que la adsorción de MCPA decreció significativamente en presencia de elevadas concentraciones de P, probablemente debido a la competencia en la adsorción entre el fosfato y el herbicida.

Por otra parte, los valores de k_d en los suelos originales indicaron un descenso de la afinidad por el MCPA originado por el incremento de los valores de pH, hecho

que es consistente con las correlaciones negativas frecuentemente observadas entre la adsorción de herbicidas ácidos como el MCPA y los valores de pH (Alister et al., 2011). Así, la molécula del herbicida en los suelos más ácidos con exceso de protones se encuentra protonada, por lo que se debería adsorber con mayor facilidad a las cargas negativas de los coloides presentes en el suelo. Si el pH aumenta, la posibilidad de que la molécula de herbicida se protone disminuye y la adsorción por tanto se reduce, situación que puede explicar la menor adsorción del herbicida en el suelo S3 (Navarro-García et al., 1992).

La Figura 5.2.2. muestra la influencia del pH edáfico en la adsorción de MCPA en los suelos originales. Esta figura indica que la adsorción de MCPA incrementó conforme disminuyeron los valores de pH, hecho común en los herbicidas ionizables (Kah y Brown, 2006). Destacar el alto valor de ajuste R^2 que presentaron todos los suelos, $R^2 \geq 0.946$. Sin embargo, mientras que en los suelos S1 y S2 la relación entre pH y k_d se ajusta a una relación lineal, en los suelos S3 y S4 dicha relación es descrita mejor por una expresión exponencial, indicando que estos últimos suelos se encuentran más fuertemente tamponados debido a su mayor contenido en arcilla (mayoritariamente esmectitas, Tabla 5.1.2.) y los valores iniciales de pH (Tabla 5.1.1.).

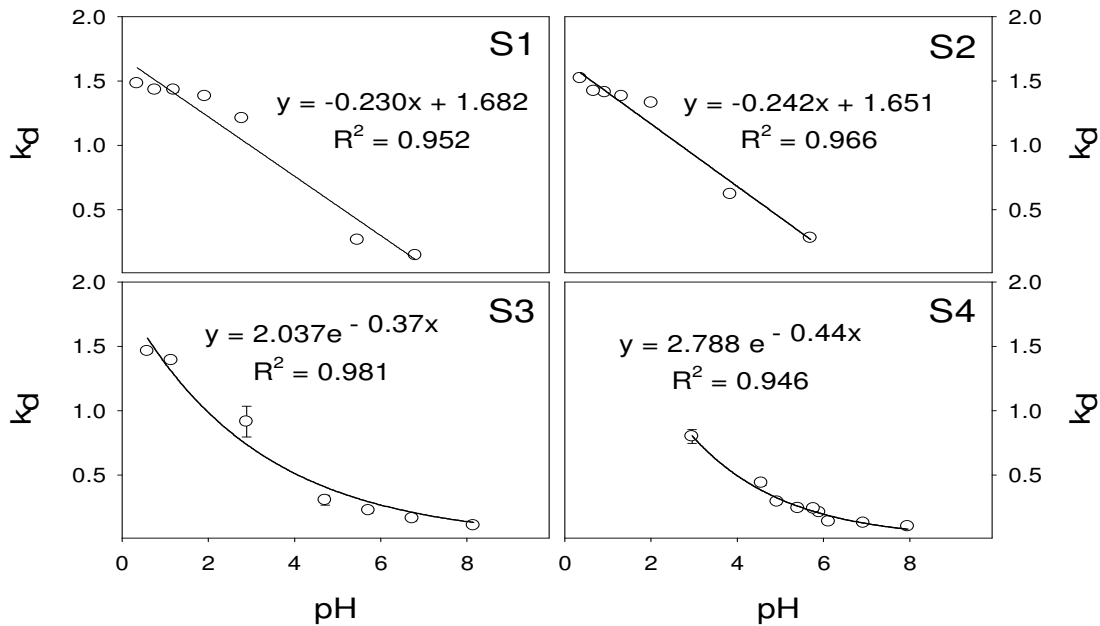


Figura 5.2.2. Influencia del pH edáfico en la adsorción de MCPA en los suelos originales. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Una vez comparados las capacidades de adsorción de los suelos originales, se discutirán los resultados obtenidos con las diferentes enmiendas aplicadas. Se puede apreciar que, en general, la aplicación en laboratorio de alperujo, tanto fresco como compostado, y de orujo fresco producen un incremento del coeficiente de distribución k_d en los suelos que reciben las enmiendas, de forma proporcional a la dosis aplicada, aunque las magnitudes se diferenciaron entre los distintos suelos. En particular, cuando se aplica un 5% de alperujo fresco los valores de k_d incrementaron 1.4, 1.2, 1.1 y 2.3 veces para los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente. Este incremento en la adsorción de MCPA en respuesta a la aplicación de enmiendas orgánicas ha sido previamente demostrado, aunque en muy escasos estudios. A modo de ejemplo, Haberhaver et al. (2001) concluyeron que la adsorción de MCPA incrementó fuertemente después de la aplicación de lodos de depuradora en un suelo franco arcilloso de Suiza. Igualmente, Cabrera et al. (2008b) encontraron que la adsorción de MCPA en un suelo franco arenoso de España incrementó significativamente después de recibir una aplicación en una dosis equivalente al 10%

de alperujo. Es destacable que los incrementos más bajos en la adsorción de MCPA, tras recibir alperujo fresco, se registraron en el suelo S3, lo que puede ser un reflejo de su elevado valor de pH (8.15) frente a los ofrecidos por S1 (6.81), S2 (5.70) y S4 (7.80).

Comparando el efecto del alperujo fresco con el que ejerce la adición de orujo también fresco, se puede observar que mientras que en los suelos S1 S2 y S3 no existen grandes diferencias en los valores de k_d , en el suelo S4 se constata un mayor incremento de k_d cuando se aplica orujo en lugar de alperujo fresco (Tabla 5.2.1.). Así, cuando se aplica un 5% de orujo los valores de k_d incrementaron 1.2, 1.2, 1.2 y 3.5 veces en los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente. Este hecho no puede relacionarse con el incremento producido en los niveles de carbono orgánico, muy similares en las incorporaciones de ambas enmiendas (Tabla 5.1.1.). Por el contrario, la mayor acidificación provocada por la adición de orujo (pH=5.30) que por la de alperujo fresco (pH=5.70) podría explicar el mayor incremento registrado en el suelo S4 cuando recibe orujo, suelo en el que la relación inversa entre el pH y k_d además se ajustaba a una ecuación exponencial, a diferencia de los suelos S1 y S2.

En el suelo S3, a pesar de también ofrecer un ajuste exponencial entre los valores de pH y k_d , la diferencia entre los valores de pH de los suelos enmendados con alperujo y orujo no es tan pronunciada como en el suelo S4, debido a que se trata del suelo más alcalino. Este hecho se traduce en que el suelo S3 enmendado con alperujo fresco y orujo los valores de k_d sean muy similares.

A pesar del mayor contenido de carbono orgánico incorporado en los suelos que reciben alperujo fresco, la adsorción de MCPA en los suelos enmendados con alperujo compostado es mayor que las observadas cuando se aplica la enmienda no compostada (Tabla 5.2.1.). Así, cuando se aplica un 5% de alperujo compostado, los valores de k_d para el herbicida MCPA incrementaron 3.1, 2.5, 3.2 y 2.9 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4, respectivamente.

Los valores de k_{dCO} obtenidos en los suelos que incorporan alperujo fresco fueron menores que los correspondientes a los de los suelos que incorporan la enmienda compostada (Tabla 5.2.1.). Este hecho sugiere que el COT puede no ser el factor más importante en la adsorción de MCPA en los suelos enmendados con residuos de almazaras. Por el contrario, nuestros resultados parecen indicar que el grado de humificación del material utilizado como enmienda orgánica es el factor más importante que condiciona la adsorción de este herbicida. Así, los valores de k_d registrados en los suelos que incorporan alperujo fresco y compostado correlacionaron de forma positiva y significativamente ($p < 0.01$) con AH ($r = 0.719$) pero no significativamente ($p > 0.05$) con COT ($r = 0.496$), confirmando que la mayor parte de la adsorción depende de la materia orgánica transformada en sustancias húmicas. Este hecho es consistente con Haberhaver et al. (2001) quienes concluyeron que el incremento del contenido de carbono orgánico de un suelo no necesariamente implica un incremento de la capacidad para adsorber MCPA. Igualmente, aunque para el herbicida terbutilazina, López-Piñeiro et al. (2011b) encontraron que las sustancias húmicas de los residuos de almazaras tienen una mayor afinidad por el herbicida terbutilazina que por la materia orgánica total.

En las Figuras 5.2.3. y 5.2.4. se representan las isotermas de adsorción-desorción de MCPA. Los coeficientes de histeresis (H) correspondientes a la concentración de 50 μM y obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción se encuentran recogidos en la Tabla 5.2.1. Aunque también fueron realizadas las desorciones para las concentraciones de 5 y 20 μM , se ha seleccionado la de 50 μM debido a que por debajo de esta concentración la desorción no se produce en la magnitud necesaria para poder observar diferencias significativas, al existir muchos centros o lugares de adsorción disponibles para las moléculas del herbicida.

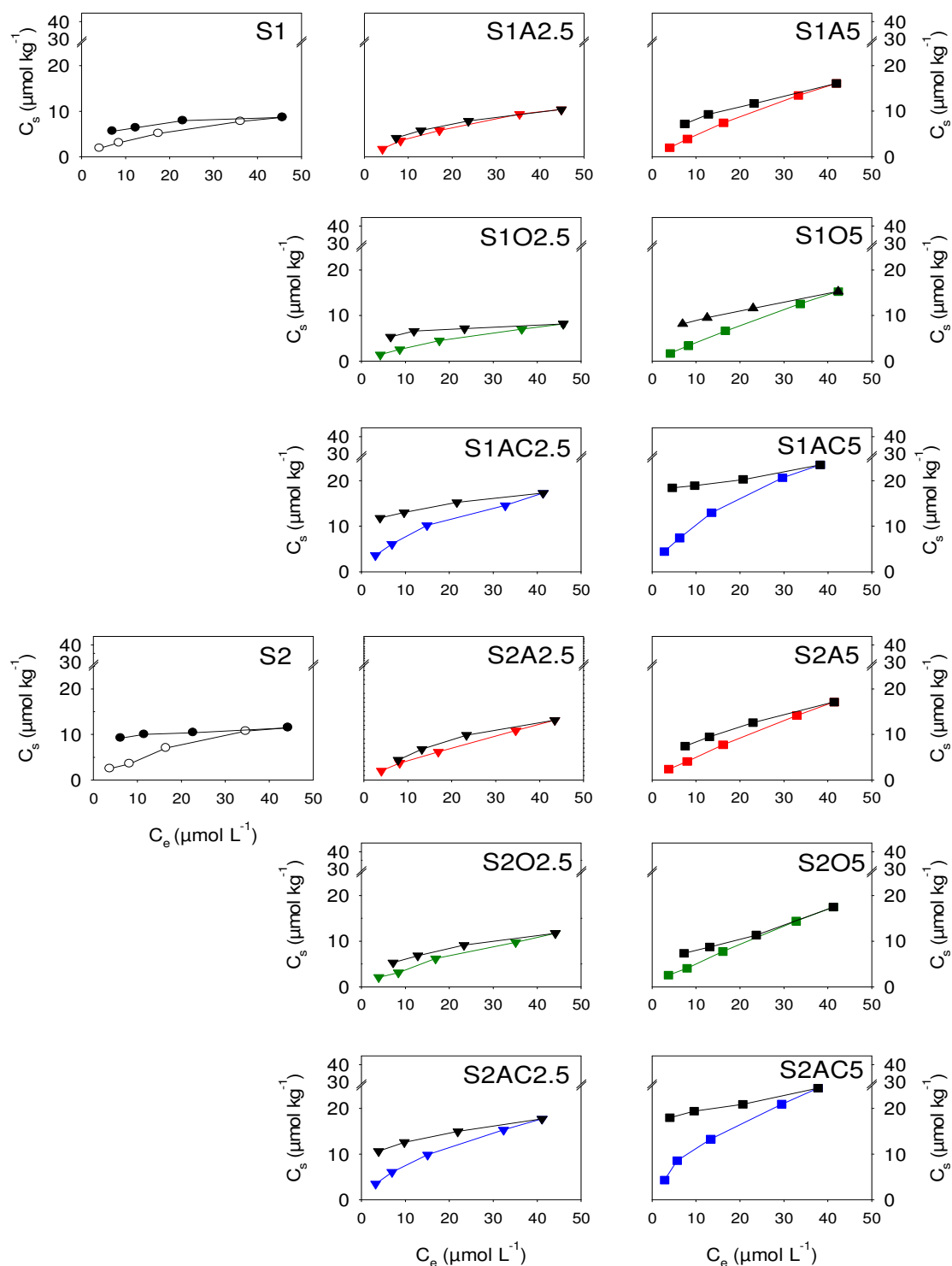


Figura 5.2.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de MCPA en los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

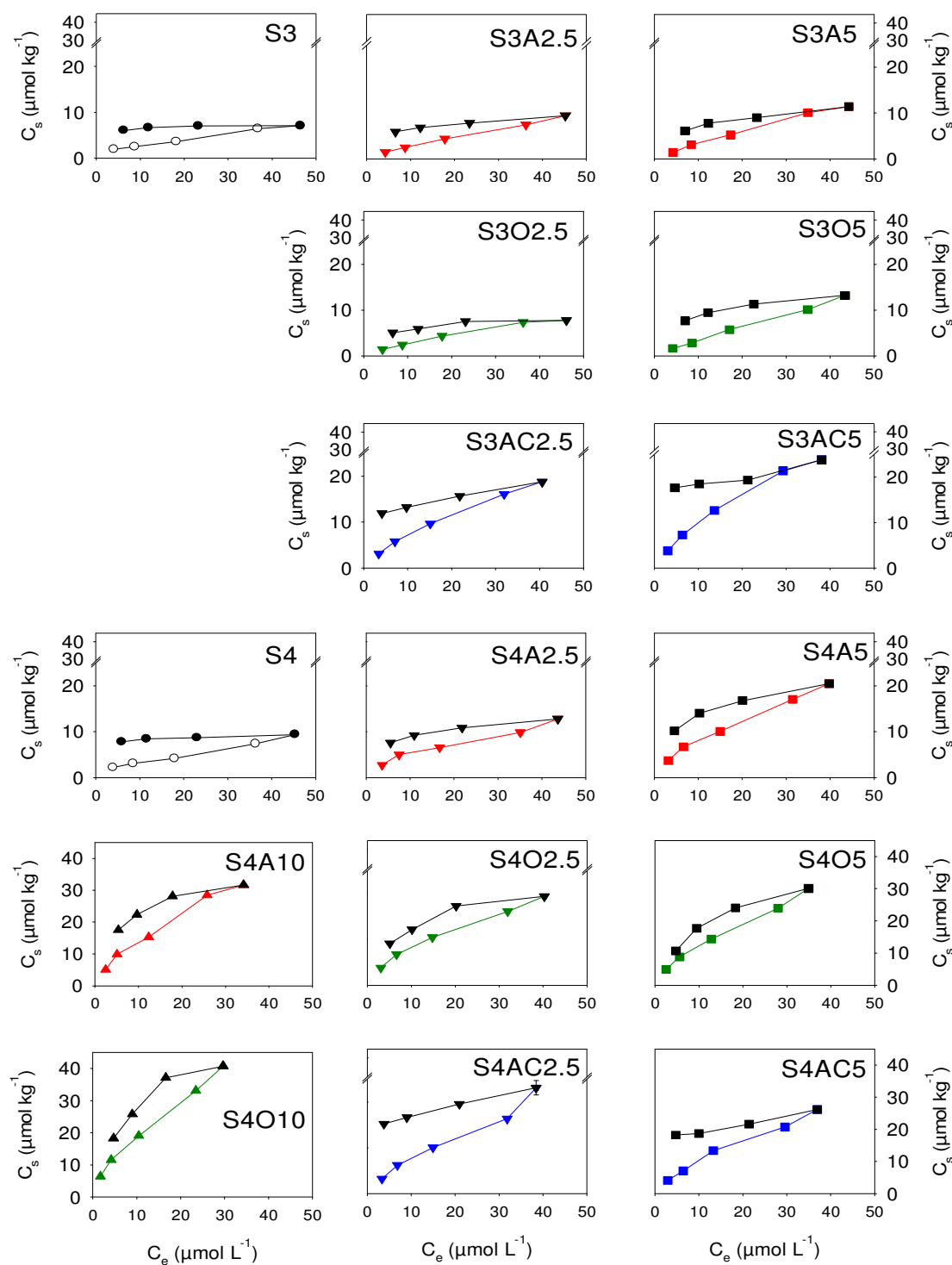


Figura 5.2.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de MCPA en los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

Los coeficientes de histéresis observados fueron significativamente ($p < 0.05$) más bajos en los suelos enmendados con los residuos de almazaras (alperujo y orujo) frescos que en los que incorporan alperujo compostado. Esto indica que, independientemente del tipo de suelo seleccionado, la materia orgánica transformada de los residuos de almazaras aporta más sitios activos para la adsorción que las enmiendas frescas y, por tanto, el MCPA adsorbido podría ser fácilmente desorbido en los suelos enmendados si el material orgánico aportado no se encuentra compostado. En la bibliografía esta situación se atribuye al alto contenido en COS que poseen las enmiendas frescas y que ha sido estudiado para diferentes materias activas como simazina, diurón y terbutilazina (Albarrán et al., 2004; Cox et al., 2007; López-Piñeiro et al., 2012).

5.2.1.2. Estudios de disipación

En las Figuras 5.2.5. y 5.2.6. están representadas las curvas de disipación (A) del herbicida MCPA junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B) en los diferentes tratamientos seleccionados. En los suelos S1 y S2 (Figura 5.2.5.A) hay que hacer distinción entre los diferentes tratamientos estudiados. Así, la degradación del herbicida en los suelos originales ocurre de una forma uniforme a lo largo del tiempo, al igual que ocurre con los suelos enmendados con alperujo compostado, pero con una mayor velocidad de degradación para los suelos que reciben este tipo de enmienda, debido a la fuente de nutrientes que supone la enmienda compostada para los microorganismos edáficos (López-Piñeiro et al., 2011b). Sin embargo, en los suelos enmendados con alperujo u orujo en fresco, las curvas de disipación ocurren en tres etapas claramente diferenciadas.

Una primera etapa, donde la degradación del herbicida ocurre de una forma rápida, probablemente debido a una alta concentración de MCPA presente en el

suelo, así como a una liberación de las moléculas de herbicida débilmente adsorbidas por los coloides del suelo. Una segunda etapa, en la que los microorganismos presentes en el suelo podrían estar utilizando como fuente de carbono la enmienda orgánica aplicada en lugar del herbicida, esta fase se produce entre los 10 y 30 días para ambos suelos. En esta segunda etapa es donde los valores de AD son mayores, (Figura 5.2.5.B) lo que justificaría la hipótesis de la adaptación de los microorganismos a reemplazar la fuente de carbono del herbicida por la de la enmienda. Por último, una tercera fase, en la que los microorganismos continúan con la degradación del herbicida MCPA pero, en este caso, con una menor velocidad debido, probablemente, al bajo nivel de MCPA presente como sustrato, así como por la dificultad de degradar moléculas de MCPA fuertemente adsorbida por el suelo. Es en esta tercera etapa cuando los valores de AD son más estables (Figura 5.2.5.B).

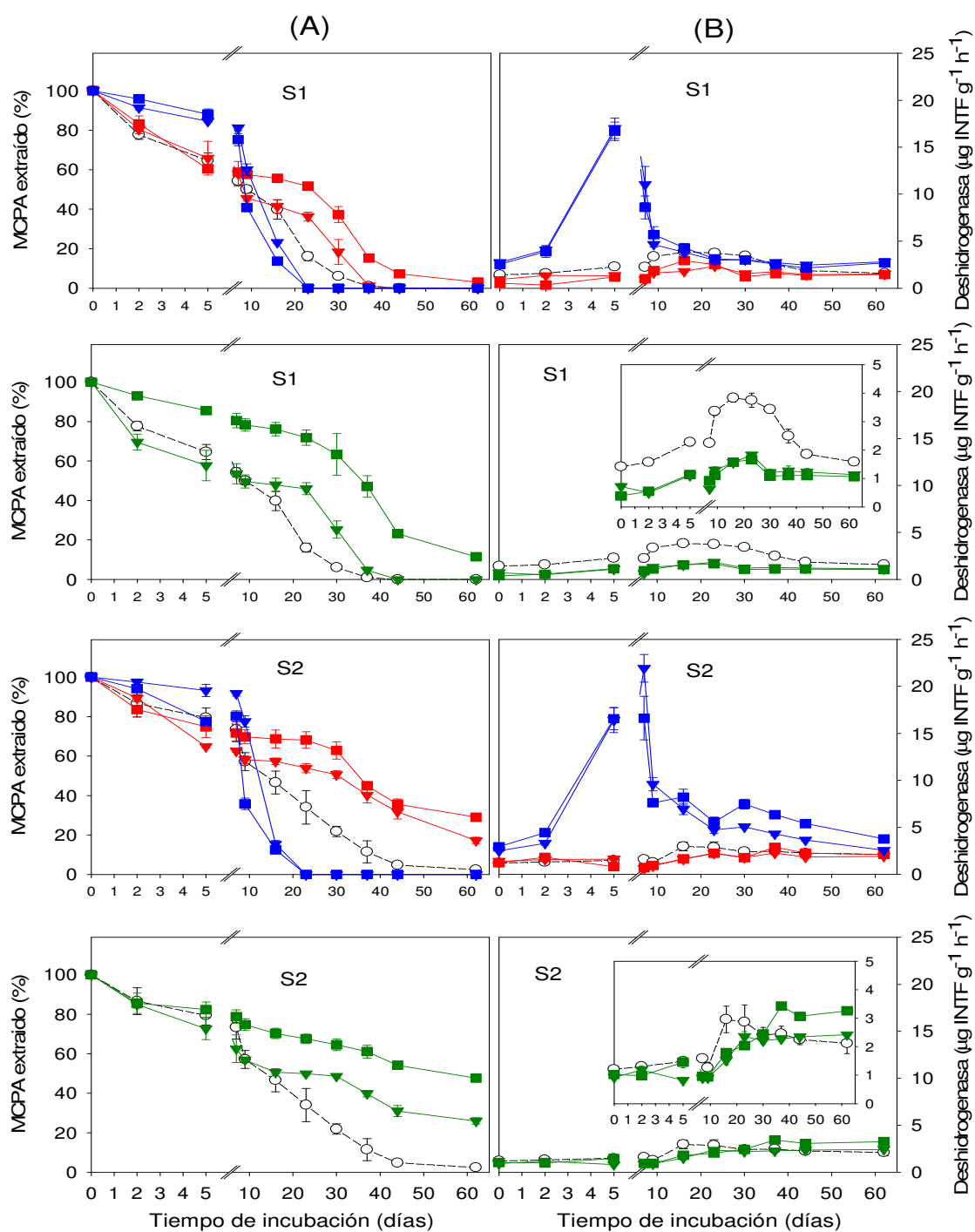


Figura 5.2.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

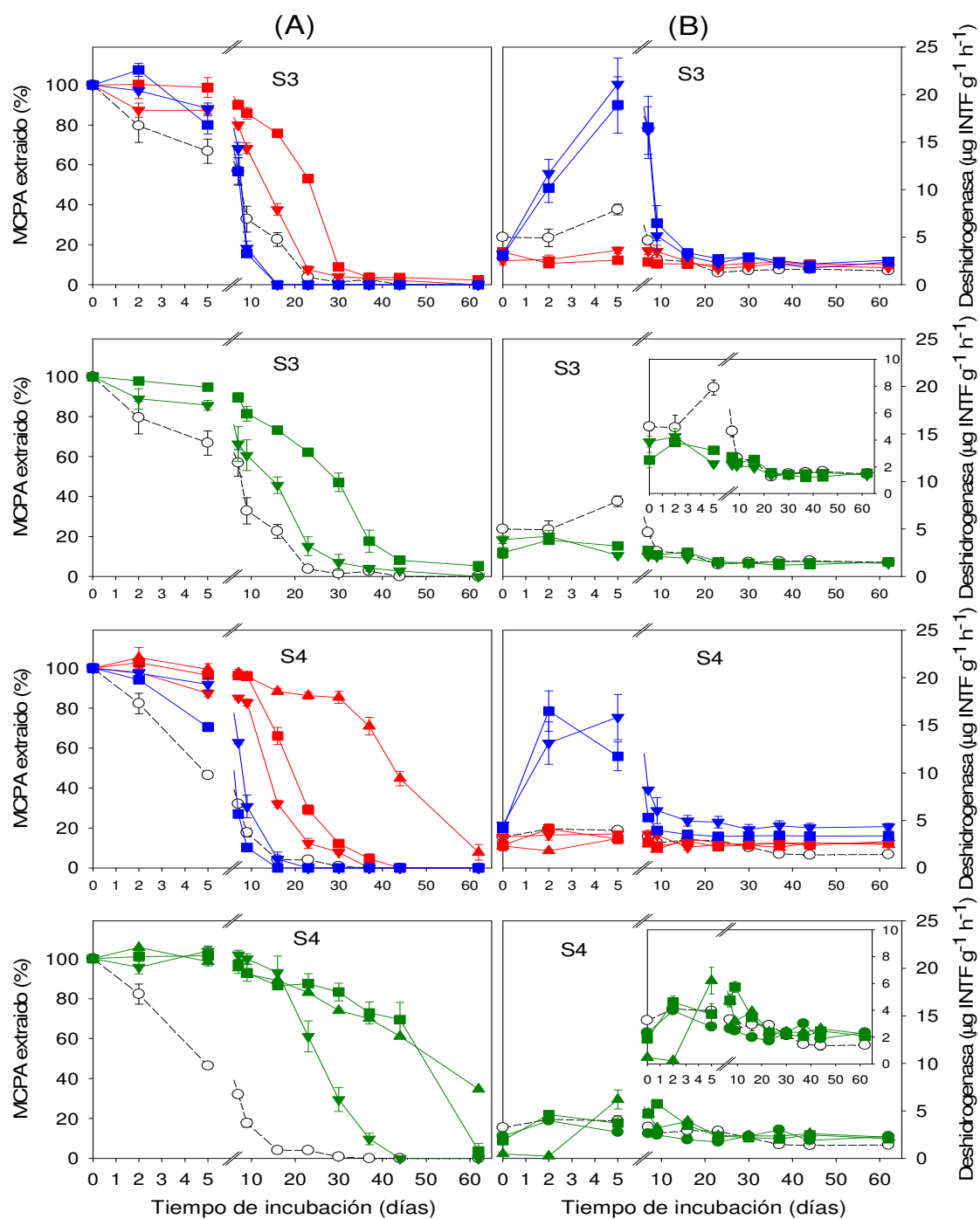


Figura 5.2.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

En los suelos S3 y S4 (Figura 5.2.6.A) las curvas de disipación ocurrieron en una única etapa para todos los tratamientos, con la excepción de S4A10, S4O5 y S4O10, etapa que se corresponde con una rápida velocidad de degradación, aun así esta velocidad fue superior en los tratamientos que reciben alperujo compostado. De forma que transcurridos los 10 primeros días del experimento, el porcentaje de herbicida extraído fue inferior al 20% independientemente de la dosis aplicada y suelo seleccionado. Por el contrario, los suelos originales y, especialmente, los que reciben las enmiendas frescas presentan valores superiores de herbicida extraído (Figura 5.2.6.A). Sin embargo, la situación descrita no es válida para los tratamientos S4A10, S4O5 y S4O10, en los cuales, en la fase inicial del experimento, la degradación que sufre el herbicida es muy lenta, de forma que es necesario que transcurran alrededor de 30 días para que la concentración del herbicida disminuya del 100% al 80%. Esta circunstancia puede ser explicada por la mayor adsorción que el herbicida MCPA presenta en estos tratamientos (Tabla 5.2.1.), y por el efecto tóxico que ejerció la aplicación de las enmiendas frescas, indicado por el descenso de la AD.

En la Tabla 5.2.2. están recogidos los valores de $t_{1/2}$ para los diferentes suelos estudiados junto con el factor de ajuste a la cinética de primer orden ($R^2 \geq 0.805$) y los valores de AD iniciales (suelo sin herbicida) y para la primera toma de disipación (transcurridos 2 horas desde la aplicación del herbicida).

Tabla 5.2.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
S1	6.24ab	0.919	0.968c	1.41b
S1A2.5	7.41b	0.836	1.02c	0.973ab
S1A5	13.5d	0.886	0.490b	0.510a
S1O2.5	11.3c	0.864	0.214a	0.717a
S1O5	20.4e	0.805	0.131a	0.387a
S1AC2.5	6.98b	0.827	1.14d	2.73c
S1AC5	4.84a	0.853	1.37e	2.52c
S2	10.1b	0.950	0.747c	1.20bc
S2A2.5	27.3c	0.855	0.395b	1.38c
S2A5	35.0d	0.889	0.168a	1.24bc
S2O2.5	31.6cd	0.892	0.203a	0.928a
S2O5	60.1e	0.898	0.093a	1.02ab
S2AC2.5	5.68a	0.825	1.22d	2.52d
S2AC5	4.63a	0.847	1.46d	2.93e
S3	5.71b	0.909	1.32b	4.99b
S3A2.5	6.93bc	0.967	1.64cd	2.53a
S3A5	10.3d	0.895	1.68d	3.45a
S3O2.5	7.85c	0.837	1.36b	3.86ab
S3O5	13.9e	0.929	0.692a	2.49a
S3AC2.5	2.15a	0.814	1.29b	3.21a
S3AC5	2.08a	0.914	1.58c	3.05a
S4	4.16ab	0.921	1.37cd	3.24bc
S4A2.5	7.44bc	0.955	1.54e	3.23bc
S4A5	9.90c	0.902	1.56e	2.38b
S4A10	23.3d	0.809	1.42d	2.31b
S4O2.5	11.5c	0.832	1.31c	2.33b
S4O5	29.0e	0.840	1.11b	1.88b
S4O10	43.2f	0.947	0.541a	0.483a
S4AC2.5	3.01a	0.815	1.55e	4.51c
S4AC5	2.05a	0.915	1.71f	4.16c

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Para los suelos originales la $t_{1/2}$ registrada osciló entre 4.2 y 10.1 días. Estos valores son similares a los encontrados en otros trabajos como por ejemplo los de Crespin et al. (2001) y Hiller et al. (2010) quienes obtuvieron valores correspondidos entre 4 y 11.7 días en diferentes tipos de suelo. La disipación más baja en los suelos originales se detectó en el S2. Este hecho puede ser atribuido a su bajo contenido en COT y su menor valor de pH (Tabla 5.1.1.). Similares observaciones han sido descritas por Hiller et al. (2010) quienes también encontraron que la disipación del herbicida disminuyó a valores bajos de COT y pH, los cuales pueden ser menos favorables para la actividad microbiana y, en consecuencia, para la degradación del herbicida (Kah et al., 2007). Este hecho es también consistente con los valores de la AD registrada, las cuales pueden ser consideradas como indicadores del crecimiento y actividad microbiana. Así, la AD más baja fue detectada en el suelo S2 (Tabla 5.2.2.). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Paszko (2009) que obtuvo correlaciones positivas entre la degradación del MCPA y la AD del suelo, en diferentes suelos agrícolas. Además, el suelo S2 es el que presentó la mayor capacidad de adsorción para MCPA (Tabla 5.2.1.), por lo que en este suelo las moléculas del herbicida estarán menos disponibles para ser degradadas por los microorganismos.

La aplicación de las enmiendas tuvo un efecto significativo de $t_{1/2}$ del MCPA (Tabla 5.2.2.; Figuras 5.2.5.A y 5.2.6.A). Independientemente del tipo de suelo considerado, la adición de alperujo compostado disminuyó considerablemente la $t_{1/2}$ del herbicida MCPA (Tabla 5.2.2.). Así, en los suelos que incorporan un 5% de alperujo compostado $t_{1/2}$ disminuyó de 6.24 a 4.84 días en S1. Los correspondientes descensos en el suelo S2 fueron de 10.1 a 4.63 días, en el suelo S3 de 5.71 a 2.08 días y en el suelo S4 de 4.16 a 2.05 días. La AD ha sido monitorizada en los diferentes tiempos de incubación como un indicador de la actividad total microbiana y, así, poder determinar los posibles efectos de las enmiendas a nivel microbiológico (Figuras 5.2.5.B y 5.2.6.B). Se puede observar que las curvas de la AD frente al tiempo en los

suelos enmendados con alperujo compostado se encuentran por encima de las correspondientes para los suelos originales, al menos durante los 10 primeros días de incubación (Figuras 5.2.5.B y 5.2.6.B). De hecho, la enmienda con alperujo compostado condujo a un incremento significativo en la AD en todos los suelos durante el periodo experimental, incluso cuando se aplicó la máxima cantidad de enmienda compostada. Considerando valores medios de todos los tiempos de incubación, la AD fue aproximadamente 2.2, 4.1, 2.4 y 2.0 veces superior en S1AC5, S2AC5, S3AC5 y S4AC5 que en los correspondientes suelos originales S1, S2, S3 y S4, respectivamente. Este efecto puede ser atribuido a la mayor biomasa microbiana derivada de la adición de sustratos orgánicos asimilables tales como el COS, considerada como una de las fuentes de energía más rápidamente asimilables por los microorganismos del suelo. La mayor actividad microbiana registrada en los suelos enmendados con alperujo compostado puede explicar adecuadamente el incremento de la degradación de MCPA y la menor persistencia observada en estos suelos. Estos resultados concuerdan con estudios previos que han mostrado que la aplicación de enmiendas orgánicas puede promover la degradación de pesticidas en suelos mediante la estimulación de la actividad microbiana (Fernández-Bayo et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2013).

Contrariamente a lo sucedido en los suelos que reciben alperujo compostado, la $t_{1/2}$ de MCPA fue significativamente ($p<0.05$) mayor en los suelos que incorporan alperujo fresco y, especialmente, en los enmendados con orujo (Tabla 5.2.2.). Así, la adición de alperujo a una dosis equivalente al 5% incrementó significativamente la $t_{1/2}$ del herbicida desde 6.24 días en el suelo original S1 hasta 13.5 días, desde 10.1 hasta 35 días en el suelo S2, desde 5.71 a 10.3 en el suelo S3 y desde 4.16 a 9.90 días en el suelo S4 (Tabla 5.2.2). Hay que resaltar que, en promedio, los valores de AD registrados en los suelos enmendados con alperujo fresco fueron significativamente inferiores a los correspondientes en los suelos enmendados con alperujo compostado

(Tabla 5.2.2.; Figuras 5.2.5.B y 5.2.6.B), a pesar de la mayor cantidad de COS incorporado con la enmienda fresca (Tabla 5.1.1.). Estos resultados concuerdan con lo encontrado por diversos autores que han descrito que el alperujo no compostado puede ejercer un efecto depresivo en la actividad microbiana. Así, Sampedro et al. (2009) concluyeron que compuestos como polifenoles, presentes en elevadas concentraciones en el alperujo fresco, son responsables de la acción tóxica de este residuo. Por lo tanto, la mayor persistencia del MCPA en los suelos enmendados con alperujo fresco podría ser atribuido al efecto inhibitorio que la enmienda ejerce sobre la actividad microbiana limitando, así, la degradación biológica que pudiera llevarse a cabo en estos suelos.

Como se ha indicado anteriormente, los mayores incrementos de $t_{1/2}$ fueron registrados en los suelos enmendados con orujo fresco. Así, cuando se aplicó una dosis equivalente al 5% de esta enmienda la $t_{1/2}$ de MCPA incrementó desde 6.24 días en el suelo original S1 a 20.4 días en S1O5; desde 10.1 en S2 a 60.1 S2O5; de 5.71 en S3 a 13.9 en S3O5; de 4.16 en S4 a 29.0 días en S4O5. De manera similar a lo ocurrido con alperujo fresco, la adición de orujo también provocó una disminución de la AD (Tabla 5.2.2.). Así, se constata que la AD registrada en los suelos que incorporan orujo es incluso inferior a la correspondiente en los suelos que fueron enmendados con alperujo fresco (Tabla 5.2.2.). Estos resultados confirman el efecto inhibitorio que sobre la población microbiana ejercen los polifenoles, presentes en una concentración más elevada en el orujo que en el alperujo fresco (Tablas 4.1.1. y 4.1.2.).

Además, independientemente del tipo de suelo, el orden de disipación de MCPA refleja una relación directa con el pH edáfico (Tablas 5.2.2. y 5.1.1.). Así, se observa que la $t_{1/2}$ de este herbicida se correlaciona negativamente ($p < 0.05$) con el pH edáfico ($r = -0.769$), resultado que concuerda con el hecho de que los valores de pH más elevados y próximos a la neutralidad favorecen el crecimiento microbiano y, en consecuencia, la degradación biótica del herbicida. Así, también se puede explicar la

mayor $t_{1/2}$ en los suelos que incorporan alperujo fresco y, especialmente orujo, coincidiendo con aquellos que presentan valores más bajos de pH.

Es importante destacar que, una vez aplicado el herbicida a los suelos, la actividad microbiana incrementó, como demuestran los mayores valores de deshidrogenasa obtenidos en los suelos con el herbicida, situación que se produce en todos los tratamientos, excepto S1A2.5 y S4O10, indistintamente de la dosis y del tipo de enmienda (Tabla 5.2.2.). Estos resultados sugieren que la aplicación del herbicida MCPA en la dosis de 1.5 kg ha^{-1} no resultó tóxica para los microorganismos de los suelos seleccionados. Contrariamente, Tejada et al. (2010) observaron que la aplicación de MCPA produjo un descenso de AD una vez finalizado el experimento de disipación (transcurridos 60 días). Sin embargo, el largo periodo de tiempo transcurrido hasta la determinación de la AD en el trabajo de estos autores, impide explicar que el descenso observado por los mismos pueda exclusivamente obedecer a la presencia de MCPA. Esta situación no ocurre en nuestro estudio ya que la AD fue determinada antes de aplicar el herbicida e inmediatamente después (transcurridas 2 horas) de su aplicación, eliminando así otras posibles causas como pueda ser la disminución con el tiempo de la fuente de carbono disponible para los microorganismos.

5.2.1.3. Estudios de lixiviación

Con los datos obtenidos en este ensayo se han elaborado las curvas de elución relativas (Figuras 5.2.7.A y 5.2.8.A) y acumuladas (Figuras 5.2.7.B y 5.2.8.B), las cuales dependen de las propiedades físico-químicas del compuesto y las propiedades del suelo (Beck et al., 1993). Dado que este estudio ha sido realizado en columnas empaquetadas manualmente, el movimiento del herbicida estará controlado

fundamentalmente por las propiedades del mismo y las propiedades físico-químicas del compuesto.

En la Tabla 5.2.3. se presentan los parámetros relacionados con la lixiviación para los diferentes suelos. Los valores de poro para el inicio de la lixiviación son similares a los obtenidos por Cabrera et al. (2008b; 2011) estudiando el efecto de la aplicación de diferentes adsorbentes en la lixiviación de MCPA. De la observación de la Tabla 5.2.3. se desprende que no existe una tendencia clara en cuanto al volumen de poro inicial, el cual se refiere a la cantidad de agua que es necesario añadir a la columna para que comience a lixiviar el herbicida. Sin embargo, para herbicidas como diurón y terbutilazina ha sido previamente descrito cierto retraso en el inicio de la lixiviación también usando residuos procedentes de la industria oleícola, probablemente, debido a la mayor capacidad de adsorción que presentan estos herbicidas en comparación con MCPA (Cabrera et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2012). Con respecto a los suelos originales, el inicio de la lixiviación se retrasa con enmiendas frescas, especialmente con las dosis más elevadas. Sin embargo, en los suelos enmendados con alperujo compostado la lixiviación del herbicida se adelanta con respecto a lo producido en los suelos originales (Tabla 5.2.3.; Figuras 5.2.7.A y 5.2.8.A). De acuerdo con Cañero et al. (2012) este fenómeno puede ser debido a los cambios producidos en la porosidad del suelo tras la aplicación de las enmiendas frescas. Así, al igual que ocurría en nuestros suelos (Figura 5.1.1.), estos autores encontraron que tras la aplicación al suelo de alperujo y orujo no compostado la macroporosidad (10-100 μm) del suelo disminuía significativamente, probablemente, debido al alto contenido en COS y la elevada cantidad de sales, hecho en nuestro estudio reflejado en los elevados valores de CE (Tabla 5.1.1.).

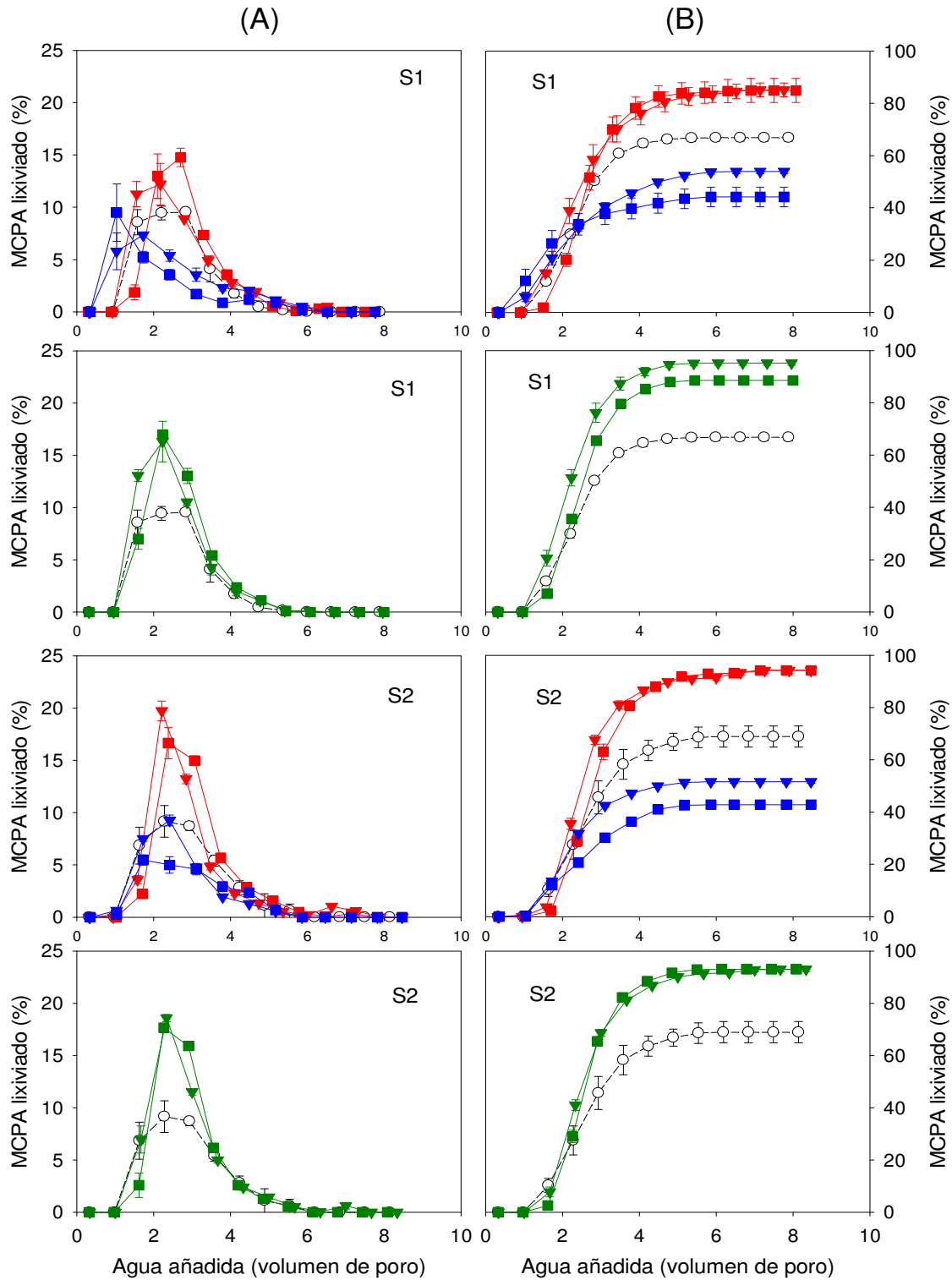


Figura 5.2.7. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA en los tratamientos de los suelos S1 y S2.

Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

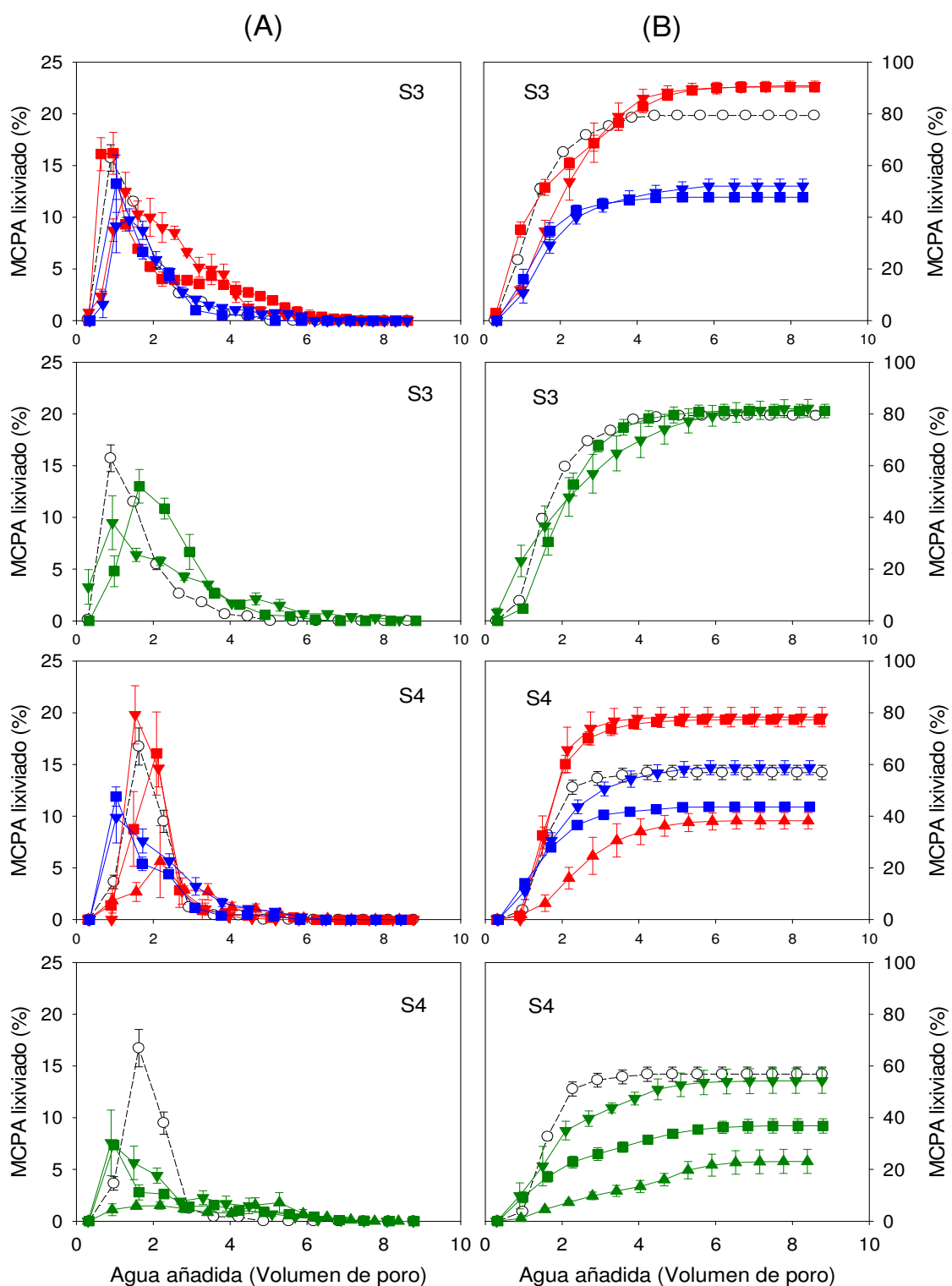


Figura 5.2.8. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA en los tratamientos de los suelos S3 y S4.

Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo

original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—),

O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.2.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de MCPA.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S1	1.26b	3.19a	66.9b	3.83a	29.3
S1A2.5	1.24b	4.06b	85.2c	4.34bc	10.5
S1A5	1.50c	5.01b	84.9c	6.54bc	8.56
S1O2.5	1.27b	4.89b	95.3c	3.66a	1.04
S1O5	1.60c	5.20b	88.6c	4.19bc	7.21
S1AC2.5	0.69a	2.49a	53.9a	7.51d	38.6
S1AC5	0.69a	3.28a	44.2a	12.0e	43.8
S2	1.30b	2.95b	68.9c	0.46a	30.6
S2A2.5	1.26b	5.81c	94.2d	3.13bc	2.67
S2A5	1.70c	5.61c	94.3d	4.54c	1.16
S2O2.5	1.33b	5.49c	93.0d	1.20ab	5.80
S2O5	1.62c	5.93c	93.0d	3.02bc	3.98
S2AC2.5	1.03a	2.72ab	51.7b	2.03ab	46.3
S2AC5	1.03a	2.08a	42.9a	10.0d	47.1
S3	0.59b	4.65a	79.4b	7.47a	13.1
S3A2.5	0.32a	3.86a	90.9c	8.65a	0.45
S3A5	0.32a	4.95a	90.3c	8.40a	1.30
S3O2.5	0.32a	3.19a	82.3b	11.1ab	6.60
S3O5	0.98c	4.84a	81.2b	12.9b	5.90
S3AC2.5	0.69b	3.65a	52.0a	17.7c	30.3
S3AC5	0.69b	4.43a	47.7a	31.3d	21.0
S4	0.97b	5.01c	56.9c	6.67a	36.4
S4A2.5	1.21c	5.95d	78.3d	19.9d	1.80
S4A5	0.89b	6.69d	77.3d	12.9bc	9.80
S4A10	0.93b	2.06b	38.2b	30.5e	31.32
S4O2.5	0.60a	3.71b	54.3c	16.4cd	29.3
S4O5	0.88b	2.26b	36.8b	3.37a	59.8
S4O10	0.93b	0.61a	23.1a	8.02ab	68.9
S4AC2.5	0.69a	4.14bc	58.7c	20.4d	20.9
S4AC5	0.69a	3.49b	43.6b	20.3d	36.1

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Con respecto a los suelos originales y los que incorporan enmiendas frescas, en todos los suelos el inicio de la lixiviación se adelanta cuando se aplica alperujo compostado. Este hecho concuerda con lo descrito por Cañero et al. (2012) quienes observaron un incremento de la macroporosidad en suelos con residuos de almazaras que han experimentado un compostaje natural en condiciones de campo, circunstancia que concuerdan con los valores de porosidad presentados en la Figura 5.1.2., explicando así el adelanto del inicio de la lixiviación en estos tratamientos.

La máxima concentración de herbicida lixiviado para un día en concreto se produce en los suelos enmendados con alperujo y orujo frescos, excepto en el S4A10 y los enmendados con orujo para el suelo S4, tratamientos que presentaron las capacidades de adsorción más elevadas. Sin embargo, en los suelos enmendados con alperujo compostado dicha concentración disminuye (Tabla 5.2.3.). Algunos autores encuentran la explicación a este fenómeno en el alto contenido en COS de las enmiendas frescas, de forma que las moléculas del herbicida se podrían haber asociado a estas forma orgánicas facilitándose, así, la lixiviación del mismo (Cabrera et al., 2008b). Por el contrario, en las enmiendas compostadas la cantidad de COS descendió considerablemente en el proceso de compostaje y, por tanto, es más difícil que se produzca la asociación del herbicida con el mismo. Además, hay que considerar que en los tratamientos enmendados con alperujo compostado se registraron las mayores capacidades de adsorción para MCPA, siendo además esta más irreversible (Tabla 5.2.1.). Resultados similares fueron descritos previamente por diversos autores también utilizando alperujo aunque con herbicidas diferentes (Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010; Cañero et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2012).

Un cálculo de balance de masas (Tabla 5.2.3.) pone de manifiesto que la cantidad de MCPA lixiviado en los suelos originales osciló entre 56.9% y 79.4% ($S_3 > S_2 = S_1 > S_4$). Estos resultados confirmaron el elevado riesgo de contaminación por

MCPA de aguas subsuperficiales, independientemente de las propiedades físico-químicas de los suelos en los que sea aplicado. La mayor cantidad de MCPA lixiviado fue obtenida en el suelo S3, coincidiendo con el que ofrece la menor capacidad de adsorción (Tabla 5.2.1.).

La aplicación de las enmiendas afectó significativamente ($p<0.05$) a la cantidad de MCPA lixiviada en las columnas. Para todos los suelos, la adición de alperujo fresco incrementó significativamente la cantidad de herbicida lixiviado, excepto en el suelo S4 cuando recibió una dosis de enmienda equivalente al 10%. De igual manera, la adición de orujo fresco aumentó la cantidad de herbicida lixiviado excepto en el suelo S4, independientemente de la dosis de enmienda recibida (Tabla 5.2.3).

En relación con los suelos originales y los que reciben enmiendas frescas, la cantidad de MCPA lixiviada en todos los suelos disminuyó significativamente ($p<0.05$) en todos los suelos que incorporaron alperujo compostado, siendo esta disminución mayor cuando la dosis de esta enmienda también fue mayor (Tabla 5.2.3). Así, en relación a los suelos originales, en los suelos que recibieron alperujo compostado al 5% S1AC5, S2AC5, S3AC5 y S4AC5, se produjo una disminución de la cantidad de herbicida lixiviado aproximadamente de 1.5, 1.6, 1.7 y 1.3 veces, respectivamente (Tabla 5.2.3.). Por el contrario, en los suelos que reciben alperujo fresco se produjo un incremento de la cantidad de herbicida lixiviado aproximadamente de 1.3, 1.4, 1.2 y 1.4 veces, para los suelos S1A5, S2A5, S3A5 y S4A5, respectivamente. De forma similar, los suelos que reciben orujo fresco también experimentaron un incremento en la cantidad de MCPA lixiviado próximo a 1.3, 1.3, 1.1, para los suelos S1O5, S2O5 y S3O5, respectivamente (Tabla 5.2.3.). Sin embargo, en el suelo S4 la adición de orujo registró una disminución de la cantidad de herbicida lixiviado de 1.5 veces; hecho que, probablemente, obedezca a la elevada capacidad de adsorción observada en este tratamiento, 3.6 veces superior a la del suelo original S4 (Tabla 5.2.1.), y confirmando la importancia que tiene el proceso de adsorción en la dinámica de los

herbicidas, como queda patente en la bibliografía científica (Cañero et al., 2012; Gámiz et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2012).

Los efectos contrarios detectados en los suelos que incorporan las enmiendas frescas en relación a los que las incorporan compostadas pueden reflejar la importancia de la naturaleza de la materia orgánica de los residuos de almazaras así como la de su transformación mediante los procesos de humificación y maduración. En particular, estos efectos pueden ser explicados por los superiores contenidos de COS de los tratamientos S1A5, S2A5, S3A5 y S4A5 (2 849, 2 975, 2 827 y 3 305 mg kg⁻¹, respectivamente) y menor índice de humificación (7.84, 7.31, 6.65 y 10.1, respectivamente), en comparación con el contenido de COS de S1AC5, S2AC5, S3AC5 y S4AC5 (986, 967, 874 y 1 093 mg kg⁻¹, respectivamente) y sus índices de humificación (11.2, 8.92, 9.82 y 11.5, respectivamente) (Tabla 5.1.1.). De forma similar, los contenidos de COS de los tratamientos que incorporan orujo fresco S1O5, S2O5, S3O5 y S4O5 (3 975, 4 434, 4 032 y 5 372 mg kg⁻¹, respectivamente) son también muy superiores que los registrados cuando se aplica alperujo compostado (Tabla 5.1.1.).

Observando las curvas de elución relativas (Figuras 5.2.7.A y 5.2.8.A), mayoritariamente se puede apreciar que la forma de dichas curvas adquieren forma de campana, existiendo una nula lixiviación de herbicida en la fase inicial del proceso, debido a que el agua adicionada a la columna hasta ese momento no fue la suficiente para provocar la lixiviación del herbicida. A medida que se continuó añadiendo agua a la columna, se produjo un incremento paulatino de la concentración de herbicida en la elución, terminando con un descenso de la misma en la fase final, una vez que todas las moléculas del herbicida disponibles para la lixiviación ya fueron arrastradas.

Las curvas de elución acumuladas (Figuras 5.2.7.B y 5.2.8.B) revelaron que el herbicida MCPA presentó una gran movilidad en todos los suelos, consecuencia de la

baja capacidad de adsorción que presentaron la mayoría de los mismos para esta materia activa (Tabla 5.2.1.).

Una vez finalizado el estudio de lixiviación, se procedió a la extracción y cuantificación del MCPA presente en el suelo a cuatro profundidades de la columna. En la Tabla 5.2.3. se presenta la cantidad total de MCPA extraído en las columnas y en la Tabla 5.2.4. se muestra la distribución del herbicida MCPA en los diferentes suelos y profundidades de dichas columnas. La aplicación de los residuos de almazaras, especialmente alperujo compostado, conllevó a un incremento en la cantidad de herbicida recuperado en todas las columnas de suelo (Tabla 5.2.3.). Estos resultados confirman los obtenidos en el estudio de adsorción, en el que se puso de manifiesto un incremento de la adsorción de MCPA asociado a los tratamientos que incorporaban residuos de almazara, especialmente compostados. Este hecho ha sido previamente descrito por Socias-Viciano et al. (1999), al estudiar el efecto en la adsorción y lixiviación del MCPA, en un suelo enmendado con turba. Los datos experimentales recogidos en la Tabla 5.2.4. muestran que, de forma general, el herbicida se distribuye de forma uniforme en las profundidades de la columna, no observándose una clara diferencia en el comportamiento en función de los tratamientos seleccionados. Como describe Cabrera et al. (2011), probablemente, la razón se encuentre en el contenido en COS, de forma que la presencia de dicha fracción orgánica facilita el movimiento del herbicida por el interior de la columna.

Tabla 5.2.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución.

	(0-5)cm	(5-10)cm	(10-15)cm	(15-20)cm
S1	0.976	1.54	0.423	0.890
S1A2.5	0.285	2.33	0.540	1.19
S1A5	0.680	0.825	1.22	3.82
S1O2.5	0.171	0.184	1.57	1.73
S1O5	2.12	0.973	0.110	0.987
S1AC2.5	0.925	3.95	1.35	1.29
S1AC5	1.78	3.46	1.99	4.72
S2	0.161	0.138	0.028	0.135
S2A2.5	1.00	0.729	1.14	0.265
S2A5	0.408	1.51	1.31	1.31
S2O2.5	0.679	0.405	0.070	0.046
S2O5	1.23	0.951	0.522	0.333
S2AC2.5	1.15	0.00	0.47	0.41
S2AC5	2.65	3.94	3.31	0.11
S3	1.41	1.92	2.14	2.00
S3A2.5	2.49	2.85	2.11	1.20
S3A5	2.65	1.35	2.12	2.27
S3O2.5	3.90	3.45	1.84	1.95
S3O5	3.37	2.86	3.20	3.43
S3AC2.5	2.04	1.96	3.69	9.99
S3AC5	0.00	7.69	11.1	12.5
S4	1.57	1.52	1.54	2.04
S4A2.5	0.00	4.14	5.77	10.0
S4A5	2.93	2.10	4.58	3.25
S4A10	3.24	1.29	10.8	15.1
S4O2.5	1.85	3.69	4.09	6.73
S4O5	0.00	0.302	1.28	1.78
S4O10	0.00	0.00	1.62	6.40
S4AC2.5	0.56	3.14	8.81	7.87
S4AC5	0.00	2.24	13.7	4.31

5.2.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo

Con el objetivo de determinar la influencia que sobre el comportamiento del MCPA ejerce la transformación natural de la materia orgánica de alperujo y orujo frescos en condiciones de campo, se ha realizado unos ensayos en los que se ha aplicado durante nueve años consecutivos ambas enmiendas en parcelas experimentales como se ha descrito en la sección 4.3.2. del capítulo de Materiales y Métodos.

5.2.2.1. Estudios de adsorción-desorción

La Figura 5.2.9. muestra las isothermas de adsorción de MCPA en los suelos seleccionados para este estudio. Estas isothermas son de tipo L ($n_f < 1$) según la clasificación de Giles et al. (1960) al igual que ocurría tras la aplicación de estas enmiendas a nivel de laboratorio. Los valores experimentales se ajustaron a la ecuación de Freundlich, a partir de la cual se calcularon los parámetros de adsorción, los cuales están recogidos en la Tabla 5.2.5. junto con el factor de ajuste R^2 a la mencionada ecuación, obteniéndose unos valores de $R^2 \geq 0.968$.

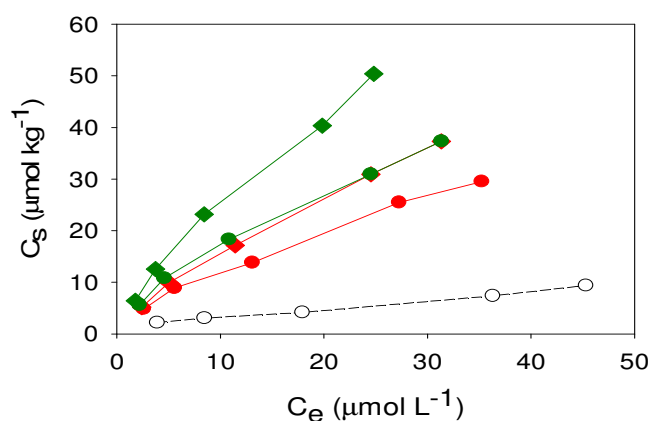


Figura 5.2.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

Tabla 5.2.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de MCPA.

	n_f	$K_{d10\mu\text{M}}$	$K_{d10\mu\text{M CO}}$	R^2	H 50
S4	0.583a	0.347a	35.2a	0.968	5.61a
S4AA5	0.684b	1.24b	70.7c	0.992	29.6d
S4AA10	0.755c	1.58c	57.1b	0.998	26.0c
S4OA5	0.691bc	1.71d	83.7d	0.995	25.6c
S4OA10	0.760c	2.52e	73.5c	0.991	18.3b

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Al igual que sucedió tras la aplicación de las enmiendas en el laboratorio, el valor de n_f incrementó de forma proporcional con la dosis tras la aplicación continuada en campo de alperujo y orujo. Esta misma tendencia se observó en el coeficiente k_d . Estos resultados, nuevamente, ponen de manifiesto la importancia de la materia orgánica en la adsorción del MCPA. Un estudio realizado por Hiller et al. (2009) demostró la eficacia del uso de cenizas de trigo en la adsorción del herbicida

MCPA, debido al incremento en materia orgánica tras la aplicación de dicho material y a su elevada superficie específica $10.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Yang y Sheng, 2003). En nuestro experimento los valores de k_d presentaron una correlación ($p < 0.01$) positiva con COT ($r = 0.939$), confirmando el papel relevante que la materia orgánica desempeña en la retención del MCPA en los suelos estudiados.

La adsorción de MCPA en el suelo S4, en el que las enmiendas han experimentado un envejecimiento y transformación en condiciones de campo (Tabla 5.2.5.), es mayor que la registrada en el mismo suelo cuando recibieron ambas enmiendas frescas y alperujo compostado a nivel de laboratorio (Tabla 5.2.1.), a pesar del menor contenido en COT que presentaron los primeros. La explicación a este hecho coincide con lo ya anticipado, en relación a que el grado de humificación de la materia orgánica de los enmendantes ejerció una influencia mayor en la adsorción del MCPA que la materia orgánica total. Además, el COS, presente en concentraciones superiores en las enmiendas frescas, podría haber competido con las moléculas del herbicida por los lugares de adsorción (Cabrera et al., 2011) siendo, por tanto, mayor la adsorción del herbicida en aquellos tratamientos que presentaron un menor contenido en esta fracción orgánica, es decir en los suelos enmendados en campo (Tabla 5.2.5.).

En la Figura 5.2.10. se representan las isothermas de adsorción-desorción en los suelos seleccionados para este estudio. Los coeficientes de histéresis (H) obtenidos a partir de estas isothermas fueron significativamente ($p < 0.05$) más elevados en los tratamientos en el que las enmiendas han experimentado un compostaje natural en condiciones de campo que en aquellos que incorporaron las enmiendas frescas o compostadas en laboratorio (Tabla 5.2.1.). Estos resultados indican que el MCPA adsorbido podría ser fácilmente desorbido en los suelos enmendados con residuos de almazaras si estas enmiendas no están “envejecidas” o compostadas. Resultados

similares han sido descritos por López-Piñeiro et al. (2010; 2012) para herbicidas como diurón y terbutilazina.

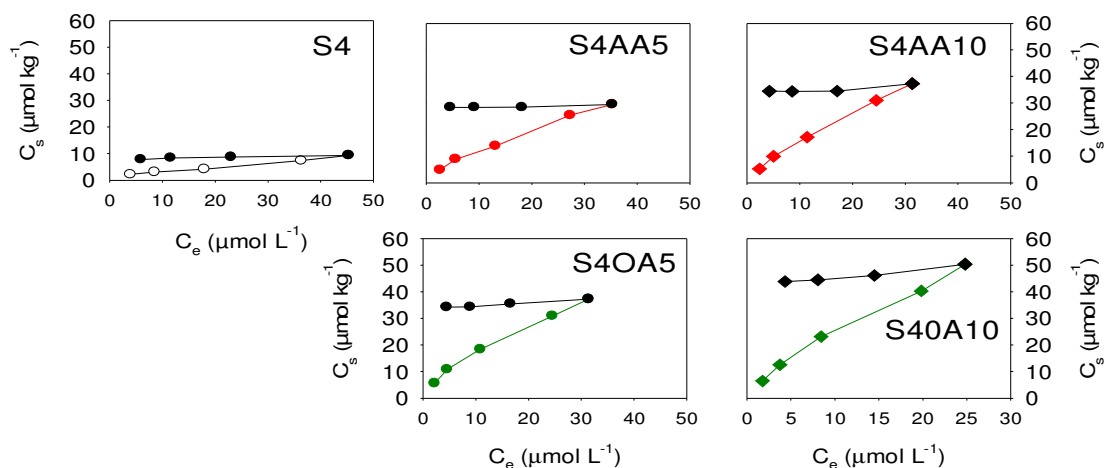


Figura 5.2.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isoterma de adsorción en color, isoterma de desorción en color negro.

5.2.2.2. Estudios de disipación

En la Figura 5.2.11. se representan las curvas de disipación del herbicida MCPA (A) en los suelos seleccionados junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B). Como se puede observar en esta figura, las curvas de degradación del MCPA en estos suelos ocurren de una forma muy rápida, de manera que, transcurridos los 5 primeros días del ensayo, en los suelos enmendados la cantidad de herbicida degradado es aproximadamente el 90% del aplicado. Sin embargo, en el suelo original, la degradación ocurre de una forma más lenta de manera que, la cantidad de herbicida degradado en esos primeros 5 días es, aproximadamente, un 50%. Transcurridos los 15 primeros días, la cantidad de herbicida degradada es cercana al 100% del aplicado en todos los tratamientos. En la

Tabla 5.2.6. se recogen los valores de $t_{1/2}$, el factor de ajuste y los valores de AD iniciales (suelo sin herbicida) y para la primera toma de disipación (transcurridos 2 horas desde la aplicación del herbicida) para los suelos estudiados en este ensayo.

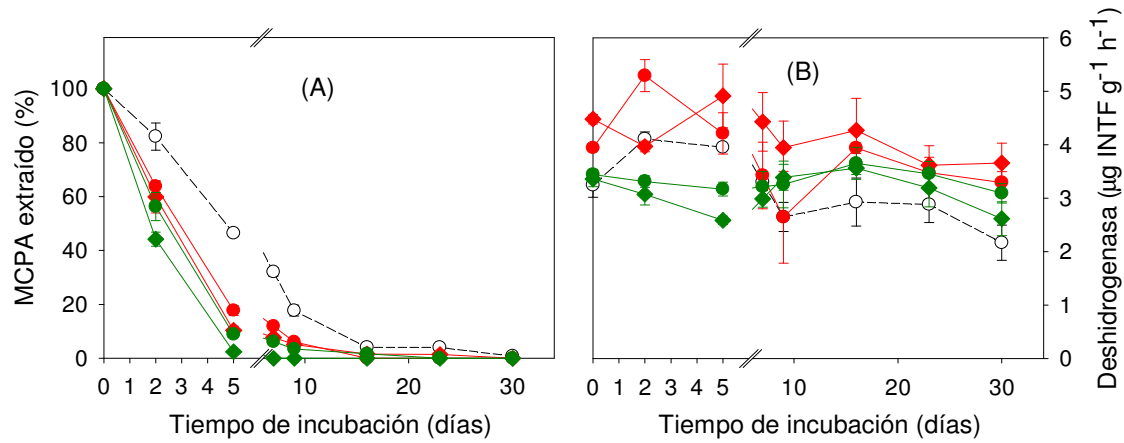


Figura 5.2.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de MCPA (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

Tabla 5.2.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida (µg INTF g ⁻¹ h ⁻¹)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) (µg INTF g ⁻¹ h ⁻¹)
S4	4.16c	0.921	1.37a	3.24a
S4AA5	2.14b	0.977	1.97b	3.94ab
S4AA10	1.99b	0.910	2.71d	4.48b
S4OA5	2.26b	0.876	1.89b	3.44a
S4OA10	0.910a	0.961	2.17c	3.36a

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

El ajuste de los datos experimentales a la cinética de primer orden es satisfactorio ($R^2 \geq 0.876$, Tabla 5.2.6.). La $t_{1/2}$ del MCPA en los suelos que incorporaron alperujo y orujo “compostado” de manera natural en condiciones de campo descendió significativamente ($p < 0.05$) con respecto a las registradas en el suelo original S4 y los que incorporaron las enmiendas frescas, a pesar de la mayor capacidad de adsorción que para MCPA presentaron los primeros suelos (Tabla 5.2.5.). Este hecho contrasta con los resultados de diversos autores que encontraron una relación negativa entre la adsorción y disipación de ciertos herbicidas, debido a la limitada disponibilidad de las moléculas de los mismos que se encuentran adsorbidas (Piutti et al., 2002; Cañero et al., 2012). La actividad microbiológica detectada en los suelos con enmiendas de campo, fue aproximadamente 2.1 veces más baja por ejemplo en S4AA5 que en S4AC5, lo que podría sugerir que tampoco este parámetro fuera el responsable de la $t_{1/2}$ más corta del herbicida en condiciones de campo. Una explicación alternativa podría ser que los microorganismos en los suelos en los que las enmiendas se transforman en condiciones de campo, pueden haber usado, preferentemente, al herbicida como fuente de carbono y energía, en lugar de la fracción lábil de la materia orgánica del suelo, la cual es significativamente menor en estos suelos que presentan los más altos índices de humificación (Tabla 5.1.1.). Así, a una dosis equivalente del 5% se constató que el contenido en COS de S4AA5 fue 8.3 y 2.7 veces menor que los valores registrados en S4A5 y S4AC5, respectivamente (Tabla 5.1.1.).

5.2.2.3. Estudios de lixiviación

Los resultados obtenidos para este estudio serán divididos en dos apartados, uno referente a los resultados obtenidos en los ensayos mediante columnas alteradas y otro para las columnas inalteradas.

5.2.2.3.1. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas alteradas

En la Figura 5.2.12. se muestran las curvas de elución relativas (A) y acumuladas (B) del herbicida MCPA en los suelos seleccionados en columnas alteradas. Las curvas de elución relativas, (Figura 5.2.12.A) tienen forma de campana para todos los tratamientos, de forma que al principio la cantidad de agua añadida a la columna no es suficiente para que el herbicida comience a lixiviar. A medida que continuó el experimento MCPA aparece en los lixiviados e incrementa su concentración en los mismos, terminando con un descenso en la concentración del herbicida en los lixiviados, una vez que todas las moléculas disponibles del mismo para la lixiviación ya han sido arrastradas.

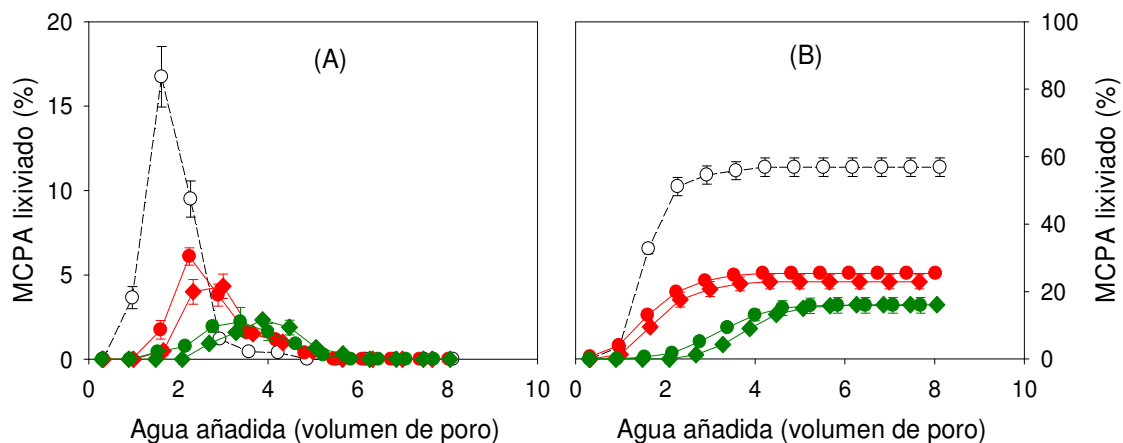


Figura 5.2.12. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—). Columnas alteradas.

Como se observa en la Figura 5.2.12.A, en relación con el suelo original, existe un retraso significativo ($p < 0.05$) en el inicio de la lixiviación para los suelos enmendados, indistintamente de la enmienda utilizada, y siendo este retraso mayor

con las dosis más elevadas (Tabla 5.2.7.). También existe un descenso significativo ($p < 0.05$) en la máxima concentración de herbicida lixiviado para un día en concreto como se pone de manifiesto en la Tabla 5.2.7. y en la Figura 5.2.12.A donde la curva de elución relativa para el tratamiento original alcanza la mayor altura de la campana. Todo ello se tradujo en un descenso significativo en el porcentaje total de herbicida lixiviado ($p < 0.05$) en los suelos enmendados de forma que, para el tratamiento S4AA10y S4OA10, la cantidad de herbicida lixiviada se redujo 2.5 y 3.5 veces con respecto al suelo original (Figura 5.2.12.B y Tabla 5.2.7.), situación que podría obedecer a la mayor capacidad de adsorción de los suelos enmendados (Tabla 5.2.5.) y a la menor $t_{1/2}$ que presentó el herbicida en los mismos (Tabla 5.2.6.). Estos resultados concuerdan con los descritos por Cox et al. (2001), Celis et al. (2005), Sørensen et al. (2006) entre otros, quienes también han puesto de manifiesto que la degradación y la adsorción son procesos claves en el destino y transporte medioambiental de herbicidas ácidos como MCPA.

Tabla 5.2.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de MCPA. Columnas alteradas.

	Volumen Poros Inicial	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S4	0.97a	5.01d	56.9c	6.67a	36.4
S4AA5	1.28b	1.79c	25.4b	10.8ab	63.8
S4AA10	1.66c	1.31ab	22.9b	17.6bc	59.5
S4OA5	1.23b	1.20ab	15.9a	13.4ab	70.7
S4OA10	2.39d	0.77a	16.1a	20.5c	63.4

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En la Tabla 5.2.8. se muestran los porcentajes de herbicida extraído en las diferentes profundidades estudiadas. Esta tabla indica que la cantidad total extraído de MCPA aumenta tras la aplicación de la enmienda, indistintamente sea de alperujo

u orujo, debido a la menor lixiviación y mayor adsorción del herbicida en estos suelos. Las zonas más profundas de las columnas registraron los porcentajes más elevados del herbicida, hecho que puede ser atribuido a la elevada movilidad del MCPA (Socias-Viciano et al., 1999).

Tabla 5.2.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas.

	(0-5)cm	(5-10)cm	(10-15)cm	(15-20)cm
S4	1.57	1.52	1.54	2.04
S4AA5	1.34	2.24	2.56	4.67
S4AA10	4.17	3.54	5.02	4.84
S4OA5	1.84	2.12	4.55	4.90
S4OA10	2.91	4.76	7.48	5.31

Hay que destacar que en las columnas empaquetadas con suelo enmendado con alperujo y, especialmente, orujo se extrajeron cantidades de MCPA muy superiores a las obtenidas en el suelo original (Tabla 5.2.8.), coincidiendo con los valores muy superiores también obtenidos en las capacidades de adsorción de dichos suelos enmendados (Tabla 5.2.5.).

5.2.2.3.2. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas inalteradas

En la Figura 5.2.13. se muestran las curvas de elución relativas (A) y acumuladas (B) para el herbicida MCPA en los suelos seleccionados en columnas inalteradas, extraídas de las parcelas experimentales. Los resultados en estas columnas mostraron la misma tendencia que en las alteradas, es decir un retraso significativo ($p < 0.05$) en el comienzo de la lixiviación del herbicida, así como en la máxima concentración del mismo en las columnas que proceden de suelos enmendados. Además, la cantidad total de MCPA lixiviada también se redujo en suelos con

enmiendas, especialmente a las dosis más elevadas y con orujo, siendo esta reducción muy superior a las encontradas en las columnas alteradas. Así, con respecto al suelo original, mientras que en las columnas empaquetadas a mano la cantidad de MCPA total lixiviada es 2.5 y 3.5 veces menor en S4AA10 y S4OA10, respectivamente, en las columnas inalteradas esta cantidad es 6.1 y 33 veces menor en S4AA10 y S4OA10, respectivamente (Tablas 5.2.7. y 5.2.9.).

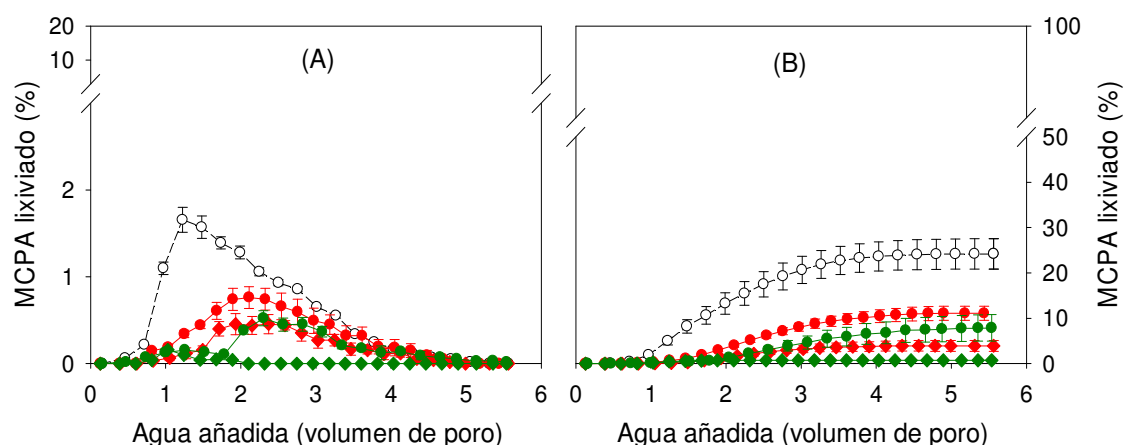


Figura 5.2.13. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original ($\circ$), AA5 ($\bullet$), AA10 ($\blacklozenge$), OA5 ($\bullet$), OA10 ($\blacklozenge$). Columnas inalteradas.

Tabla 5.2.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de MCPA. Columnas inalteradas.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S4	0.31a	2.24b	24.2c	10.7a	65.1
S4AA5	0.82b	0.85a	11.1b	16.2b	72.7
S4AA10	0.83b	0.59a	3.92ab	28.4c	67.7
S4OA5	0.31a	0.73a	5.86ab	19.3b	74.8
S4OA10	0.82b	0.18a	0.73a	16.9b	82.4

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Estos resultados están en consonancia con lo descrito en las secciones dedicadas a los procesos de adsorción-desorción y disipación del herbicida MCPA. A pesar de que las tendencias son similares, las diferencias encontradas entre las cantidades de herbicida lixiviado en las columnas empaquetadas manualmente y las extraídas inalteradas, obedecen a que el efecto que ciertas propiedades físicas del suelo ejercen sobre la movilización del herbicida, desaparece en las columnas alteradas. Así, mientras que en las columnas alteradas la estructura del suelo se destruye y la porosidad del mismo se modifica, en las inalteradas dichas propiedades se mantienen intactas. Es por ello, que los resultados obtenidos en estas últimas deben reflejar de forma más correcta el proceso de movilización del herbicida en el perfil del suelo. No obstante, la dificultad en la obtención de las mismas promueve que se haya generalizado el uso de las columnas de suelos alteradas (Futch y Singh, 1999; Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010; Cañero et al., 2012).

En la Tabla 5.2.10. se muestran los porcentajes de herbicida extraído en las diferentes profundidades de las columnas inalteradas. Al contrario de lo que ocurrió con las alteradas (Tabla 5.2.8.), la distribución del MCPA en el interior de las mismas es uniforme en las diferentes profundidades reflejando, nuevamente, la importancia que

las propiedades físicas, modificadas en la preparación de columnas alteradas, ejercen sobre los procesos de movilización del herbicida.

Tabla 5.2.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas inalteradas

	(0-5)cm	(5-10)cm	(10-15)cm	(15-20)cm
S4	2.67	1.51	4.37	2.19
S4AA5	4.81	3.46	4.83	3.09
S4AA10	6.81	6.82	6.59	8.13
S4OA5	4.62	5.06	4.15	5.47
S4OA10	3.55	4.78	4.02	4.51

5.2.2.4. Estudios de persistencia y movilidad en parcelas experimentales

Durante los meses de Octubre, Noviembre y Diciembre de 2009 se ha estudiado el efecto que la transformación natural de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo ejerce en la persistencia del herbicida MCPA, en parcelas experimentales que han recibido durante 9 años aplicación continuada de dichas enmiendas. Durante los meses del ensayo, se registró una precipitación acumulada de 200 mm, de forma que en el mes de Octubre se recogieron 25 mm, en Noviembre 75 mm, y en Diciembre se registraron 100 mm (AEMET, 2012).

En la Figura 5.2.14. se representan las cantidades extraídas de MCPA para el suelo original y aquellos enmendados tanto con alperujo (A) como con orujo (B), a diferentes profundidades para cada fecha de toma de muestra. Observando esta figura se aprecia que en la toma inicial (2 horas) la aplicación tanto de alperujo como de orujo aumentó la cantidad del herbicida extraído. De forma que, al comienzo del experimento, en el tratamiento original se recuperaron $1.85 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que en los

suelos enmendados con alperujo se recuperó 3.26 y 4.99 $\mu\text{g g}^{-1}$, para S4AA5 y S4AA10, respectivamente, y en el caso del orujo 4.44 y 4.91 $\mu\text{g g}^{-1}$, en S4OA5 y S4OA10, respectivamente, todo ello para la profundidad de 0-5 cm de suelo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en investigaciones previas relacionadas con la adsorción-desorción del herbicida donde se puso de manifiesto que la aplicación de alperujo y de orujo, independientemente de su estado de transformación, incrementó la capacidad de adsorción del MCPA. Aunque la mayor cantidad de herbicida recuperada en los suelos que incorporaron alperujo y orujo pudiera contribuir a reducir las dosis y frecuencia de aplicación del herbicida, ello también podría incrementar el riesgo de escorrentía del mismo y, en consecuencia, el riesgo de contaminación de aguas superficiales.

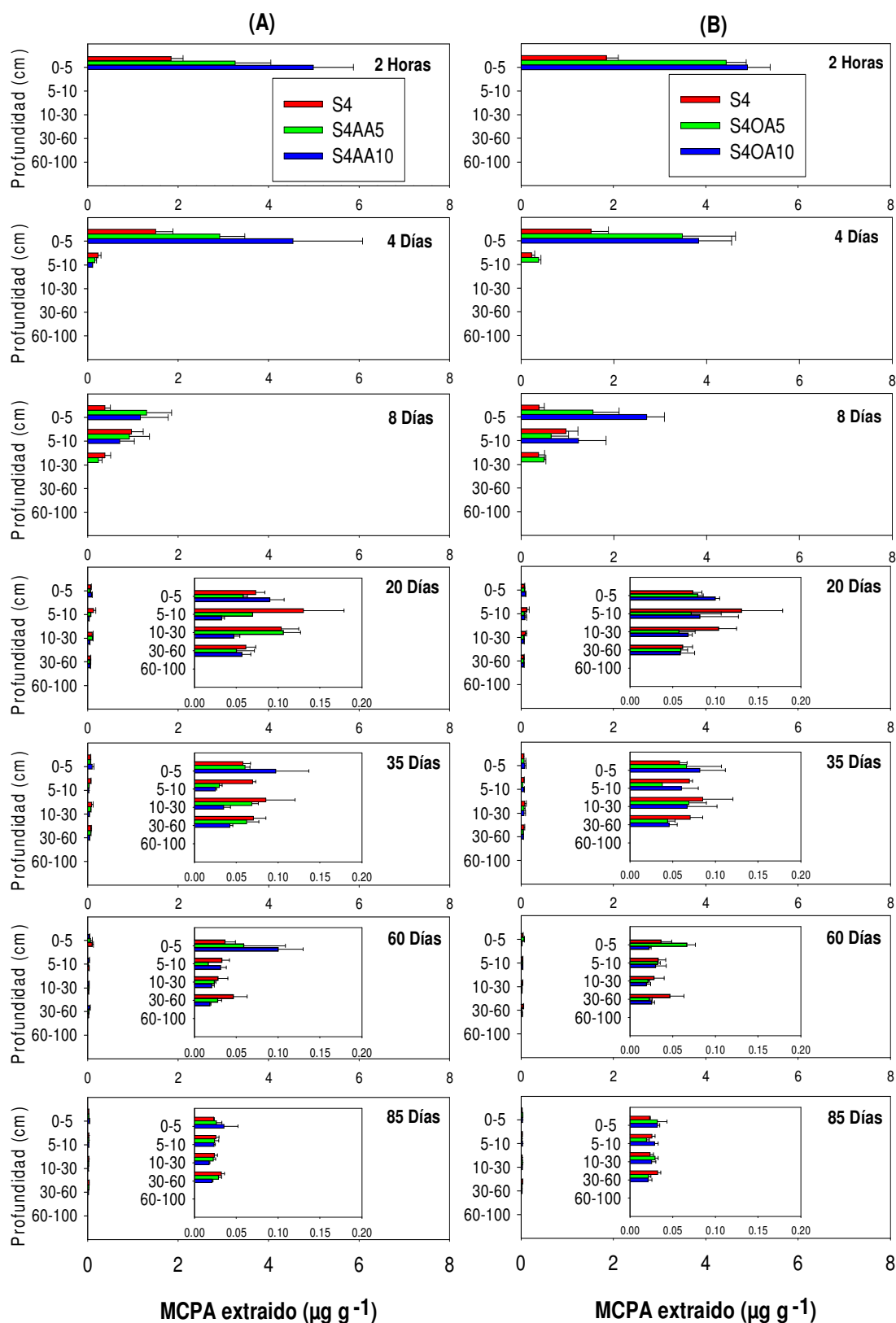


Figura 5.2.14. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la extracción de MCPA a diferentes profundidades y a diferentes días desde la aplicación del herbicida: (A) alperujo, (B) orujo. Barras de error representan el error estándar de la media.

En todos los tratamientos MCPA se ha detectado en concentraciones más bajas conforme transcurre el experimento hasta el final del mismo (85 días después de la aplicación del herbicida). Sin embargo, aunque se ha observado una clara diferencia en la distribución del herbicida entre el suelo original y los enmendados, en los primeras etapas del experimento, a partir de que transcurren 20 días desde el inicio del mismo, la distribución de MCPA en las distintas profundidades es bastante uniforme entre los diferentes tratamientos, especialmente al final del experimento. Este hecho coincide con lo descrito en el ensayo de lixiviación utilizando columnas inalteradas de suelo, y en el que se puede ver reflejado la elevada movilidad del herbicida, incluso cuando se aplica las dosis más elevadas de las enmiendas.

Transcurridos 8 días desde el inicio del experimento, el herbicida no fue detectado, en ninguno de los tratamientos estudiados, en la profundidad de 30-60 cm; y en la profundidad de 10-30 cm, solamente fue detectado en el suelo original y en los tratamientos que recibían las dosis más bajas de enmienda S4AA5 y S4OA5.

A partir de los datos obtenidos en el ensayo de campo se ha estimado la disipación que ha sufrido el herbicida MCPA a lo largo del estudio, ajustando los valores experimentales a una cinética de primer orden, los valores obtenidos quedan recogidos en la Tabla 5.2.11.

Tabla 5.2.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA tras el estudio de persistencia.

Suelos	$t_{1/2}$	R^2
S4	18.4a	0.877
S4AA5	16.5a	0.774
S4AA10	15.1a	0.745
S4OA5	14.4a	0.821
S4OA10	16.1a	0.757

Valores con la misma letra no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Los valores de $t_{1/2}$ muestran que no existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los tratamientos. Aunque los valores de $t_{1/2}$ detectados en este ensayo son superiores a los encontrados en los estudios de laboratorio, concuerdan con la rápida mineralización que esta materia activa presenta en los suelos (Sørensen et al., 2006; Cederlund et al., 2007; Bælum et al., 2008; Fredslund et al., 2008; Jacobsen et al., 2008).

Las diferencias cuantitativas encontradas entre los valores de $t_{1/2}$ obtenidos a partir de los ensayos de laboratorio y de campo, pueden ser atribuidas a que los estudios de disipación realizados en el laboratorio se llevaron a cabo en condiciones estáticas, distintas de las condiciones de flujos dinámicos característicos en campo (Guo y Wagenet, 1999; Müller et al., 2003). Igualmente, destacar que en los estudios de laboratorio las condiciones de temperatura y humedad permanecieron constantes a diferencia de los estudios de campo. Los efectos de la humedad y la temperatura en la persistencia de herbicidas han sido descritos por diversos autores. Por ejemplo, Bouseba et al. (2009) analizando el efecto que estas propiedades ejercen en la degradación del herbicida 2,4-D, el cual pertenece a la misma familia que el MCPA, encontraron una correlación positiva entre la mineralización y la temperatura, produciéndose un descenso en la mineralización de éste a una temperatura de 10°C en comparación de la observada con 20 ó 28°C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3. Estudios con S-metolacoloro

5.3. ESTUDIOS CON S-METOLACOLORO

5.3.1. Ensayos con muestras de suelos enmendadas en laboratorio

5.3.1.1. Estudios de adsorción-desorción

Las isothermas de adsorción del S-metolacoloro se representan en la Figura 5.3.1. Estas isothermas, en general, se ajustan a una curva tipo C, la cual se caracteriza por un reparto constante del soluto entre la disolución y el sustrato (Giles et al., 1960), con valores de n_f próximos a la unidad, situación que se corresponde con un gran número de centros de adsorción. Sin embargo, los suelos originales S1, S2 y S3 presentan el tipo de isoterma L, caracterizada porque a medida que transcurre la misma, aumenta la dificultad de adsorción de las moléculas del herbicida por no encontrar sitios de adsorción vacantes, con valores de $n_f \leq 0.881$ (Tabla 5.3.1.). En estudios realizados por Bedmar et al. (2011) y Otero et al. (2012) también para el herbicida S-metolacoloro, se observaron isothermas de tipo L, en suelos sin enmendar, mientras que Singh (2003) para el herbicida metolacoloro, encontró incrementos de n_f cercanos a la unidad tras la aplicación de estiércol de vaca como enmienda al suelo.

Los parámetros de adsorción-desorción se muestran en la Tabla 5.3.1. junto con el factor de ajuste a la ecuación de Freundlich. En todos los tratamientos las isothermas de adsorción del S-metolacoloro fueron satisfactoriamente descritas por el modelo de Freundlich, hecho que se corroboró con los elevados valores obtenidos para los coeficientes de ajuste ($R^2 \geq 0.961$).

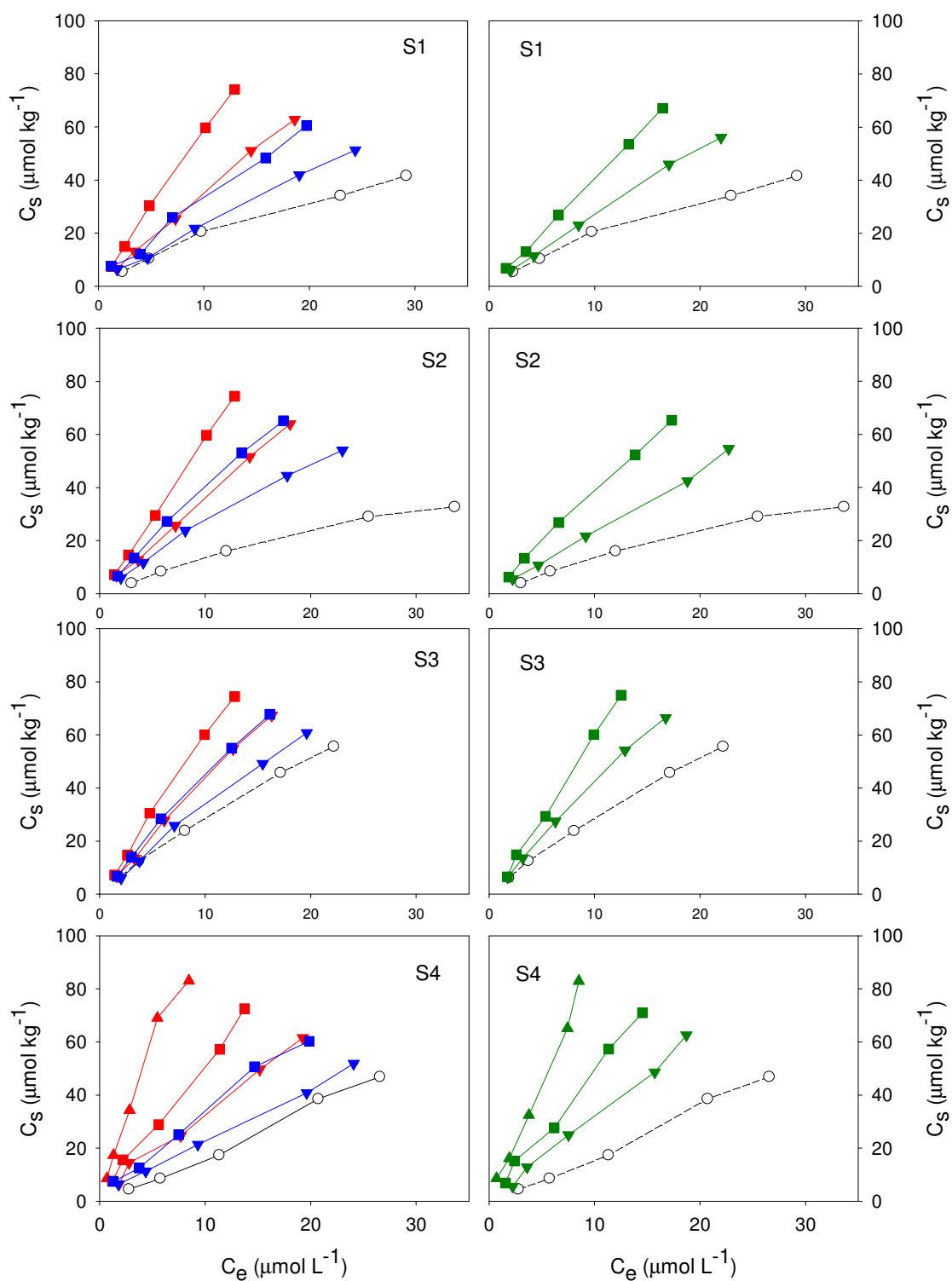


Figura 5.3.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de S-metolacloro en los diferentes suelos. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.3.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de S-metolaclo.

	n_f	k_d 10 μ M	k_d 10 μ M CO	R^2	H 50
S1	0.788a	1.85a	191b	0.992	3.26d
S1A2.5	0.954b	3.52c	158ab	0.999	1.42a
S1A5	0.989b	5.91e	172b	0.999	1.56a
S1O2.5	0.957b	2.68b	127a	0.999	2.98c
S1O5	0.998b	4.03d	122a	0.998	2.06b
S1AC2.5	0.825a	2.37b	122a	0.986	7.40f
S1AC5	0.767a	3.30c	125a	0.961	5.57e
S2	0.873a	1.25a	187d	0.989	4.38d
S2A2.5	0.947bc	3.59c	181d	0.996	1.47a
S2A5	1.06e	5.80d	179bc	0.999	1.35a
S2O2.5	0.984cd	2.35b	121a	0.999	2.59c
S2O5	1.04de	3.83c	122a	0.994	2.06b
S2AC2.5	0.910ab	2.64b	140ab	0.997	5.51e
S2AC5	0.980cd	3.96c	155abc	0.998	5.55e
S3	0.881a	2.83a	211c	0.998	6.87e
S3A2.5	1.00b	4.27b	147a	0.998	3.20b
S3A5	1.06b	6.06d	146a	0.996	2.95a
S3O2.5	1.03b	4.14b	152a	0.995	3.54c
S3O5	1.19c	6.03d	152a	0.983	3.49c
S3AC2.5	1.01b	3.94b	196bc	0.993	6.46d
S3AC5	1.00b	5.14c	182b	0.994	7.08e
S4	1.06c	1.65a	167b	0.995	5.49h
S4A2.5	0.881ab	3.43c	138a	0.967	2.19b
S4A5	0.886ab	5.24e	134a	0.991	1.64a
S4A10	0.927ab	10.9g	185b	0.991	3.14d
S4O2.5	1.07c	3.21c	124a	0.984	3.10d
S4O5	0.985bc	4.92d	121a	0.979	2.80c
S4O10	0.919ab	8.57f	137a	0.984	3.51e
S4AC2.5	0.799a	2.39b	133a	0.993	5.09g
S4AC5	0.804a	3.37c	128a	0.977	4.73f

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En relación a los suelos originales (Tabla 5.3.1.), la valores presentados de k_d se situaron dentro del rango 1.25 y 2.83, mostrando la tendencia: $S3>S1=S4>S2$, de forma que fue el suelo S3, suelo con mayor contenido en COT y arcilla (Tabla 4.2.1.), el que presentó una mayor adsorción para el herbicida S-metolacoloro, mientras que el S2, suelo con menor contenido en COT y arcilla (Tabla 4.2.1.), manifestó una menor adsorción para este herbicida. Estos resultados son similares a los encontrados en otros estudios que mostraron que la adsorción de metolacoloro era lineal con respecto al contenido en materia orgánica y arcilla del suelo (Reinhardt y Nel, 1989; Liu et al., 2000). Son escasas las referencias científicas que abordan el proceso de adsorción del herbicida S-metolacoloro. Por ejemplo, Shanner et al. (2006) compararon la adsorción de los herbicidas metolacoloro y S-metolacoloro en cinco suelos con valores de materia orgánica comprendidos entre 1.5 y 5.6% obteniendo valores de k_d desde 1.6 hasta 7.0 para ambos herbicidas, demostrando que no existen diferencias entre ellos y si una alta correlación con la materia orgánica del suelo ($r=0.989$).

Un análisis de correlación utilizando los suelos originales de nuestro estudio también indicó que los valores de k_d de estos suelos correlacionaron significativamente ($p<0.001$) y positivamente ($r=0.969$) con COT. Bedmar et al. (2011) determinaron que la adsorción del S-metolacoloro estaba correlacionado significativamente ($p<0.01$) y positivamente con el contenido en COT y negativamente con el pH. Resultados similares fueron descritos por Alletto et al. (2013) en diferentes suelos del suroeste de Francia, encontrando, de nuevo, correlaciones significativas ($p<0.05$) y positivas entre k_d y el contenido en COT ($r=0.74$) y negativas con el pH ($r= - 0.42$), situación que no concuerda con las correlaciones encontradas en nuestro estudio donde k_d correlacionó positivamente con el pH ($r=0.778$).

Los valores de k_d en general, aumentaron tras la aplicación de las diferentes enmiendas seleccionadas en este trabajo. Este hecho se puso de manifiesto en todos los suelos donde los mayores valores de k_d se obtuvieron cuando se aplicó la mayor

dosis de enmienda, indistintamente del tipo de la misma. Estos resultados indicaron el efecto positivo que las enmiendas orgánicas ejercen en la adsorción del S-metolacoloro, confirmado por la correlación positiva que existe entre k_d y el contenido en COT ($r=0.948$) situación que, nuevamente, pone de manifiesto la importancia de la materia orgánica en la adsorción del herbicida S-metolacoloro. Se observa que, tras la aplicación de la enmienda de alperujo compostado, los incrementos en k_d son inferiores a los obtenidos tanto con alperujo como orujo en fresco, con la única excepción de los tratamientos S2O2.5 y S2O5. Este comportamiento está justificado por el menor contenido en COT que aporta la enmienda compostada al suelo, en comparación con las enmiendas frescas (Tabla 5.1.1.).

Al comparar el efecto del alperujo con el del orujo, ambos frescos, de nuevo se pone de manifiesto la importancia del contenido en COT. Así, en todos los suelos la adsorción fue mayor con la enmienda de alperujo que con la de orujo. En particular, para los suelos enmendados con una dosis equivalente a 5% de alperujo fresco, los valores de k_d incrementaron por un factor de 3.19, 4.64, 2.14 y 3.18 para los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente, mientras que para los suelos que recibieron una dosis equivalente a 5% de orujo los incrementos fueron por un factor de 2.18, 3.06, 2.13 y 2.98, para los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente.

Por otra parte, la variabilidad entre los valores de k_d para los suelos enmendados se redujo fuertemente después de la normalización con el contenido de COT (k_{dCO} ; Tabla 5.3.1.). Además, es importante señalar que, excepto en S3, los valores de k_{dCO} obtenidos en los suelos que incorporaron alperujo fresco fueron mayores que los correspondientes a los suelos que incorporaron la enmienda compostada (Tabla 5.3.1.). Este hecho, a diferencia de lo ocurrido con el herbicida MCPA, parece confirmar que la materia orgánica total de las enmiendas utilizadas es el principal factor responsable de la adsorción de S-metolacoloro. Así, los valores registrados en los suelos que incorporaron alperujo fresco y compostado correlacionaron de manera

significativa ($p < 0.001$) y positivamente ($r = 0.953$) con COT. No obstante, también se observó correlación positiva ($r = 0.874$), aunque menor también significativa ($p < 0.001$), con el contenido en AH.

En las Figuras 5.3.2. y 5.3.3. se representan las isotermas de adsorción-desorción del S-metolacoloro. La reversibilidad de la adsorción juega un papel importante en la determinación de la movilidad de los pesticidas en el perfil del suelo. En comparación con los suelos originales, menores coeficientes de histéresis (H) (es decir, mayor reversibilidad) se observaron en los tratamientos que incorporaron las enmiendas en fresco (Tabla 5.3.1.), lo que sugiere que las moléculas del S-metolacoloro podrían ser fácilmente desorbidas en estos tratamientos, independientemente de las dosis aplicadas. Estos resultados se pueden atribuir al contenido en COS, el cual es muy elevado para todos los tratamientos que incorporan este tipo de enmiendas (Tabla 5.1.1.). Resultados similares han sido descritos en suelos enmendados con estos residuos, en diferentes materias activas como son simazina (Albarrán et al., 2003) y diuron (López-Piñeiro et al., 2010). Sin embargo, los tratamientos con alperujo compostado, ofrecieron mayores coeficientes de histéresis (es decir menor reversibilidad) en comparación con los observados en los suelos originales y, especialmente, con las enmiendas en fresco (Tabla 5.3.1.). De estos resultados se desprende que la aplicación de la enmienda compostada no facilitó la desorción de las moléculas del herbicida debido, probablemente, al menor contenido en COS tras el proceso de compostaje (Tabla 5.1.1.). Estos resultados coinciden con los expuestos por Cabrera et al. (2007) para el herbicida terbutilazina donde los valores de histéresis disminuyeron al aplicar una dosis de 10% de alperujo fresco a un suelo arenoso y otro franco arcilloso, pero incrementaron cuando el alperujo se aplicó compostado.

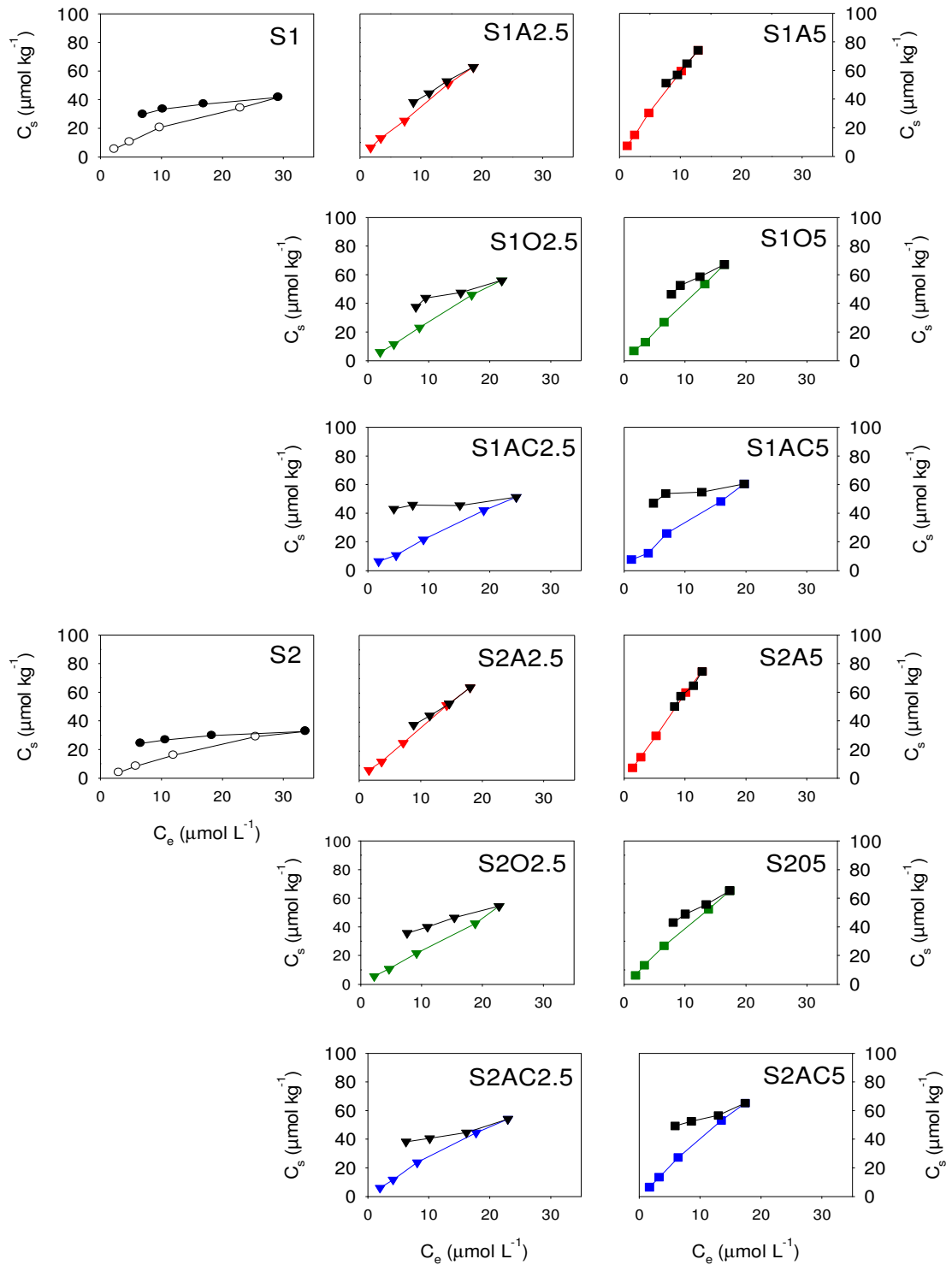


Figura 5.3.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de S-metolacloro en los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

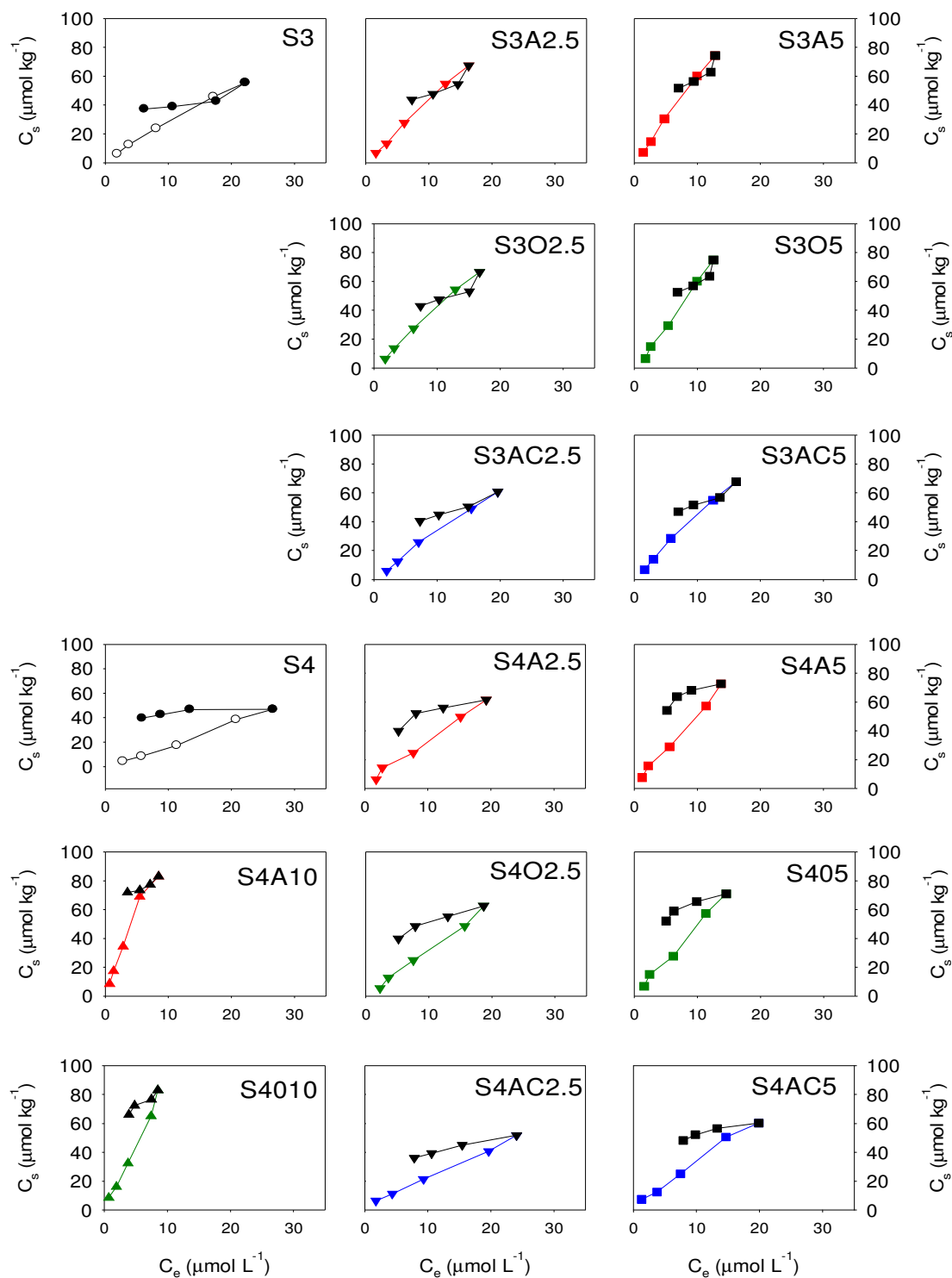


Figura 5.3.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de *S*-metolacloro en los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

Otero et al. (2012) también encontraron una mayor reversibilidad en la adsorción del herbicida S-metolacoloro, con valores de histéresis muy semejantes a los expuestos en la Tabla 5.3.1. en estudios llevados a cabo con órgano-hidrotalcitas. En este caso los autores atribuyeron esta mayor reversibilidad al procedimiento experimental más que al proceso de adsorción-desorción, debido a que el procedimiento implicaba sucesivos tratamientos con etanol que, probablemente, podrían haber modificado las características del sólido.

5.3.1.2. Estudios de disipación

En las Figuras 5.3.4. y 5.3.5. se muestran las curvas de disipación del herbicida S-metolacoloro (A) junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B) en los diferentes tratamientos seleccionados para el estudio de disipación.

En la Tabla 5.3.2. se encuentran los valores de $t_{1/2}$ junto con el factor de ajuste a la cinética de primer orden y la AD inicial (suelo sin herbicida) y para la toma 1 de disipación (transcurridos dos horas desde la aplicación del herbicida).

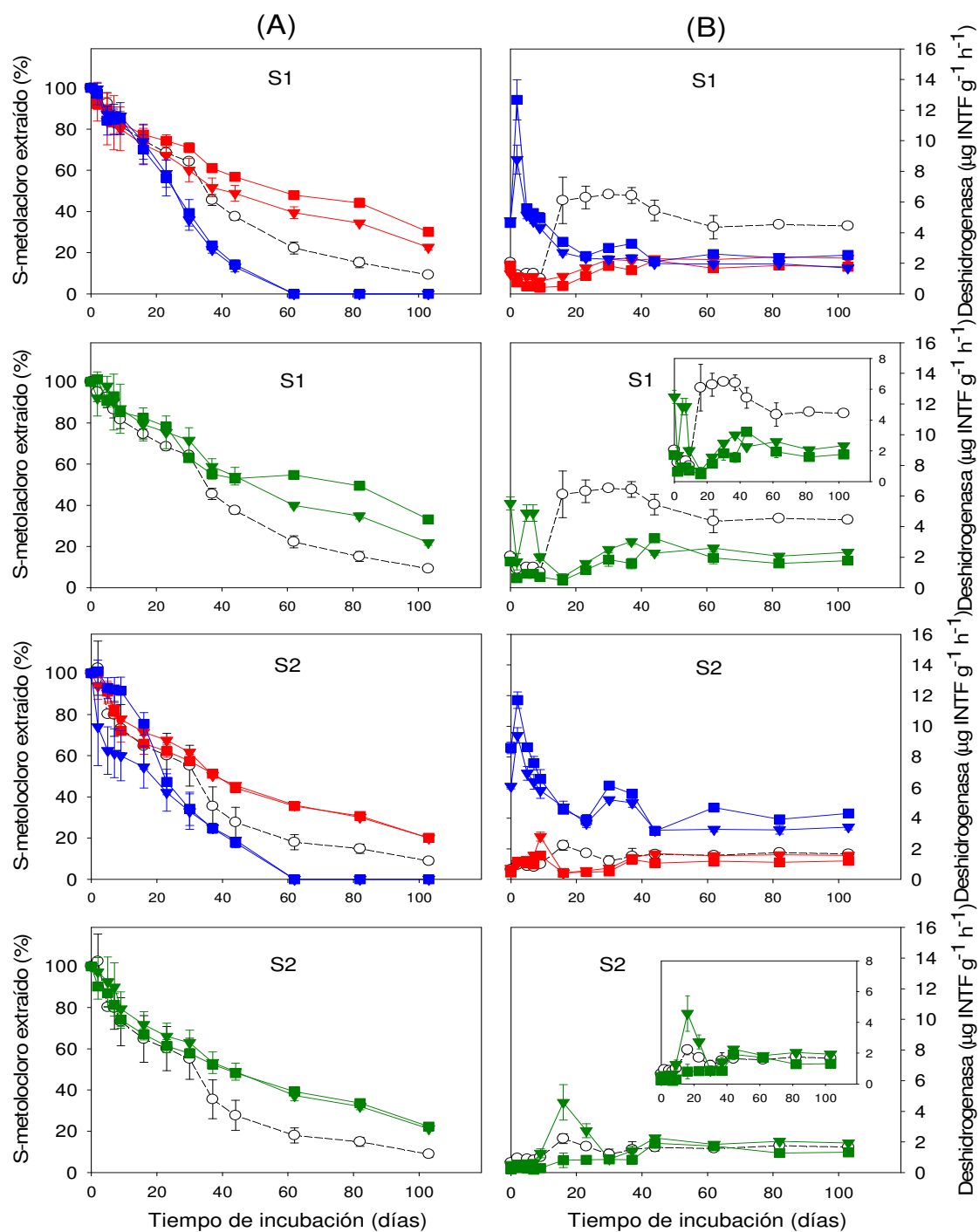


Figura 5.3.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de S-metolacoloro (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

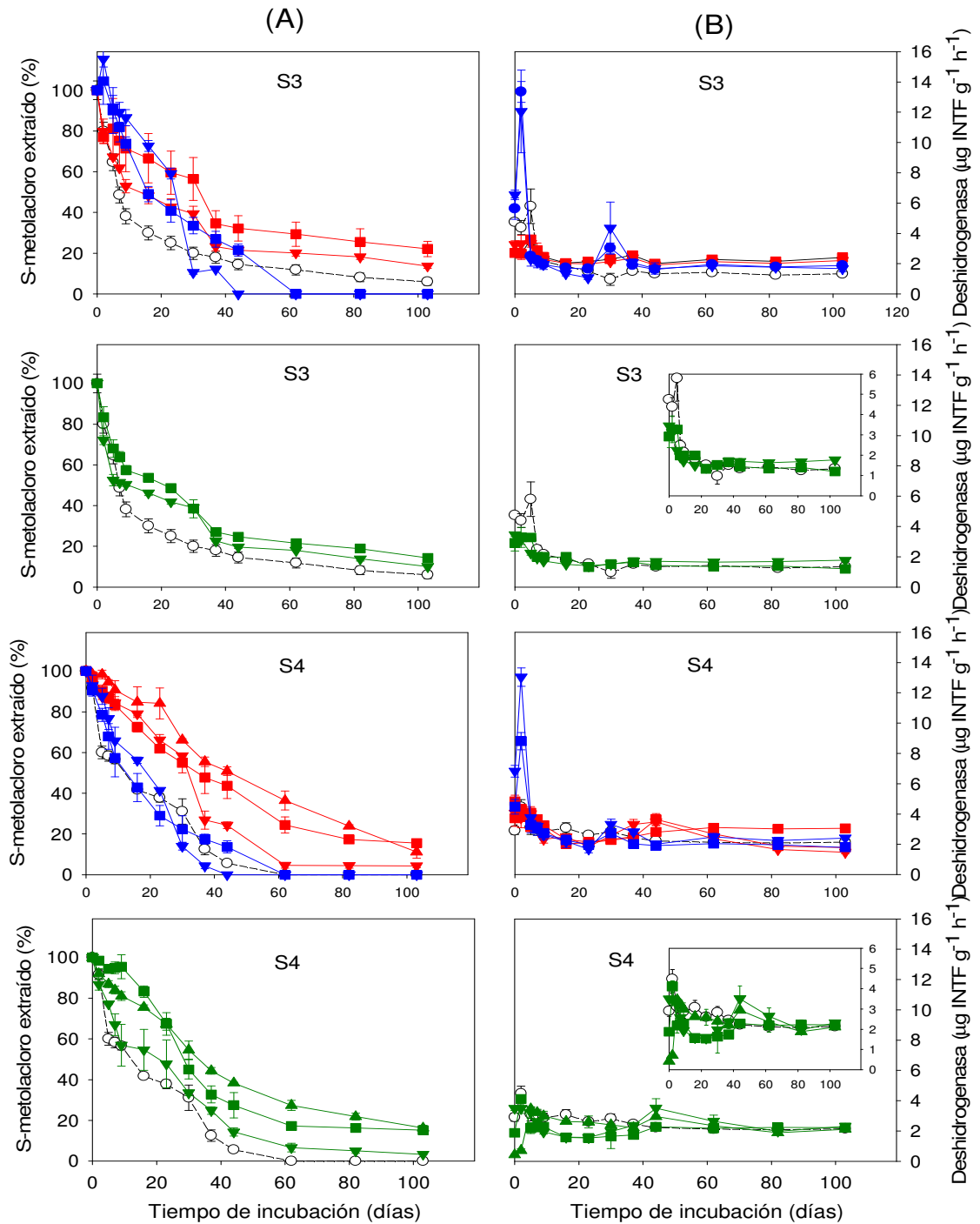


Figura 5.3.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de S-metolacloro (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación para los tratamientos de los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.3.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolaclo-ro y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
S1	23.9a	0.975	0.968c	2.05a
S1A2.5	43.8bc	0.916	1.02c	1.31a
S1A5	50.8bc	0.884	0.490b	1.86a
S1O2.5	42.0b	0.903	0.214a	5.50c
S1O5	52.1c	0.856	0.131a	1.71a
S1AC2.5	21.4a	0.899	1.14d	4.78bc
S1AC5	22.9a	0.915	1.37e	4.62b
S2	27.0b	0.964	0.747c	0.724a
S2A2.5	40.1c	0.953	0.395b	0.712a
S2A5	40.2c	0.934	0.168a	0.450a
S2O2.5	40.1c	0.940	0.203a	0.529a
S2O5	43.4c	0.928	0.093a	0.224a
S2AC2.5	20.8ab	0.861	1.22d	6.08b
S2AC5	18.5ab	0.873	1.46d	8.59c
S3	26.6b	0.903	1.32b	4.74bc
S3A2.5	38.2c	0.910	1.64cd	3.26ab
S3A5	46.8d	0.887	1.68d	2.71a
S3O2.5	34.7c	0.871	1.36b	3.45ab
S3O5	40.7cd	0.882	0.692a	2.92a
S3AC2.5	20.8ab	0.862	1.29b	6.55d
S3AC5	17.7a	0.925	1.58c	5.63cd
S4	18.1b	0.925	1.37cd	2.89b
S4A2.5	19.3b	0.966	1.54e	4.05b
S4A5	34.7cd	0.955	1.56e	4.83bc
S4A10	36.6cd	0.948	1.42d	3.71b
S4O2.5	20.0b	0.934	1.31c	3.49b
S4O5	32.1c	0.899	1.11b	1.88b
S4O10	39.4d	0.971	0.541a	0.455a
S4AC2.5	9.23a	0.827	1.55e	6.82c
S4AC5	12.3a	0.902	1.71f	4.49bc

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

El ajuste de los datos experimentales a la cinética de primer orden fue satisfactorio en todos los tratamientos como demuestran los altos valores de R^2 (≥ 0.827) (Tabla 5.3.2.). Situación que ha sido descrita con anterioridad por otros autores (Walker y Zimdahl, 1981; Vischetti et al., 1998) para diferentes suelos de EEUU y con los herbicidas atrazina, linuron y metolacoloro y en un suelo franco arcillo arenoso para metolacoloro y terbutilazina, respectivamente.

Para los suelos originales los valores de $t_{1/2}$ oscilaron entre 18.1 y 27.0 días. Existen otros trabajos científicos donde registran valores similares de $t_{1/2}$ como por ejemplo Shaner et al. (2006) entre 13 y 28 días para cinco suelos diferentes de EEUU, los cuales mostraban unos valores de materia orgánica comprendidos entre 1.5% y 5.6% y Cao et al. (2008) entre 12 y 15 días en suelos dedicados al cultivo de maíz en China.

El orden de disipación del herbicida en los suelos originales fue: $S2=S3>S1>S4$. Sin embargo, el suelo S2 registró la menor capacidad de adsorción para el S-metolacoloro y, contrariamente, el suelo S4 registró la mayor capacidad de adsorción para este herbicida (Tabla 5.3.1.). Por tanto, en los suelos originales, la capacidad de adsorción no se encontró relacionada con la disipación del herbicida ($r=0.235$). Resultados similares han sido descritos en el trabajo de Shaner et al. (2006) donde la capacidad de adsorción del suelo tampoco explicaba la tasa de disipación del herbicida S-metolacoloro ($r=0.071$). Ensayos de campo y de laboratorio han demostrado que la intensidad de disipación del herbicida metolacoloro está relacionada con la biomasa y actividad microbiana del suelo (Staddon et al., 2001; Accinelli et al., 2006). Los datos experimentales recogidos en la Tabla 5.3.2., para los tratamientos originales, confirmaron la relación descrita en la bibliografía consultada, de forma que $t_{1/2}$ del herbicida S-metolacoloro se encontró inversamente relacionada con AD del suelo en los tratamientos originales ($r=0.566$), siendo el suelo S2, donde se registró el mayor valor de $t_{1/2}$, el que presentó menor AD, mientras que, por el

contrario, el suelo S4, donde se registró el menor valor de $t_{1/2}$, el que presentó una mayor AD.

Si observamos la Tabla 5.3.2. en todos los tratamientos, tras la aplicación de las enmiendas frescas, tanto alperujo como orujo, los valores de $t_{1/2}$ del herbicida incrementaron con respecto al suelo original. Así, la aplicación de alperujo fresco a una dosis equivalente al 5% incrementó significativamente ($p<0.05$) la $t_{1/2}$ del herbicida 2.13, 1.49, 1.76 y 1.92 veces para los suelos S1, S2, S3 y S4, respectivamente. Incrementos muy similares a los descritos fueron obtenidos tras la aplicación de orujo. Las curvas de degradación para estos tratamientos (alperujo y orujo frescos) siempre transcurrieron por encima de los suelos originales, mientras que la tendencia contraria fue observada al aplicar el alperujo compostado, donde las curvas de disipación transcurrieron por debajo del tratamiento original (Figura 5.3.4.A) o muy próximas (Figura 5.3.5.A), comprobándose que la $t_{1/2}$ del S-metolaclo-ro disminuyó en los suelos que incorporaron alperujo compostado con respecto a la detectada en los suelos originales. Así, para el tratamiento con 5% de alperujo compostado, la $t_{1/2}$ disminuyó de 23.9 días en el suelo original S1 a 22.9 días, de 27.0 a 18.5 en el suelo S2, de 26.6 a 17.7 en el suelo S3 y de 18.1 a 12.3 en el suelo S4 (Tabla 5.3.2.).

Para poder determinar los posibles efectos de las enmiendas a nivel microbiológico AD fue monitorizada en los diferentes tiempos de incubación (Figuras 5.3.4.B y 5.3.5.B). Se puede observar que las curvas de AD frente al tiempo en los suelos enmendados con alperujo compostado se encuentran por encima de las correspondientes a los suelos originales, al menos durante los 10 primeros días de incubación (Figuras 5.3.4.B y 5.3.5.B), estando esta circunstancia estrechamente relacionada con los descensos descritos en $t_{1/2}$ para los tratamientos que incorporaron alperujo compostado.

Sin embargo, para los suelos que adicionaron las enmiendas frescas, tanto alperujo como orujo, los valores de AD registrados fueron significativamente inferiores ($p < 0.05$) a los de los suelos originales. Así, en los suelos enmendados con orujo a una dosis equivalente al 5%, se produjo un descenso de 2.76, 1.61, 1.22 y 1.27 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4, considerando los valores medios para todos los tiempos de incubación. Por lo tanto, la mayor persistencia del S-metolacoloro en los suelos enmendados con alperujo y orujo frescos podría ser atribuido al efecto inhibitorio que la enmienda ejerció sobre la actividad microbiana limitando, así, la degradación biológica que pudiera llevarse a cabo en estos suelos, al igual que sucedió con MCPA.

Es importante destacar que, una vez aplicado el herbicida a los suelos su actividad microbiana incrementó, como demuestran los mayores valores de AD registrados en todos los tratamientos, con la excepción de S2 y S4O10 (Tabla 5.3.2.). Por lo que la aplicación del herbicida S-metolacoloro a la dosis de 1.5 kg ha^{-1} no resultó tóxica para los microorganismos de los suelos seleccionados.

El estudio de disipación para el herbicida S-metolacoloro ha revelado resultados similares a los descritos para MCPA, es decir, incrementos en los valores de $t_{1/2}$ con respecto al original tras la aplicación de las enmiendas frescas, y disminuciones para la enmienda de alperujo compostado. Sin embargo, al igual que sucedió con la capacidad de adsorción, la $t_{1/2}$ del herbicida S-metolacoloro en los todos suelos seleccionados fue mayor que la obtenida para MCPA.

5.3.1.3. Estudios de lixiviación

Con los datos obtenidos en este ensayo se han elaborado las curvas de elución relativas (Figuras 5.3.6.A y 5.3.7.A) y acumuladas (Figuras 5.3.6.B y 5.3.7.B) de S-metolacoloro en los suelos originales y enmendados. En todos los tratamientos fue detectada la presencia del herbicida S-metolacoloro en los lixiviados. La cantidad de herbicida lixiviada en todos los suelos originales fue muy similar oscilando entre 51.9% y 54.8% del total aplicado (Tabla 5.3.3.), a pesar de las diferentes propiedades que presentan cada uno de ellos.

Investigaciones realizadas por Cañero et al. (2011) en suelos de la Vega del Guadalquivir revelaron porcentajes de pérdida por lixiviación del S-metolacoloro similares a los descritos en este trabajo. De la observación de la Tabla 5.3.3. se desprende que, en los suelos originales, los valores de poro para el inicio de la lixiviación son mayores que los registrados para el MCPA (Tabla 5.2.3.). Este hecho, junto con los menores valores de las máximas relativas alcanzadas en las curvas de lixiviación relativas del S-metolacoloro respecto a las del MCPA (Figuras 5.3.6.A., 5.3.7.A. 5.2.7.A y 5.2.8.A), confirma que la retención del primero fue más intenso.

Los valores recogidos en la Tabla 5.3.3. en referencia al volumen de poro inicial para el comienzo de la lixiviación, ponen de manifiesto un retraso generalizado para todos los tratamientos que incorporaron las diferentes enmiendas orgánicas. Los mayores valores de k_d (Tabla 5.3.1.), junto con la disminución observada en el volumen de poros con radio ≥ 10 micras en las enmiendas en fresco (Figura 5.1.1.), podrían explicar el avance más lento del S-metolacoloro en los suelos enmendados. Este retraso en el inicio de la lixiviación del herbicida también ha sido encontrado por varios autores con diferentes abonos orgánicos y plaguicidas (Majumdar y Singh, 2007; Cabrera et al., 2010; Si et al., 2011), quienes lo atribuyeron al aumento de la capacidad de adsorción producida tras la aplicación de las enmiendas.

Otro aspecto a destacar del estudio de lixiviación de S-metolaclo es que, de forma general, la máxima concentración de herbicida lixiviado para un día en concreto disminuye tras la aplicación de las enmiendas, siendo en los tratamientos que incorporaron la enmienda de alperujo compostado donde se observaron las mayores reducciones. Así, para los tratamientos con un 5% de esta enmienda y con respecto a los suelos originales, se aprecia una reducción de 1.5, 1.9, 1.3 y 2.4 veces para S1, S2, S3 y S4, respectivamente (Tabla 5.3.3.).

En los valores recogidos en la Tabla 5.3.3. se observa que la aplicación de residuos de almazaras, independientemente del tipo utilizado, afectó considerablemente al movimiento del herbicida en el suelo. La adición de alperujo fresco disminuyó las pérdidas por lixiviación del herbicida con respecto a los suelos originales. Así, para los tratamientos que incorporaron la mayor dosis de alperujo fresco, el porcentaje total de herbicida lixiviado se redujo en 2.7, 2.4; 1.4 y 1.5 veces con respecto al de los suelos originales, S1, S2, S3 y S4, respectivamente (Tabla 5.3.3.; Figuras 5.3.6.B y 5.3.7.B). Esta situación lleva asociada ventajas tanto medioambientales, en referencia a la prevención de la contaminación de aguas por el herbicida, como económicas, en relación a que los agricultores podrían reducir las dosis y aplicaciones del mismo al no perderse por lixiviación (López-Piñeiro et al., 2012). Estos resultados pueden ser atribuidos al importante incremento registrado en los valores de k_d en los suelos que incorporaron la enmienda (Tabla 5.3.1.), como ha sido ampliamente descrito por diversos autores en diferentes herbicidas (Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010).

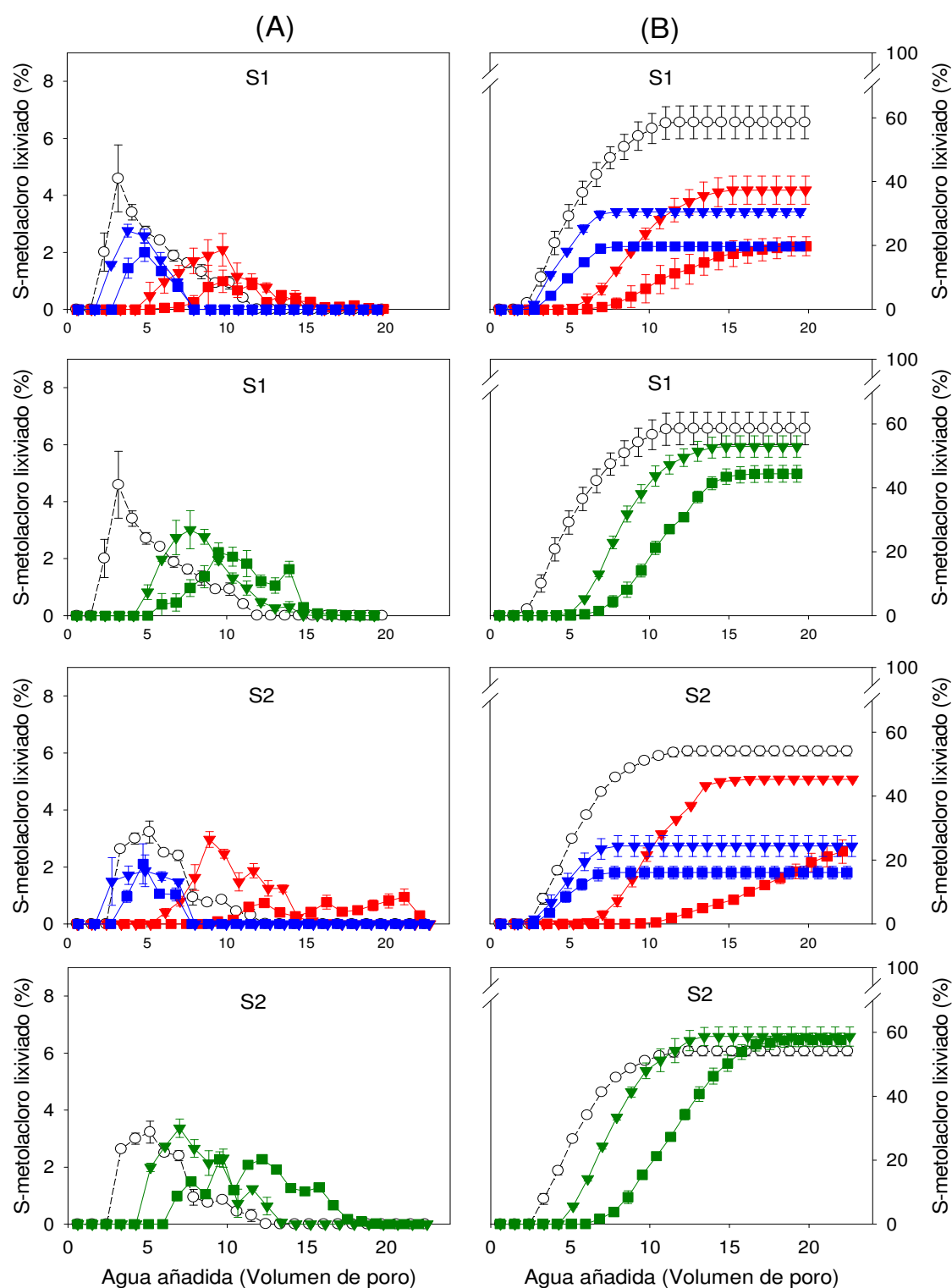


Figura 5.3.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro en los tratamientos de los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son:

suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—),
AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

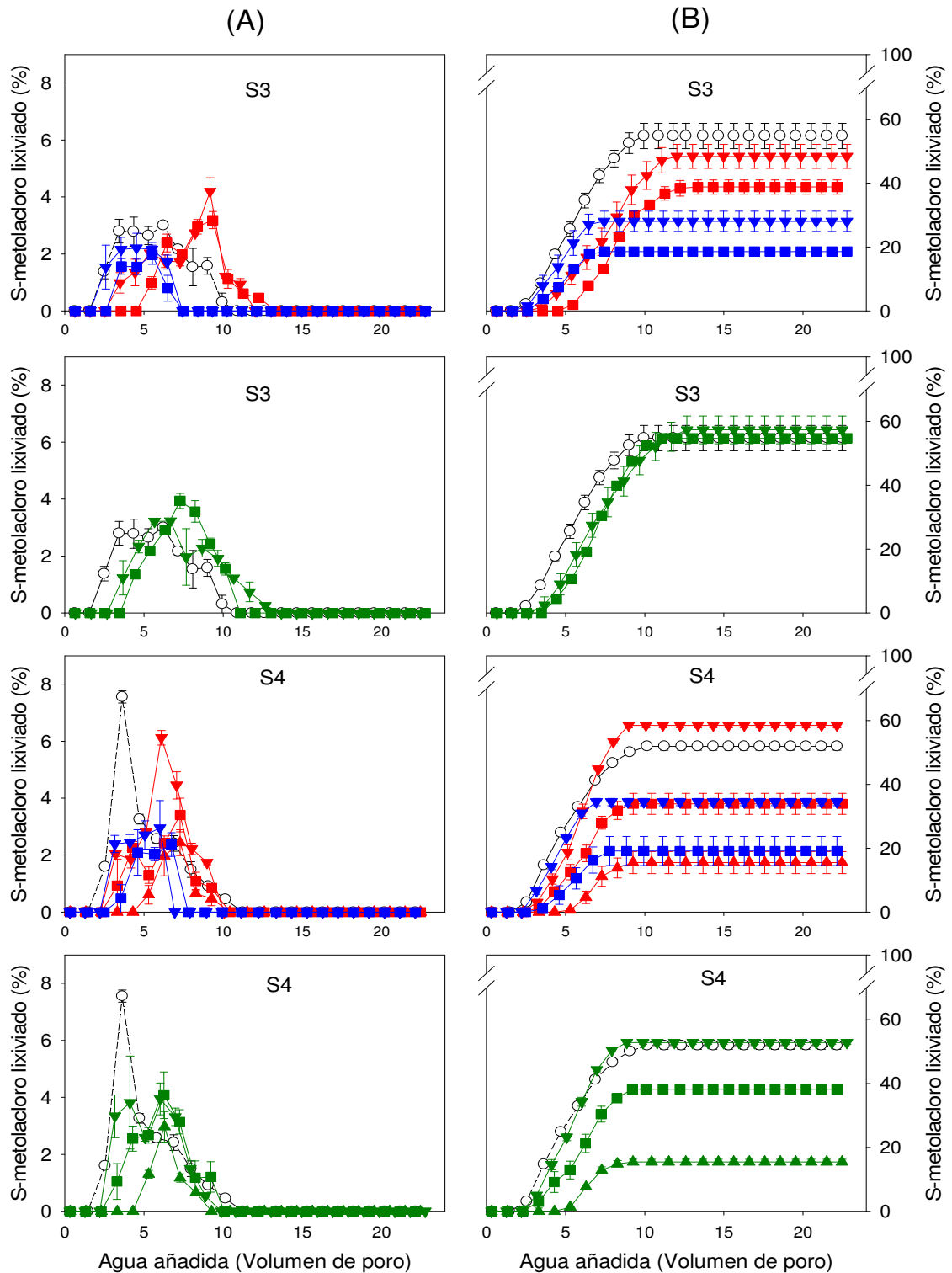


Figura 5.3.7. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolacoloro en los tratamientos de los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (-O-), A2.5 (▼), A5 (■), A10 (▲), O2.5 (▼), O5 (■), O10 (▲), AC2.5 (▼), AC5 (■).

Tabla 5.3.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de S-metolacoloro.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (µM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S1	2.33a	0.78b	53.5e	21.8a	24.7
S1A2.5	5.18d	0.47a	37.3bc	36.2b	26.5
S1A5	6.11e	0.41a	19.8a	47.5c	32.7
S1O2.5	5.04d	0.63a	52.9de	22.0a	25.1
S1O5	5.63f	0.56a	44.4cd	27.2a	28.4
S1AC2.5	2.76b	0.64a	30.5b	47.0c	22.5
S1AC5	3.13c	0.52a	19.7a	40.9b	39.4
S2	2.73a	0.77c	54.1d	17.3a	28.6
S2A2.5	5.54c	0.67bc	45.3c	35.2c	19.5
S2A5	8.79e	0.33a	22.8b	55.5d	21.7
S2O2.5	4.57b	0.78c	58.7d	23.3b	18.0
S2O5	6.54d	0.63abc	57.6d	26.5b	15.9
S2AC2.5	2.79a	0.61abc	24.4b	53.6d	22.0
S2AC5	3.06a	0.41ab	16.1a	52.2d	31.7
S3	1.86a	0.75ab	54.8de	32.6ab	12.6
S3A2.5	3.48d	1.01c	48.4d	37.4ab	14.2
S3A5	5.15f	0.75ab	38.8c	44.4b	16.8
S3O2.5	3.33d	0.71ab	57.6e	30.5a	11.9
S3O5	3.83e	0.96c	54.2de	40.0ab	5.80
S3AC2.5	2.59b	0.73ab	28.1b	43.6b	28.3
S3AC5	2.92c	0.56a	18.6a	41.5ab	39.9
S4	2.16a	1.34c	51.9c	32.7ab	15.3
S4A2.5	2.89cd	1.28c	58.5c	32.7ab	8.80
S4A5	2.98cd	0.82a	33.9b	27.8a	38.3
S4A10	5.29e	0.55a	15.9a	63.6d	20.5
S4O2.5	2.85c	1.02b	52.9c	31.4a	15.7
S4O5	2.97cd	0.98b	38.2b	27.8a	34.0
S4O10	5.29e	0.64a	15.8a	45.2c	39.0
S4AC2.5	2.53b	0.82a	34.9b	38.6ab	26.4
S4AC5	3.19d	0.55a	19.8a	36.4ab	43.7

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

La adición de orujo provocó un incremento en el porcentaje total de herbicida lixiviado con respecto al obtenido en los suelos que aplicaron alperujo fresco, ofreciendo valores similares y, en ocasiones, superiores a los registrados en los suelos originales (Tabla 5.3.3.). Estos resultados pueden ser atribuidos al mayor contenido en COS presente en el orujo que, de acuerdo con Peña et al. (2013) y López-Piñeiro et al. (2012), podrían formar complejos solubles con el herbicida y, en consecuencia, incrementar su movilidad. No obstante, tras la aplicación de una dosis equivalente al 10% orujo se produjo una reducción muy importante en el porcentaje de herbicida lixiviado, y muy similar a la ocurrida tras aplicar 10% de alperujo fresco, obteniéndose una cantidad de herbicida lixiviada, en ambos suelos enmendados, de aproximadamente 16% frente al 52% registrado en el suelo original S4. Este hecho es atribuible al elevado incremento detectado en los valores de k_d tras adicionar al suelo una dosis equivalente al 10% de ambas enmiendas (Tabla 5.3.1.).

Los menores porcentajes de herbicida lixiviado se obtuvieron en los tratamientos que incorporaron alperujo compostado. Así, para el tratamiento que incorporó una dosis equivalente a 5% de esta enmienda el porcentaje total de herbicida decreció 2.7, 3.4, 2.9 y 2.6 veces con respecto a la de los suelos originales S1, S2, S3 y S4, respectivamente (Tabla 5.3.3.). Estos resultados adquieren gran relevancia si se tiene en cuenta que este herbicida es uno de los tres más usados en el mundo dentro de la familia de las cloroacetanilidas (Martins et al., 2007), tratándose de una sustancia con elevada toxicidad y que, por tanto, su lixiviación puede representar una potente fuente de contaminación de aguas subterráneas (Ferrer et al., 1997; Rodrigues y Almeida, 1998; Scribner et al., 2000; Liu et al., 2001). El diferente comportamiento observado en la movilización del herbicida en los suelos enmendados con alperujo fresco y compostado puede ser atribuido a las diferencias en la reversibilidad de la adsorción. En la Tabla 5.3.1. se puede comprobar que en los

suelos que incorporaron alperujo compostado los valores de histéresis son más elevados que en los que incorporaron alperujo fresco.

Otro aspecto que podría explicar la menor lixiviación del herbicida tras la aplicación de la enmienda compostada es la mayor tasa de degradación en los suelos con alperujo compostado (Tabla 5.3.2.). También, el menor contenido en COS presente en la enmienda de alperujo compostado podría justificar la menor lixiviación del herbicida presentada en los suelos que incorporan esta enmienda (Tabla 5.1.1.).

Con el objetivo de conocer la distribución del herbicida retenido en la columna, se procedió a la extracción del mismo a diferentes profundidades. Los valores obtenidos en dicha extracción quedan recogidos en la Tabla 5.3.4. La distribución del herbicida para todos los tratamientos que recibieron enmiendas fue muy diferente a la de los suelos originales. Así, de media para todos los suelos estudiados, tras la aplicación de las enmiendas a una dosis equivalente a 5% se produjo un incremento de 1.93, 1.66 y 2.07 veces en la extracción de S-metolaclo-ro en los primeros 10 cm de la columna, para las enmiendas de alperujo fresco, orujo fresco y alperujo compostado, respectivamente. Estos resultados están en consonancia con los previamente descritos tanto en el capítulo de adsorción-desorción como en el de lixiviación, donde la mayor adsorción del herbicida, se produjo en los suelos enmendados, reduciendo en los mismos su lixiviación e incrementando, de esta forma, su extracción en los primeros centímetros de la columna (Cabrera et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2010).

Tabla 5.3.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de S-metolacoloro extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución.

	(0-5) cm	(5-10) cm	(10-15) cm	(15-20) cm
S1	3.75	3.96	5.52	8.59
S1A2.5	6.74	10.1	8.42	10.9
S1A5	12.3	10.3	11.8	13.1
S1O2.5	4.80	4.78	5.86	6.53
S1O5	8.87	6.15	6.51	5.68
S1AC2.5	12.7	14.4	11.4	8.50
S1AC5	11.4	7.49	12.1	9.94
S2	5.34	3.54	4.85	3.52
S2A2.5	6.08	8.10	7.31	13.66
S2A5	9.07	10.5	15.2	20.7
S2O2.5	7.09	6.22	4.5	5.52
S2O5	12.2	4.91	4.47	4.93
S2AC2.5	12.8	18.1	11.0	11.7
S2AC5	9.22	17.0	13.1	12.8
S3	11.7	9.13	5.51	6.28
S3A2.5	9.42	10.42	9.00	8.60
S3A5	12.4	11.9	11.6	8.48
S3O2.5	10.5	8.25	6.66	5.06
S3O5	10.3	17.2	5.30	7.20
S3AC2.5	6.69	11.5	14.3	11.1
S3AC5	9.39	14.1	8.18	9.75
S4	6.99	1.37	7.27	17.1
S4A2.5	7.48	7.93	9.58	7.73
S4A5	4.72	7.24	6.96	8.89
S4A10	13.9	24.5	13.7	11.5
S4O2.5	4.18	5.69	9.79	11.7
S4O5	4.72	7.24	6.96	8.89
S4O10	17.1	7.80	16.4	3.91
S4AC2.5	8.44	7.27	10.0	12.9
S4AC5	8.40	6.11	11.0	10.9

Al comparar los resultados obtenidos en el estudio de lixiviación con los herbicidas S-metolacoloro y MCPA, se aprecian diferencias importantes entre ambos. En los suelos originales, las pérdidas por lixiviación del MCPA siempre fueron superiores a las obtenidas para el herbicida S-metolacoloro, probablemente, debido a razones como la mayor solubilidad en agua que presenta el MCPA (0.825 g L^{-1} para 20°C) con respecto al S-metolacoloro (0.488 g L^{-1} para 20°C) y los mayores valores de k_d que mostraron los suelos para el S-metolacoloro con respecto al MCPA (Tablas 5.3.1. y 5.2.1.). Los efectos obtenidos tras la aplicación de las enmiendas en fresco (alperujo y orujo) también han resultado diferentes. Así, mientras que para MCPA la aplicación de estas enmiendas supuso un incremento en su movilidad, en el caso de S-metolacoloro supuso un descenso de la misma y, en consecuencia, las pérdidas por lixiviación se redujeron, especialmente con la adición de alperujo. Con la enmienda de alperujo compostado se produjeron en ambos herbicidas disminuciones considerables en las cantidades lixiviadas de los mismos. No obstante, destacar que los descensos más fuertes se registraron con el herbicida S-metolacoloro.

5.3.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo

5.3.2.1. Estudios de adsorción-desorción

Las isothermas de adsorción del S-metolacoloro en los tratamientos seleccionados para este estudio se representan en la Figura 5.3.8. Estas isothermas en el suelo original y los enmendados con orujo son de tipo C ($n_f=1$) según la clasificación de Giles et al. (1960), en la que el principal mecanismo de adsorción es una partición constante entre el soluto y los coloides del suelo, de modo que el número de sitios de adsorción se mantiene constante en un amplio intervalo de concentraciones (Bedmar et al., 2011). Por el contrario, las isothermas en los suelos que incorporaron alperujo envejecido en condiciones de campo son de tipo L ($n_f < 1$) caracterizadas por que, a

medida que transcurre la isoterma, aumenta la dificultad de adsorción de las moléculas del herbicida por no encontrar sitios de adsorción vacantes.

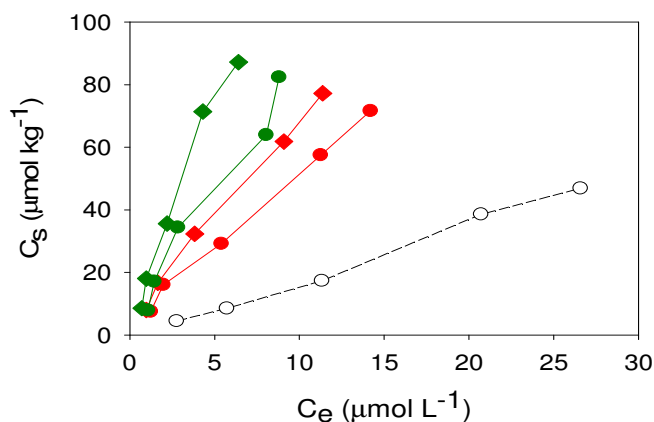


Figura 5.3.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de S-metolaclo. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

Tras el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich, se calcularon los parámetros de adsorción y desorción para los diferentes tratamientos, los cuales se detallan en la Tabla 5.3.5. Junto con los parámetros de adsorción se recogen los coeficientes de ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich, y como muestran sus elevados valores ($R^2 \geq 0.944$) dicho ajuste fue siempre satisfactorio.

Tabla 5.3.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de S-metolaclo.

	n_f	$K_{d10\mu M}$	$K_{d10\mu M CO}$	R^2	H 50
S4	1.06b	1.65a	167a	0.995	5.49a
S4AA5	0.862a	5.26b	299c	0.980	6.67b
S4AA10	0.877ab	7.04c	255b	0.988	8.73c
S4OA5	0.971ab	9.22d	452d	0.944	10.5d
S4OA10	1.01ab	15.47e	452d	0.968	12.9e

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

De forma similar a lo que ocurrió tras la aplicación de las enmiendas a nivel de laboratorio, la aplicación tanto de alperujo como orujo en campo, incrementó de forma significativa ($p < 0.05$) el coeficiente k_d (Tabla 5.3.5.), con respecto al suelo original, obteniéndose una significativa ($p < 0.001$) y elevada correlación ($r = 0.899$) entre este parámetro y el contenido en COT. Varios estudios han demostrado el efecto positivo de la aplicación de enmiendas orgánicas en la adsorción de pesticidas al suelo (Sluszný et al., 1999; Albarrán et al., 2003; López-Piñeiro et al., 2010; Cañero et al., 2012; Peña et al., 2013) especialmente en aquellos con bajo contenido en materia orgánica (Briceño et al., 2007), como el seleccionado para este estudio.

Comparando el efecto de ambas enmiendas se observó que el incremento de k_d , si bien se produce con ambas, es con la aplicación de orujo cuando alcanzó sus máximos valores (Tabla 5.3.5.). La diferente transformación de la materia orgánica procedente de las enmiendas debido a los procesos de humificación podría ser, probablemente, la responsable de este comportamiento (López-Piñeiro et al., 2011b). Así, los índices de humificación registrados en los tratamientos que incorporaron alperujo son superiores a los de orujo (14.0, 14.5, 11.1 y 8.55) para S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10, respectivamente. Estos resultados reflejan una mayor

mineralización del alperujo en comparación con la del orujo, que se traduce en un mayor contenido en COT para éstos, 17.6, 27.6, 20.4 y 34.2 g kg⁻¹ para S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10, respectivamente.

Los resultados obtenidos en los valores de k_d con las enmiendas transformadas en campo difieren de los encontrados con la aplicación de las mismas frescas en laboratorio (Tablas 5.3.5. y 5.3.1.). Se comprueba que, mientras que con la adición de enmiendas frescas los mayores incrementos de k_d se obtuvieron con alperujo, con las transformadas en condiciones de campo estos incrementos fueron mayores con orujo, resultados que coinciden con los valores de COT registrados en campo y laboratorio.

En la Figura 5.3.9. se representan las isotermas de adsorción-desorción del herbicida S-metolacoloro en los suelos seleccionados para este estudio, comprobándose que los tratamientos con las enmiendas aplicadas en campo presentaron valores de histéresis superiores a la del suelo original (Tabla 5.3.5.). Estos resultados sugieren que la adsorción del S-metolacoloro no es desorbida fácilmente en los suelos en los que las enmiendas han experimentado transformación en condiciones de campo, a diferencia de la mayor reversibilidad presentada en los enmendados en el laboratorio con las enmiendas frescas. Esta situación ha sido descrita por López-Piñeiro et al. (2010, 2011b) y es atribuida al mayor contenido en COS observado en los tratamientos enmendados en el laboratorio que, en comparación con los tratamientos enmendados en campo, presentaron un contenido en COS aproximadamente 12.8 veces inferior, si consideramos valores medios para ambas enmiendas.

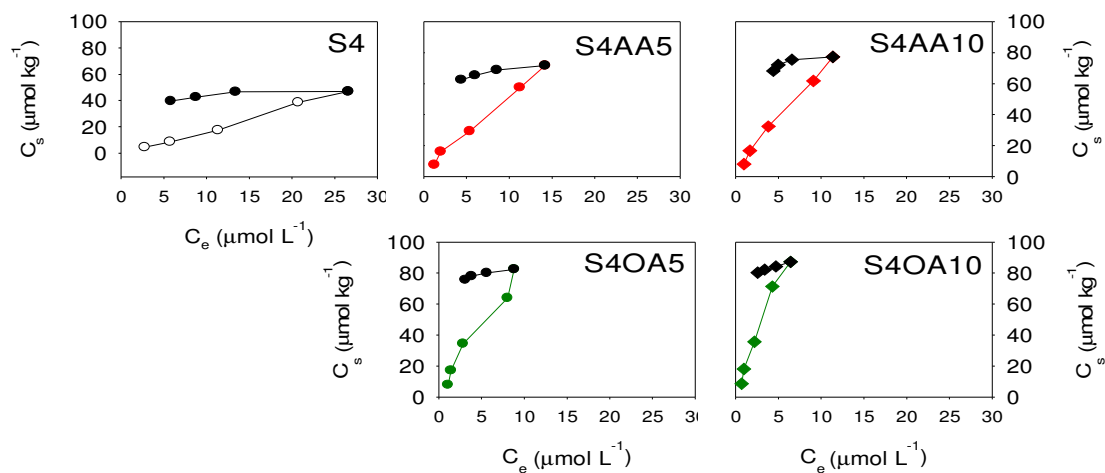


Figura 5.3.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de S-metolaclozoro. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

5.3.2.2. Estudios de disipación

En la Figura 5.3.10. se representan las curvas de disipación del herbicida S-metolaclozoro (A) junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B) en los diferentes tratamientos seleccionados para el estudio de disipación de los suelos enmendados en campo.

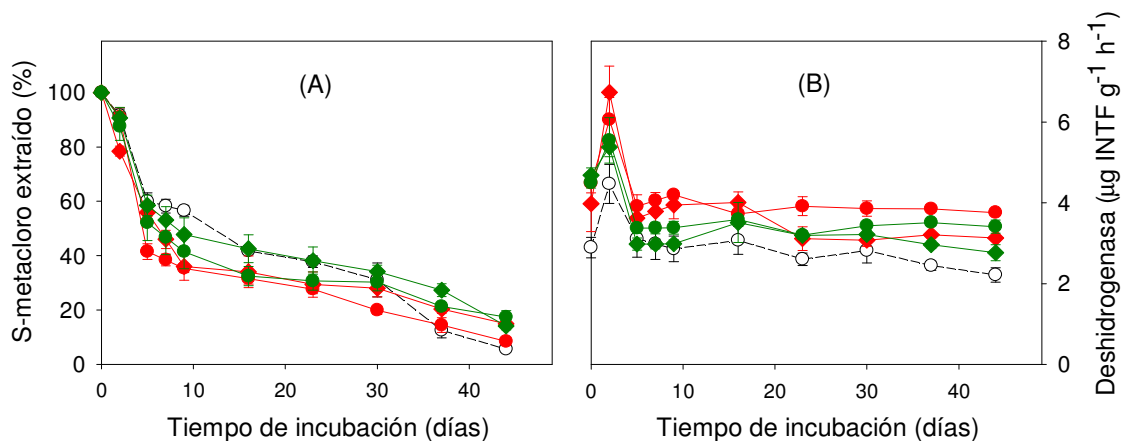


Figura 5.3.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de *S*-metolacloro (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

Las curvas de disipación ponen de manifiesto que existió un rápido descenso de la concentración inicial del herbicida de forma que, transcurridos los 10 primeros días del experimento, el porcentaje de *S*-metolacloro extraído con respecto al total aplicado en el suelo original es aproximadamente del 57%, y en los tratamientos con enmienda este porcentaje osciló entre 35 y 47%. A partir de estos primeros días, la disipación del herbicida continuó siendo importante, aunque a una velocidad menor que la de la primera fase del estudio, como así demuestra la menor pendiente de la curva en este periodo del ensayo (Figura 5.3.10.A).

El comportamiento del herbicida en las curvas de disipación concuerda con lo observado en los valores de AD en el transcurso del experimento (Figura 5.3.10.B), coincidiendo los valores de AD más elevados con las fuertes disipaciones del herbicida que fueron registradas en los primeros días del ensayo. Así, para todos los

tratamientos, la actividad enzimática registrada en los 7 primeros días representó aproximadamente el 46% del total para todo el estudio.

Es importante destacar que la aplicación continuada en campo de alperujo y orujo, con las dosis estudiadas en este trabajo, incrementó la actividad microbiana del suelo (Tabla 5.3.6.), como muestran los incrementos producidos en AD. Este hecho concuerda con Sampedro et al. (2009) quienes revelaron que los residuos de la extracción de aceite de oliva no tuvieron efecto tóxico en los microorganismos del suelo, sugiriendo que los tratamientos previos de estos residuos destinados a eliminar compuestos potencialmente tóxicos, podrían no ser siempre necesarios. A este respecto, López-Piñeiro et al. (2011a; 2011c) también concluyeron que estos residuos no generaron ningún efecto negativo en los microorganismos edáficos con dosis inferiores a 60 Mg ha⁻¹año⁻¹.

La aplicación de S-metolacoloro, para todos los suelos estudiados, provocó una mayor actividad microbiana (Tabla 5.3.6.). Efectos similares fueron descritos previamente por otros autores aunque con diferentes herbicidas (Haney et al., 2002; Ferreira et al., 2006).

Tabla 5.3.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolacoloro y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
S4	18.1b	0.925	1.37a	2.89a
S4AA5	14.6a	0.837	1.97b	4.49b
S4AA10	18.1b	0.886	2.71c	3.98ab
S4OA5	19.2b	0.827	1.89b	4.50b
S4OA10	18.3b	0.902	2.17bc	4.68b

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En estudios realizados por Cao et al. (2008) donde se analizó la disipación del herbicida S-metolacoloro en suelos dedicados al cultivo del maíz, se presentaron unas curvas de degradación del herbicida muy similares a las representadas en la Figura 5.3.10.A y unos valores de $t_{1/2}$ para el herbicida entre 12 y 15 días, también muy similares a los presentados en la Tabla 5.3.6. De la observación de esta tabla se desprende que los valores de $t_{1/2}$ en suelos originales y enmendados en campo fueron muy similares, independientemente del tipo de enmienda aplicada. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por López-Piñeiro et al. (2010, 2011b) en los herbicidas diuron y terbutilazina. Aunque la mayor capacidad de adsorción de estos suelos enmendados podría haber limitado la biodisponibilidad de las moléculas del herbicida (Piutti et al., 2002; Cabrera et al., 2010), este hecho podría haber sido contrarrestado por el incremento en la actividad microbiana (Tabla 5.3.6. y Figura 5.3.10.B).

Al comparar los resultados obtenidos en los valores de $t_{1/2}$ tras la aplicación de alperujo y orujo en campo (Tabla 5.3.6.), se observan grandes diferencias con los obtenidos con estas enmiendas frescas en laboratorio (Tabla 5.3.2.). Es apreciable una considerable disminución de $t_{1/2}$ en los tratamientos que incorporaron las enmiendas

en campo con respecto a los que los recibieron frescas en laboratorio. Este hecho podría ser explicado por el mayor incremento que experimenta AD en los suelos enmendados en campo. Así, en los tratamientos S4AA10 y S4OA10 la AD fue 1.24 y 1.47 veces superior a la de los tratamientos S4A10 y S4O10. Además, como se ha descrito en el capítulo referente al herbicida MCPA, los microorganismos en los suelos en los que las enmiendas se transforman en condiciones de campo, pueden haber utilizado preferentemente el herbicida como fuente de carbono y energía, en lugar de la fracción lábil de la materia orgánica del suelo (COS), la cual es significativamente menor en los suelos que incorporan las enmiendas en campo (Tabla 5.1.1.).

5.3.2.3. Estudios de lixiviación

Al igual que se hizo en el capítulo del herbicida MCPA, los resultados se presentaran en dos apartados, dependiendo del tipo de columna empleada en cada uno de ellos.

5.3.2.3.1. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas alteradas

Las curvas de elución relativas para el herbicida S-metolacoloro se representan en la Figura 5.3.11.A, y las de elución acumuladas en la Figura 5.3.11.B.

Las curvas de elución relativas tienen una forma de campana, siendo similares a las obtenidas en la sección 5.3.1.3. en los ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio. Nuevamente se produjo un retraso en el inicio de la lixiviación para los suelos enmendados (Tabla 5.3.7.), incrementándose el volumen de poro relativo al inicio de la lixiviación en un factor de 1.58 y de 2.73, para las dosis equivalentes a 5 y 10%, indistintamente del residuo empleado. Como se observa en las curvas de elución relativa (Figura 5.3.11.A) y en los valores presentados en la Tabla 5.3.7., se produjo un descenso muy significativo ($p < 0.05$) en la cantidad máxima de

herbicida lixiviado para un día. De forma que mientras en el suelo original se alcanzó un valor de 1.34 μM , en los suelos enmendados fue próximo a 0.20 μM , situación que conllevó a una disminución también muy significativa ($p < 0.05$) en el porcentaje total de herbicida lixiviado, con respecto al original (Figura 5.3.11.B y Tabla 5.3.7.). Este hecho es atribuible al incremento producido en la capacidad de adsorción del herbicida cuando los residuos de almazara son aplicados. Así, un análisis de correlación reveló que la cantidad de herbicida lixiviada se correlacionó significativamente ($p < 0.01$) y negativamente ($r = -0.705$) con los valores de k_d .

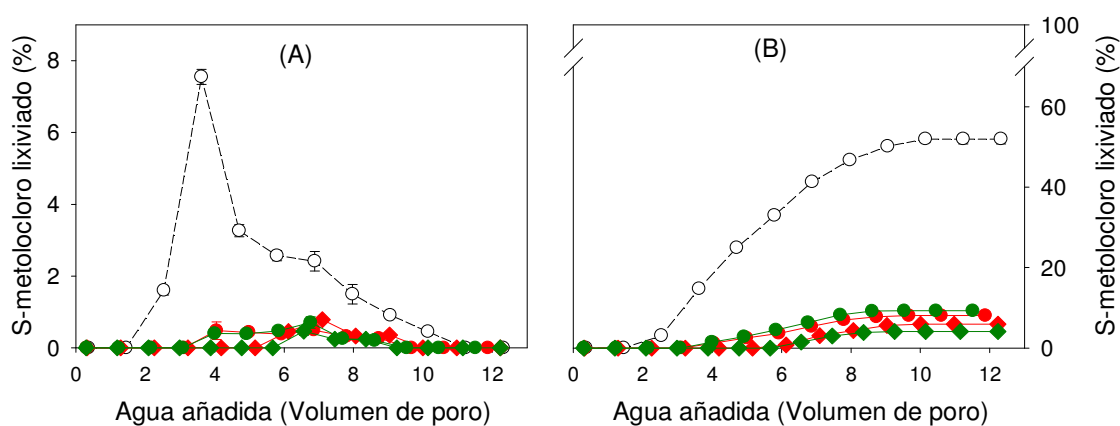


Figura 5.3.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolaclo. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—). Columnas alteradas.

Tabla 5.3.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de S-metolacoloro. Columnas alteradas.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S4	2.16a	1.34b	51.9c	32.7a	15.4
S4AA5	3.43b	0.19a	8.05b	55.8b	36.2
S4AA10	5.81c	0.22a	5.88a	47.2ab	46.9
S4OA5	3.38b	0.20a	9.33b	42.0ab	48.7
S4OA10	5.97c	0.14a	4.11a	44.1ab	51.8

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Es importante también destacar el menor porcentaje de herbicida lixiviado en los suelos enmendados en campo (Tabla 5.3.7.) frente a los enmendados en laboratorio (Tabla 5.3.3.). Así, mientras que con alperujo la lixiviación del herbicida se redujo en el tratamiento S4AA10 por un factor de 2.70 con respecto al tratamiento S4A10, con orujo se redujo en el tratamiento S4OA10 por un factor de 3.84 con respecto al tratamiento S4O10. Estos resultados podrían ser atribuidos a la mayor degradación que experimentó el herbicida en los suelos enmendados en campo con respecto a los enmendados en laboratorio. Además, la mayor irreversibilidad en la adsorción en los tratamientos que incorporan las enmiendas en campo contribuye también a explicar los resultados obtenidos.

En la Tabla 5.3.8. se muestran los porcentajes de herbicida extraído en las diferentes profundidades de la columna, una vez que la lixiviación del herbicida en la misma ha concluido. La distribución del S-metolacoloro en el interior de la columna es muy diferente en los suelos enmendados en comparación con el original, constatándose una mayor presencia del herbicida en los 10 primeros centímetros de las columnas de los suelos enmendados en referencia a la del original.

Tabla 5.3.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de S-metolacoloro extraído a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas.

	(0-5)cm	(5-10)cm	(10-15)cm	(15-20)cm
S4	6.99	1.37	7.27	17.1
S4AA5	11.6	22.5	10.6	11.1
S4AA10	11.0	14.0	8.94	13.3
S4OA5	7.77	8.80	14.6	10.8
S4OA10	13.7	13.4	8.28	8.76

Es destacable los elevados porcentajes de adsorción irreversible + mineralizado presentes en los suelos enmendados en campo (Tabla 5.3.7.). Estos resultados están en consonancia con los observados en los estudios de adsorción y disipación, en los que una mayor capacidad de adsorción, mayor irreversibilidad, y mayor tasa de degradación fueron registradas en los suelos enmendados (Tablas 5.3.5. y 5.3.6.).

5.3.2.3.2. Estudios de lixiviación en experiencias con columnas inalteradas

En la Figura 5.3.12. se muestran las curvas de elución relativas (A) y las acumuladas (B), para el herbicida S-metolacoloro, mediante el uso de columnas inalteradas. Al igual que sucedió en las columnas alteradas, se observa un retraso en el comienzo de la lixiviación para los suelos enmendados y una disminución tanto en la concentración máxima como en el porcentaje total de herbicida lixiviado (Figura 5.3.12. y Tabla 5.3.9.). Nuevamente, existe una correlación significativa ($p < 0.01$) y negativa ($r = -0.720$) entre los valores de k_d y el porcentaje total de herbicida lixiviado.

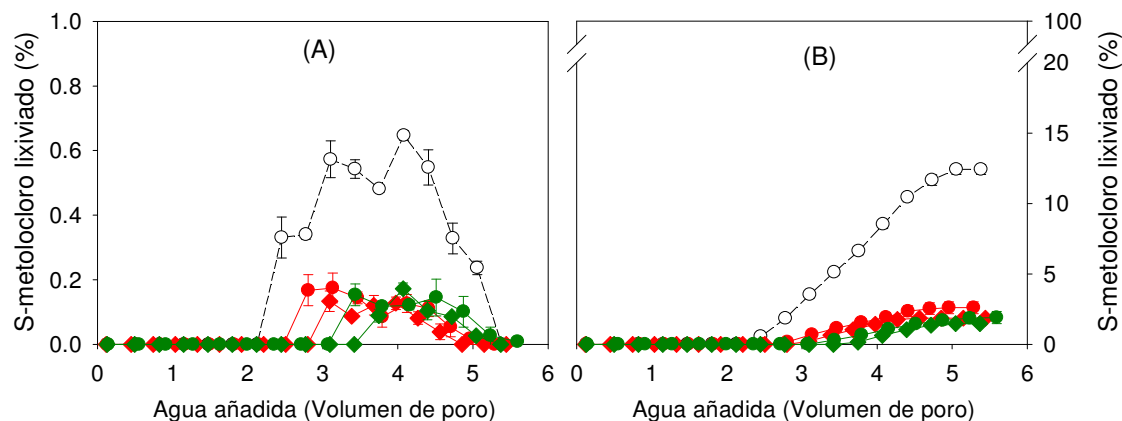


Figura 5.3.12. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de S-metolaclo-ro. Las

barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son:

suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

Columnas inalteradas.

Comparando los resultados obtenidos en los experimentos con diferentes tipos de columnas (alteradas e inalteradas), se comprueba que, con respecto al suelo original, la reducción en la cantidad de herbicida lixiviado es similar en ambas columnas (Tabla 5.3.7. y 5.3.9.). Así, en relación con el suelo original, en los experimentos con columnas alteradas en los tratamientos S4AA10 y S4OA10 el porcentaje de herbicida lixiviado se redujo por un factor de 8.82 y 12.6, respectivamente; valores muy similares a los obtenidos con columnas inalteradas, con una reducción por un factor de 6.67 y 12.8 para estos tratamientos. Sin embargo, al igual que para el herbicida MCPA, los datos obtenidos a partir de las columnas inalteradas reflejan una menor capacidad de lixiviación para S-metolaclo-ro que con columnas alteradas. Esta situación podría estar ocasionada por la desaparición del efecto que ciertas propiedades físicas del suelo (especialmente estructura y porosidad) ejercen sobre la movilidad del herbicida en columnas alteradas.

Tabla 5.3.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de S-metolaclo. Columnas inalteradas

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S4	2.34a	0.52b	12.4c	49.6b	38.0
S4AA5	2.80b	0.19a	2.00b	53.3b	44.7
S4AA10	3.00bc	0.16a	1.86ab	81.9c	16.3
S4OA5	3.31c	0.15a	1.89ab	37.6a	60.5
S4OA10	3.63d	0.17a	0.970a	65.9c	33.1

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En la Tabla 5.3.10. se muestra el porcentaje de herbicida extraído para las diferentes profundidades de las columnas inalteradas. Se aprecia una distribución del herbicida muy diferente entre los suelos enmendados y el original, constatándose un incremento general en los primeros centímetros de las columnas (10 cm) de los suelos enmendados, con respecto al original. Igualmente, se observa que, conforme incrementa la profundidad de la columna, la cantidad de herbicida extraída disminuye considerablemente en los suelos enmendados, situación que no es tan evidente en el original (Tabla 5.3.10.). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los estudios de adsorción y lixiviación presentados previamente (Tablas 5.3.5. y 5.3.9.).

Tabla 5.3.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de S-metolacoloro extraídos a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas inalteradas

	(0-5)cm	(5-10)cm	(10-15)cm	(15-20)cm
S4	18.2	10.2	13.7	7.54
S4AA5	20.9	15.7	8.79	7.88
S4AA10	40.5	21.5	12.6	7.29
S4OA5	15.5	11.4	6.45	4.22
S4OA10	34.8	18.0	8.36	4.77

5.3.2.4. Estudios de persistencia y movilidad en parcelas experimentales

Durante los meses de Octubre, Noviembre, Diciembre de 2009 y Enero de 2010, se ha estudiado el efecto que la adición de alperujo y orujo, “compostado” naturalmente en condiciones de campo, ejerce en la persistencia del herbicida S-metolacoloro en parcelas experimentales que han recibido durante 9 años aplicación continuada de dichas enmiendas.

En la Figura 5.3.13. se representan las cantidades de S-metolacoloro extraído para el suelo original y aquellos enmendados tanto con alperujo (A) como con orujo (B), a diferentes profundidades y transcurridos diferentes tiempos desde la aplicación del herbicida. De la observación de esta figura se desprende que la adición continuada en campo de ambas enmiendas aumentó la cantidad del herbicida extraído. De forma que, en la toma inicial (2 horas) y para 5 cm de profundidad, en el suelo original se recuperó $3.48 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que en los suelos enmendados con alperujo se recuperaron 4.09 y $5.44 \mu\text{g g}^{-1}$, en S4AA5 y S4AA10, respectivamente, y en los enmendados con orujo 3.78 y $4.07 \mu\text{g g}^{-1}$, en S4OA5 y S4OA10, respectivamente.

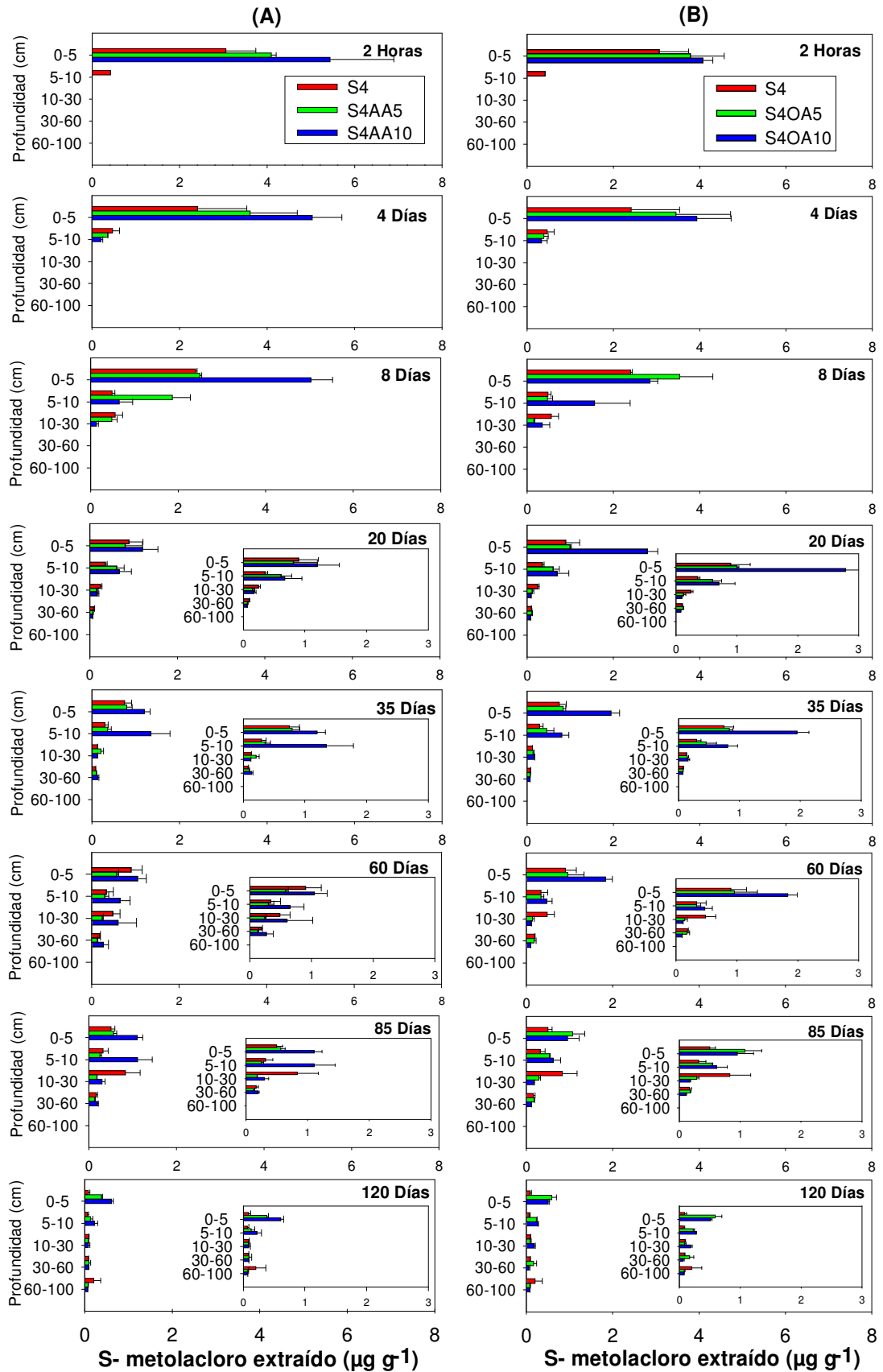


Figura 5.3.13. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la extracción del S-metolacloro a diferentes profundidades y a diferentes días desde la aplicación del herbicida: (A) alperujo, (B) orujo. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Otro aspecto importante a destacar es que transcurridas dos horas desde la aplicación del herbicida, en el tratamiento original éste aparece hasta 10 cm de profundidad, indicando la elevada movilidad del herbicida en el suelo seleccionado. Por el contrario, en los suelos enmendados, independientemente de la dosis y residuo utilizado, solamente aparece herbicida en los primeros 5 cm del suelo. Resultados que concuerdan con los presentados anteriormente en la sección dedicada a evaluar los efectos de las enmiendas en la adsorción del herbicida.

En todos los tratamientos llevados a cabo y hasta el final del ensayo (120 días después de la aplicación del herbicida) S-metolacoloro fue detectado en concentraciones cada vez más bajas (Figura 5.3.13.), observándose diferencias en la distribución del herbicida a lo largo del perfil del suelo entre las parcelas no enmendadas y enmendadas. En el segundo muestreo, transcurridos 4 días desde la aplicación del herbicida, éste se encuentra presente en los primeros 10 cm de suelo, para todos los tratamientos estudiados. Transcurridos 8 días, el herbicida S-metolacoloro es detectado por primera vez desde que se inicio el ensayo a la profundidad de 10-30 cm, en todos los tratamientos, aunque la mayor concentración se obtuvo en el suelo original (Figura 5.3.13.), confirmando así la mayor movilidad que experimentó el herbicida en este tratamiento con respecto a los que incorporaron alguna de las enmiendas. Transcurridos 35 días el herbicida se encontró en los primeros 60 cm del perfil del suelo en cada uno de los tratamientos. Sin embargo, en los primeros 10 cm de profundidad la concentración del herbicida continuó siendo superior en los suelos enmendados que en el original, hecho que no sucedió a otras profundidades. Así, en los primeros 10 cm de suelo y en relación al suelo original, la cantidad de herbicida extraído en S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10 fue 1.14, 1.50, 1.28 y 2.79 veces mayor, respectivamente.

Conforme avanzaron los días en el muestreo, S-metolacoloro continuó su movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo, siendo éste más evidente en el suelo

original, donde la presencia del herbicida para este tratamiento disminuyó en la profundidad de 0-10 cm en todos los periodos de muestreo. De hecho, al final del ensayo, para los 5 cm superficiales la cantidad de herbicida con respecto a la inicial fue 2.47%, 9.32%, 11.3%, 15.6% y 12.5% para los tratamientos S4, S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10, respectivamente, confirmado así que la aplicación en campo de alperujo y orujo incrementaron la persistencia del S-metolacoloro y redujo la lixiviación del mismo. Estos resultados concuerdan con el incremento detectado en la capacidad de adsorción del herbicida en los suelos que recibieron estas enmiendas.

Investigaciones realizadas por Nunes y Vidal (2008) demostraron que la aplicación conjunta de herbicidas desecantes (como glifosato o paraquat) con el S-metolacoloro afectó a la desaparición del mismo, de forma que éste presentó una mayor persistencia, situación que puede contribuir a reducir las dosis y aplicaciones del mismo aunque esta mayor persistencia también podría incrementar los riesgos de lixiviación y puede ser, por tanto, una causa de preocupación (Cabrera et al., 2007; López-Piñeiro et al., 2011b). En cambio, tras los resultados obtenidos con la aplicación de las enmiendas de la industria oleícola, la mayor persistencia del herbicida en el suelo, a priori, no parece facilitar el movimiento del mismo en el perfil del suelo debido, probablemente, a los incrementos que dichas enmiendas ocasionan en su capacidad de adsorción. A partir de los datos obtenidos en el ensayo de campo se ha estimado la disipación que ha sufrido el herbicida S-metolacoloro a lo largo del estudio, ajustando los valores experimentales a una cinética de primer orden (Tabla 5.3.11.). En general, se observa un incremento en los valores de $t_{1/2}$ en los suelos que recibieron las enmiendas (Tabla 5.3.11.).

Tabla 5.3.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de S-metolaclo-ro tras el estudio de persistencia.

Suelos	$t_{1/2}$	R^2
S4	53.3a	0.703
S4AA5	46.2a	0.759
S4AA10	69.3b	0.863
S4OA5	69.3b	0.714
S4OA10	63.0b	0.798

Valores con la misma letra no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En condiciones de campo, diversos autores han estimado valores de $t_{1/2}$ del herbicida metolaclo-ro entre 8 y 85 días (Burgard et al., 1993; O'Connell et al., 1998; Dinelli et al., 2000; Laabs et al., 2002), rango en el que se encuentran los valores de $t_{1/2}$ de S-metolaclo-ro en este estudio, mostrando gran similitud entre ambos herbicidas (O'Connell et al., 1998).

Los valores de $t_{1/2}$ obtenidos para el ensayo de disipación en laboratorio no ofrecieron grandes diferencias entre los tratamientos enmendados y el suelo original (Tabla 5.3.6.). Sin embargo, estos valores obtenidos con el ensayo de persistencia en campo fueron para todos los tratamientos del orden de 2.94 - 3.84 veces superiores a los del estudio elaborado en el laboratorio. La razón que explique este hecho puede encontrarse en la mayor variabilidad de la temperatura y humedad que presenta el suelo bajo condiciones de campo de forma que, una menor temperatura y humedad del suelo, podría haber disminuido la actividad microbiana del mismo. Esta observación se encuentra en consonancia con estudios previos (Walker y Brown, 1985; Rocha y Walker, 1995; Dinelli et al., 2000) donde se han estimado la persistencia de atrazina y metolaclo-ro bajo condiciones de campo y laboratorio, encontrando que la degradación de ambos compuestos se aceleró tras incrementos de humedad y temperatura. Dinelli et al. (2000) analizaron el efecto de la temperatura del suelo en la

degradación de metolacoloro, a través de la ecuación de Arrhenius, indicando que para el rango de temperatura 5-15 °C la energía de activación para el metolacoloro fue 3 ó 4 veces superior a la calculada para el rango de temperatura 15-35 °C.

Cuando se comparan los estudios de persistencia de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro se observa que, en ambos, la aplicación de enmiendas afecta al movimiento de los mismos en el perfil del suelo. Sin embargo, en el caso del MCPA conforme avanzó el ensayo la distribución del herbicida es muy uniforme para todos los tratamientos seleccionados (Figura 5.2.14.), en cambio la distribución del S-metolacoloro es más irregular, de manera que en los tratamientos enmendados, indistintamente de alperujo u orujo, la presencia de herbicida en la parte superficial del suelo (0-10) cm es superior al resto de profundidades, circunstancia que no es tan evidente en el suelo original (Figura 5.3.13.). Esta situación es coherente con los resultados aportados en los estudios de adsorción, donde S-metolacoloro registró mayores valores de k_d con respecto al MCPA (Tablas 5.3.5. y 5.2.5.) y con los reportados en los estudios de lixiviación, donde quedó reflejada la mayor movilidad del MCPA en referencia al S-metolacoloro (Tablas 5.2.9. y 5.3.9.).

5.3.3. Ensayos de bioeficacia

Se ha llevado a cabo un estudio para comprobar el efecto que la adición de los residuos de almazara ejercen sobre la eficacia del herbicida S-metolacoloro. Este herbicida fue seleccionado por presentar la mayor capacidad de adsorción de los tres considerados en este trabajo.

En la Tabla 5.3.12. se presentan los porcentajes de germinación obtenidos tras el estudio de bioeficacia. Uno de los aspectos más importantes a destacar de este estudio es que en las placas en las que se aplicó el herbicida S-metolacoloro, el porcentaje de germinación fue cero (Tabla 5.3.12. y Figura 5.3.14.). Este hecho

demuestra que, a pesar de que el herbicida S-metolacoloro se encontró más retenido en los suelos que recibieron las enmiendas orgánicas (Tablas 5.3.1. y 5.3.5.), la eficacia del herbicida frente a la hierba no se redujo. Resultados similares han sido descritos por Cañero et al. (2011), también para el herbicida S-metolacoloro y *Lolium Perenne* utilizando alperujo.

Por el contrario, en aquellas placas donde no fue aplicado el herbicida S-metolacoloro, las semillas si germinaron en todos los tratamientos (Tabla 5.3.12.). No obstante, como se desprende de la mencionada tabla la aplicación de alperujo y orujo frescos afectó negativamente a la germinación de las semillas. Así, la aplicación de alperujo y, especialmente, orujo en una dosis equivalente a 5%, disminuyó los porcentajes de germinación, siendo el tratamiento S2O5 el que presentó el valor más bajo (5.41%) (Tabla 5.3.12.). Sin embargo, la aplicación de alperujo compostado muestra el efecto contrario al producido por las enmiendas frescas presentando diferencias significativas entre ambos tipos de enmienda ($p < 0.05$). Así, en todos los suelos el porcentaje de germinación aumentó en los tratamientos que recibieron la enmienda compostada, en relación a los obtenidos para las enmiendas frescas. Los porcentajes de germinación también incrementaron en las muestras del suelo S4 en los que alperujo y orujo han sido aplicados en campo, siendo en estos tratamientos, donde se registraron los porcentajes de germinación más elevados (Tabla 5.3.12.).

Tabla 5.3.12. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro y alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la germinación de *Lolium Perenne*.

	Germinación con herbicida (%)	Germinación sin herbicida (%)
S1A5	0a	61.1a
S1O5	0a	30.6a
S1AC5	0a	108b
S2A5	0a	43.3a
S2O5	0a	5.41a
S2AC5	0a	94.6b
S3A5	0a	75.1b
S3O5	0a	32.5a
S3AC5	0a	90.1b
S4A5	0a	91.9c
S4A10	0a	62.2b
S4O5	0a	32.4a
S4O10	0a	16.2a
S4AC5	0a	102c
S4AA10	0a	108c
S4OA10	0a	141d

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Con el objetivo de evaluar si las diferentes enmiendas y la aplicación de S-metolacoloro influyeron en el crecimiento de las plantas, también se determinó la longitud de las mismas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.3.15. De la observación de esta figura se desprende que, la aplicación de las diferentes enmiendas frescas afectó negativamente al crecimiento de las plantas, especialmente cuando se aplicó orujo. Esta situación es muy evidente en los tratamientos del suelo S4, donde para el suelo original las plantas presentaron de media una longitud de 4.31 cm, y tras la aplicación de una dosis equivalente al 10% de alperujo (S4A10) fue de 3.62 cm y de orujo (S4O10) tan sólo de 1.60 cm. Este hecho es atribuible a la

fitotoxicidad de las enmiendas frescas debido, probablemente, al elevado contenido en fenoles hidrosolubles, más abundantes en orujo (14.6 g kg⁻¹) que en alperujo (7.30 g kg⁻¹), y que en alperujo compostado (2.50 g kg⁻¹) como argumentan Roig et al. (2006) y Saadi et al. (2007).

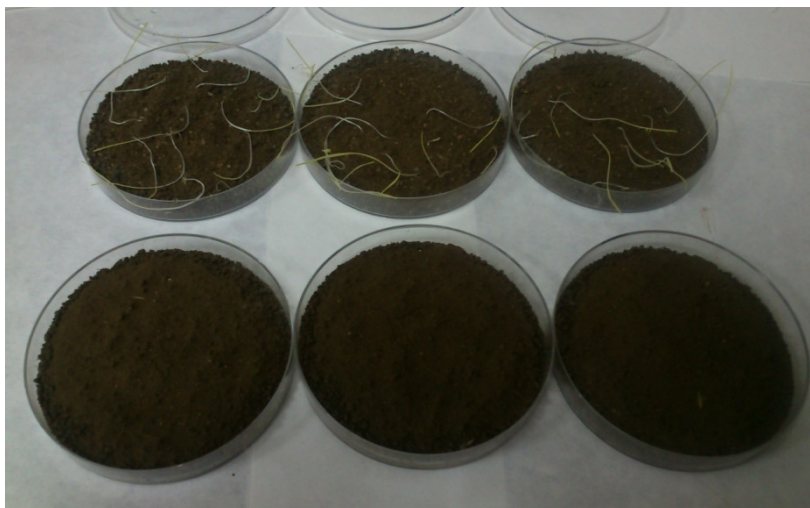


Figura 5.3.14. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro en la germinación de *Lolium Perenne*. Ensayos de bioeficacia.

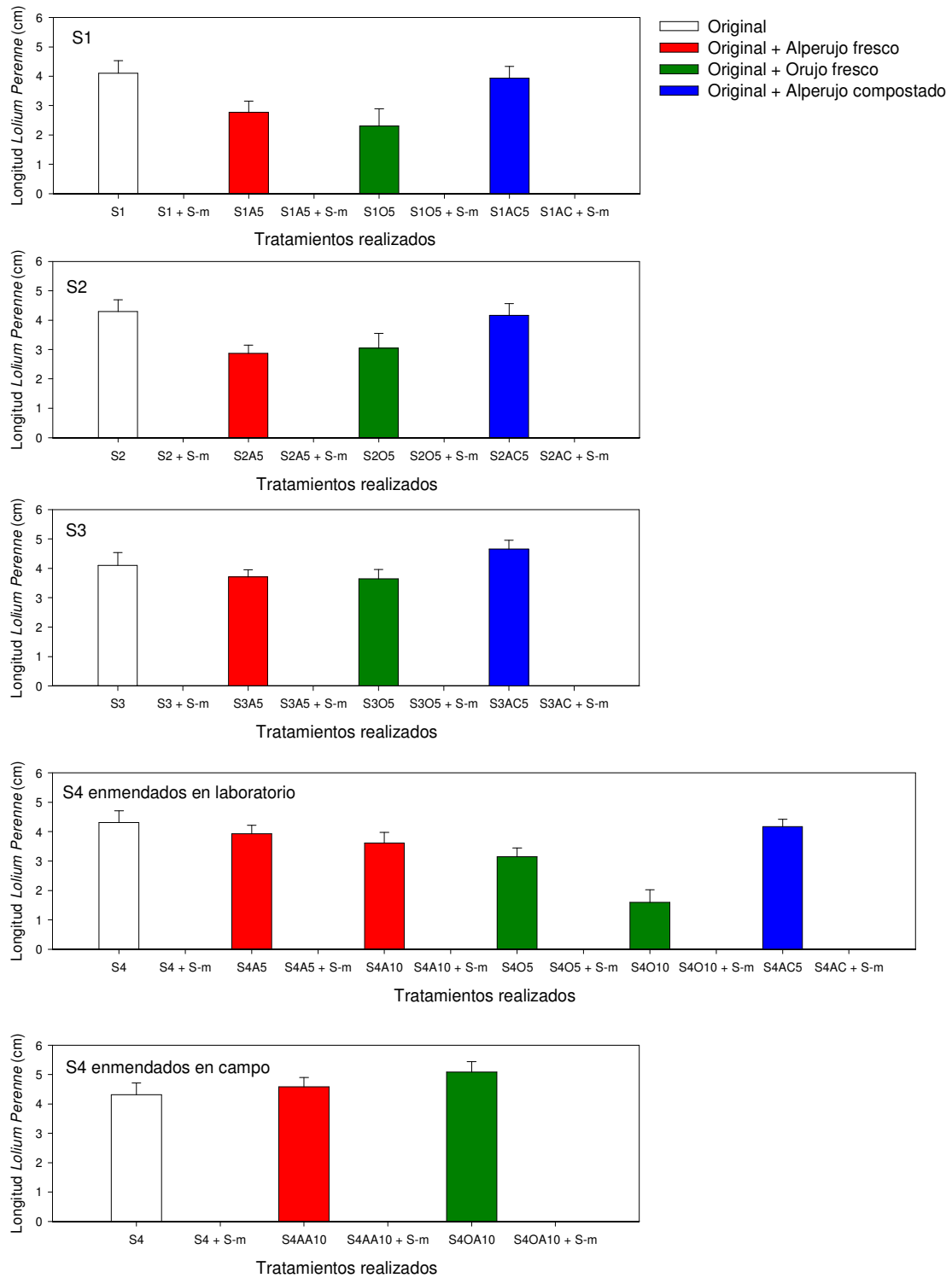


Figura 5.3.15. Efecto de la aplicación en laboratorio de S-metolacoloro y alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la longitud de la planta *Lolium Perenne*. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Sin embargo, la longitud de la planta en los tratamientos que recibieron alperujo compostado en laboratorio no fue inferior a la longitud encontrada en los suelos originales, incluso en el suelo S3AC5 la longitud fue superior (4.66 cm) a la encontrada en S3 (4.10 cm) (Figura 5.3.15.). Igualmente, en los tratamientos en los que los suelos han incorporado alperujo y orujo en campo (S4AA10 y S4OA10) la longitud de la planta fue superior en comparación con la del tratamiento original S4 (Figura 5.3.15.).

Por tanto, la aplicación de alperujo y orujo fresco provocó fitotoxicidad, como demuestran los descensos en los porcentajes de germinación y en la longitud de la planta (Tabla 5.3.12. y Figura 5.3.15.). Sin embargo, esta toxicidad desapareció tras el proceso de “compostaje” natural de ambas enmiendas en el propio suelo, situación que se demuestra con los incrementos obtenidos en los porcentajes de germinación y longitud de la planta en estos tratamientos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4. Estudios con Metribuzina

5.4. ESTUDIOS CON METRIBUZINA

5.4.1. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en laboratorio

5.4.1.1. Estudios de adsorción-desorción

En la Figura 5.4.1. se presentan las isothermas de adsorción para los suelos sin enmendar y enmendados en el laboratorio con alperujo, orujo y alperujo compostado. Tras el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich, se calcularon los parámetros de adsorción y desorción, recogidos en la Tabla 5.4.1. Las intensidades de adsorción (n_f) obtenidas en todos los tratamientos se sitúan por debajo de la unidad ($n_f < 1$), excepto en S3A2.5 y S3O5, por lo que según Giles et al. (1960), las isothermas obtenidas, tanto en suelos originales como enmendados (Figura 5.4.1.), son en general de tipo L, indicando que la adsorción es altamente dependiente de la concentración inicial de la disolución, con mayores parámetros de adsorción a menores concentraciones (Dios et al., 1992; Fernández-Bayo et al., 2009), al igual que ocurría en el caso del herbicida MCPA.

Los valores de los coeficientes de ajuste presentados en la Tabla 5.4.1. fueron en todos los casos elevados ($R^2 \geq 0.929$), indicando que la ecuación de Freundlich explicó satisfactoriamente el proceso de adsorción de este herbicida en todos los suelos seleccionados.

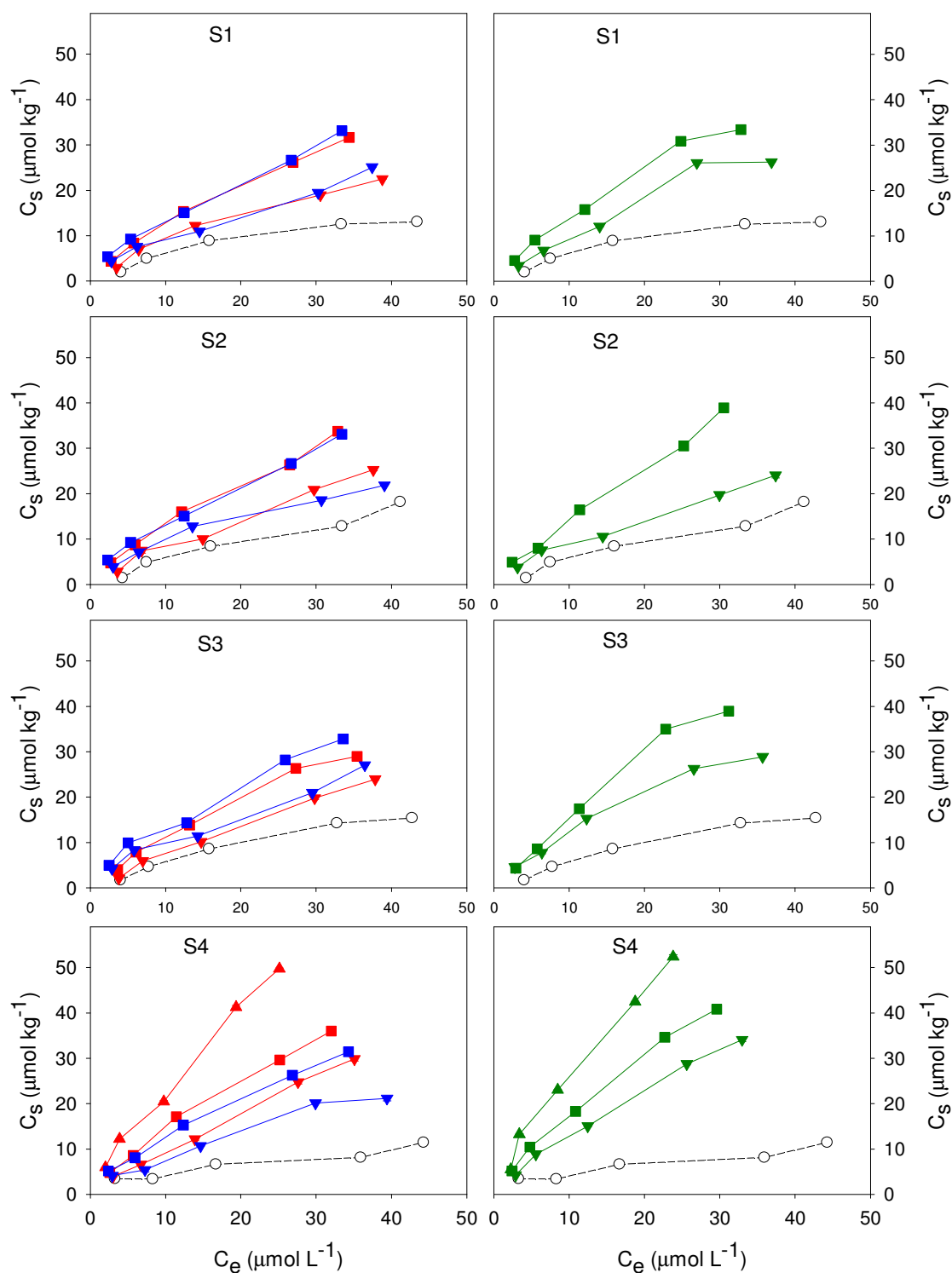


Figura 5.4.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción de metribuzina en los diferentes suelos. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.4.1. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de adsorción y desorción de metribuzina.

	n_f	$k_{d10\mu M}$	$k_{d10\mu M CO}$	R^2	H 50
S1	0.758abc	0.507a	52.7c	0.931	16.3f
S1A2.5	0.793c	0.825b	36.7a	0.966	3.60a
S1A5	0.778bc	1.24d	36.2a	0.997	5.05b
S1O2.5	0.877c	0.943c	44.6b	0.986	7.24c
S1O5	0.808c	1.38e	41.9b	0.993	4.86b
S1AC2.5	0.642a	0.983c	50.6c	0.985	14.5e
S1AC5	0.666ab	1.40e	52.8c	0.996	10.2d
S2	0.720ab	0.460a	68.9b	0.929	11.6f
S2A2.5	0.872c	0.801b	40.5a	0.965	9.32e
S2A5	0.773abc	1.31c	40.5a	0.998	5.32a
S2O2.5	0.710a	0.911b	46.9a	0.984	6.42b
S2O5	0.828bc	1.45f	46.3a	0.988	7.46c
S2AC2.5	0.663a	0.923b	48.7a	0.988	8.49d
S2AC5	0.753ab	1.24c	48.5a	0.996	7.30c
S3	0.709a	0.587a	44.0c	0.960	20.7e
S3A2.5	1.00d	0.675a	23.1a	0.975	7.30b
S3A5	0.853bc	1.07bc	25.8a	0.987	4.55a
S3O2.5	0.751ab	1.19c	43.6c	0.990	4.82a
S3O5	0.953cd	1.46d	36.8b	0.994	5.12a
S3AC2.5	0.679a	1.04b	51.7d	0.976	14.5d
S3AC5	0.698a	1.39d	49.1d	0.981	12.7c
S4	0.647a	0.492a	49.7cde	0.936	19.8e
S4A2.5	0.845b	0.770b	29.7a	0.992	19.1e
S4A5	0.810b	1.42c	34.9a	0.997	14.3d
S4A10	0.819b	2.25e	36.0a	0.989	8.59b
S4O2.5	0.883b	1.29c	51.8d	0.994	24.4f
S4O5	0.809b	1.75d	44.9bc	0.996	8.48b
S4O10	0.866b	2.56f	43.7b	0.957	5.52a
S4AC2.5	0.687a	0.841b	46.7bcd	0.963	12.4c
S4AC5	0.700a	1.44c	54.8e	0.993	8.83b

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

En los suelos originales se observa que el orden de adsorción de metribuzina, de mayor a menor, fue $S3>S1=S4>S2$. De manera que, de los cuatro suelos seleccionados, es el suelo S3, con mayor contenido COT y arcilla (13.4 y 423 g kg^{-1} , respectivamente), el que mayor valor de k_d presenta. Por el contrario, el suelo S2, con el menor contenido en COT y arcilla de los suelos utilizados (6.67 y 142 g kg^{-1} , respectivamente), es el que presenta también el menor valor de k_d , no encontrándose diferencias entre los valores de estas propiedades en los suelos S1 y S4, especialmente en el COT (9.69 y 9.86 g kg^{-1} para el suelo S1 y S4, respectivamente). Los valores de k_d en los suelos originales oscilaron entre 0.460 en S2 y 0.587 en S3. Resultados similares fueron presentados por diversos autores, por ejemplo Sharom y Stephenson (1976) y Singh (2008) encontraron valores de 0.56 y 0.38 en suelos franco arenosos y arenosos, respectivamente.

Los valores relativamente bajos de k_d encontrados en los suelos originales sugieren que estos suelos poseen una capacidad de unión muy débil para la metribuzina y que, en consecuencia, el movimiento de este producto químico debería ser significativamente mayor que en otros suelos. En particular, los valores bajos de k_d presentes en los suelos originales de este trabajo reflejan, probablemente, el bajo contenido en COT de los mismos. Así, los valores de k_d descritos por Jacobsen et al. (2008) se encontraron en el intervalo de 0.73 a 2.90 en suelos superficiales de Dinamarca, los cuales presentaban unos valores de COT entre 16 y 64 g kg^{-1} , muy superiores a los de los suelos de este trabajo, con valores que oscilaron entre 6.7 y 13.4 g kg^{-1} (Tabla 5.1.1.). Igualmente, Daniel et al. (2002) encontraron valores de k_d entre 3.17 y 3.26 en suelos superficiales de Argentina con valores de COT de 19 a 39 g kg^{-1} , de nuevo muy superiores a los presentados en los suelos de este trabajo. Los valores de k_{oc} de los suelos originales en nuestro estudio fueron muy similares entre sí (44.0 a 68.9), situación que parece indicar que el mecanismo de adsorción está relacionada con la unión hidrófoba a la materia orgánica (Morillo et al., 2002).

La aplicación de alperujo fresco tuvo una influencia significativa ($p < 0.05$) en la adsorción de la metribuzina en todos los suelos (Tabla 5.4.1.). Los valores de k_d en los suelos que recibieron esta enmienda fueron mayores que los registrados en los originales, aunque las magnitudes difieren en los cuatro suelos. Así, para los tratamientos con 2.5% y 5% de alperujo los valores de k_d para el herbicida aumentaron por factores de 1.6 y 2.4 en S1, 1.7 y 2.8 en S2, 1.1 y 1.8 en S3, y 1.5 y 2.9 en S4. Un aumento en la adsorción de pesticidas en respuesta a la adición de una enmienda orgánica al suelo se ha puesto de manifiesto en diversos estudios (Sluszný et al., 1999; Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2011b). Además, Delgado-Moreno et al. (2007) revelaron que la adsorción de cuatro herbicidas triazínicos, distintos a metribuzina (terbutilazina, prometrin, simazina, y cianazina) aumentó después de la adición de alperujo fresco en un suelo calcáreo Mediterráneo, especialmente a la dosis de aplicación equivalente al 8%. López-Piñeiro et al. (2011b) encontraron que la adsorción de terbutilazina aumentó en un factor de 4.8 en un suelo franco arcillo arenoso enmendado con alperujo a una dosis equivalente al 5%. De manera similar, Majumdar y Singh (2007) en un suelo franco arenoso de la India revelaron que los valores de k_d la adsorción de metribuzina aumentó desde 0.28 hasta 1.04 y 4.19 aplicando dosis de 5% de estiércol y cenizas volantes, respectivamente. En nuestro estudio, el aumento de la adsorción tras la aplicación de alperujo fue menos pronunciado en S3 que en el resto de los suelos. Este hecho podría ser atribuible al mayor contenido inicial de COT en S3 (13.4 g kg^{-1}) que en S1 (9.69 g kg^{-1}), S2 (6.67 g kg^{-1}), y S4 (9.86 g kg^{-1}).

La aplicación de orujo, al igual que con alperujo, influyó significativamente ($p < 0.05$) en la adsorción de metribuzina en todos los suelos (Tabla 5.4.1.). Los valores de k_d para los suelos que recibieron esta enmienda fueron mayores que los registrados en los originales, aunque las magnitudes también difieren en los cuatro suelos. Así, para los tratamientos enmendados con 5% de orujo los valores de k_d aumentaron 2.7,

3.2, 2.5 y 3.6 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4, respectivamente. De nuevo, al igual que ocurría con la enmienda de alperujo, es en el suelo S3 donde el incremento en la adsorción fue menos pronunciado. Trabajos realizados por López-Piñeiro et al. (2012) para el herbicida terbutilazina, también triazínico, revelaron incrementos en la capacidad de adsorción de 5.7 y 7.5 veces en tratamientos que recibieron una dosis equivalente a 5% y 10% de orujo fresco. Los menores incrementos observados en la adsorción del herbicida metribuzina con respecto a terbutilazina pueden obedecer a las diferencias que ambas materias activas presentan en el coeficiente de reparto octanol/agua, de forma que metribuzina presenta un valor de $\text{Log } K_{ow}$ de 1.6 muy inferior al valor presentado por terbutilazina que es 3.2.

Los valores obtenidos de k_d en los tratamientos originales y enmendados con alperujo y orujo frescos presentaron una correlación ($p < 0.01$) positiva con el contenido en COT ($r = 0.915$), de forma que un mayor contenido en COT provocaría una mayor adsorción de metribuzina. Sin embargo, cuando se comparan los incrementos obtenidos tras la aplicación de alperujo y orujo se observa que, a pesar de que el orujo tiene un menor contenido en COT (516 g kg^{-1}) en comparación con el alperujo (535 g kg^{-1}), es con la enmienda de orujo con la que se obtienen los mayores valores de k_d (Tabla 5.4.1.).

Como es bien conocido, el pH edáfico puede afectar a la adsorción de herbicidas. Así, un incremento en la capacidad de adsorción del suelo podría estar inducido por una acidificación del mismo (Ladlie et al., 1976; Weber et al., 2004). El herbicida metribuzina es una base débil, pero su pK_a es 1 (Ladlie et al., 1976); por tanto, su ionización en los valores de pH estudiados será insignificante y, en consecuencia, la adsorción como una función del pH dependerá, principalmente, de los cambios en las superficies de los centros de adsorción. Esto podría explicarse por el hecho de que la acidificación puede causar una disminución de la densidad de carga

superficial negativa para los coloides del suelo, y una protonación de los grupos funcionales de la materia orgánica. A su vez, esto podría conducir, por una parte, a la disminución de la polaridad de la superficie, con una disminución de la competencia entre el herbicida y las moléculas de agua de hidratación, y por otra la aparición de hidrogeniones (H^+) en la superficie de los coloides que facilitaría la creación de enlaces de puente de hidrógeno entre los coloides y el herbicida.

Oukali-Haouchine et al. (2012) encontraron que la adsorción del herbicida metribuzina incrementó tras descensos en el pH del suelo. De forma que, a valores de pH 6.67, la cantidad de metribuzina adsorbida fue de $18.03 \mu g g^{-1}$, mientras que a pH 5, la cantidad adsorbida fue de $26.47 \mu g g^{-1}$. Weber et al. (2004) concluyeron que la adsorción de metribuzina se encontraba afectada de forma positiva, principalmente, por el contenido en materia orgánica y, con menor importancia, por el contenido en arcilla del suelo, y de forma negativa por el pH del mismo. Por tanto, los mayores valores de k_d obtenidos con la enmienda de orujo en comparación con la del alperujo podrían ser atribuidos al valor del pH de las enmiendas, 5.70 y 5.30 en alperujo y orujo, respectivamente, y a la mayor acidificación a la que conduce en todos los suelos la adición de orujo con respecto a la de alperujo (Tabla 5.1.1.).

La aplicación de alperujo compostado también ocasionó incrementos significativos ($p < 0.05$) en la adsorción de metribuzina (Tabla 5.4.1.). Sin embargo, a pesar de la mayor cantidad de carbono orgánico incorporado con la adición de alperujo fresco (Tabla 5.1.1.), los incrementos producidos con esta enmienda fueron menores que cuando se aplica compostada (Tabla 5.1.1.). Una excepción a este hecho lo constituye el suelo S2 incorporando la máxima dosis; este suelo coincide con el que también presentó los valores más bajos de pH, sugiriendo que en este caso el herbicida puede ser más fácilmente adsorbido en las posiciones del complejo de intercambio catiónico del suelo. Así, para los tratamientos enmendados con 2.5% y 5% de alperujo compostado los valores de k_d aumentaron por factores de 1.9 y 2.7 en S1,

2.0 y 2.7 en S2, 1.8 y 2.3 en S3, y 1.7 y 2.9 en S4. Los mayores valores de K_{dco} obtenidos en los suelos enmendados con alperujo compostado, en relación a los enmendados con alperujo (Tabla 5.4.1.), sugieren que COT puede no ser el único factor determinante de la adsorción del herbicida, aumentando la misma con el grado de humificación. En efecto, si consideramos los tratamientos que adicionan alperujo fresco y compostado, los valores de k_d ofrecieron una correlación significativa ($p<0.001$) mayor con AH ($r=0.907$) que con COT ($r=0.854$) confirmando, por tanto, que una gran parte de la capacidad de adsorción de los suelos que reciben alperujo depende de la materia orgánica transformada en sustancias húmicas. Resultados similares fueron descritos por López-Piñeiro et al. (2012), quienes observaron que la capacidad de adsorción de terbutilazina estaba correlacionada significativamente ($p<0.001$) y positivamente con los AH ($r= 0.966$).

En las Figuras 5.4.2. y 5.4.3. se representan las isotermas de adsorción-desorción para el herbicida metribuzina en los suelos seleccionados. Los coeficientes de histéresis (H) obtenidos a partir de estas isotermas indicaron que el herbicida metribuzina se desorbe más fácilmente en el suelo original S2 (franco arenoso) que en el resto de los suelos originales. Esto es atribuible a su bajo contenido en arcilla y COT (Tabla 5.1.1.). Los menores coeficientes de histéresis (mayor reversibilidad) se observaron en los suelos enmendados (Tabla 5.4.1.), y dentro de ellos, en general, los valores fueron menores en los que recibieron las enmiendas frescas, independientemente del tipo que se trate, que en los que incorporaron alperujo compostado. Estos resultados pueden ser atribuidos al mayor contenido en COS observado en los suelos que incorporan las enmiendas frescas con respecto a los que reciben la enmienda compostada (Tabla 5.1.1.). Sin embargo, nuestros resultados contrastan con los descritos por Delgado-Moreno et al. (2007) quienes encontraron una baja reversibilidad para un suelo Mediterráneo calcáreo enmendado con alperujo fresco, aunque con herbicidas terbutilazina y prometrina, pertenecientes también a la

familia de las Triazinas, pero con valores de Log K_{ow} 3.2 y 3.1, respectivamente, y por tanto más hidrofóbicos que la metribuzina que presenta un valor de Log K_{ow} 1.6.

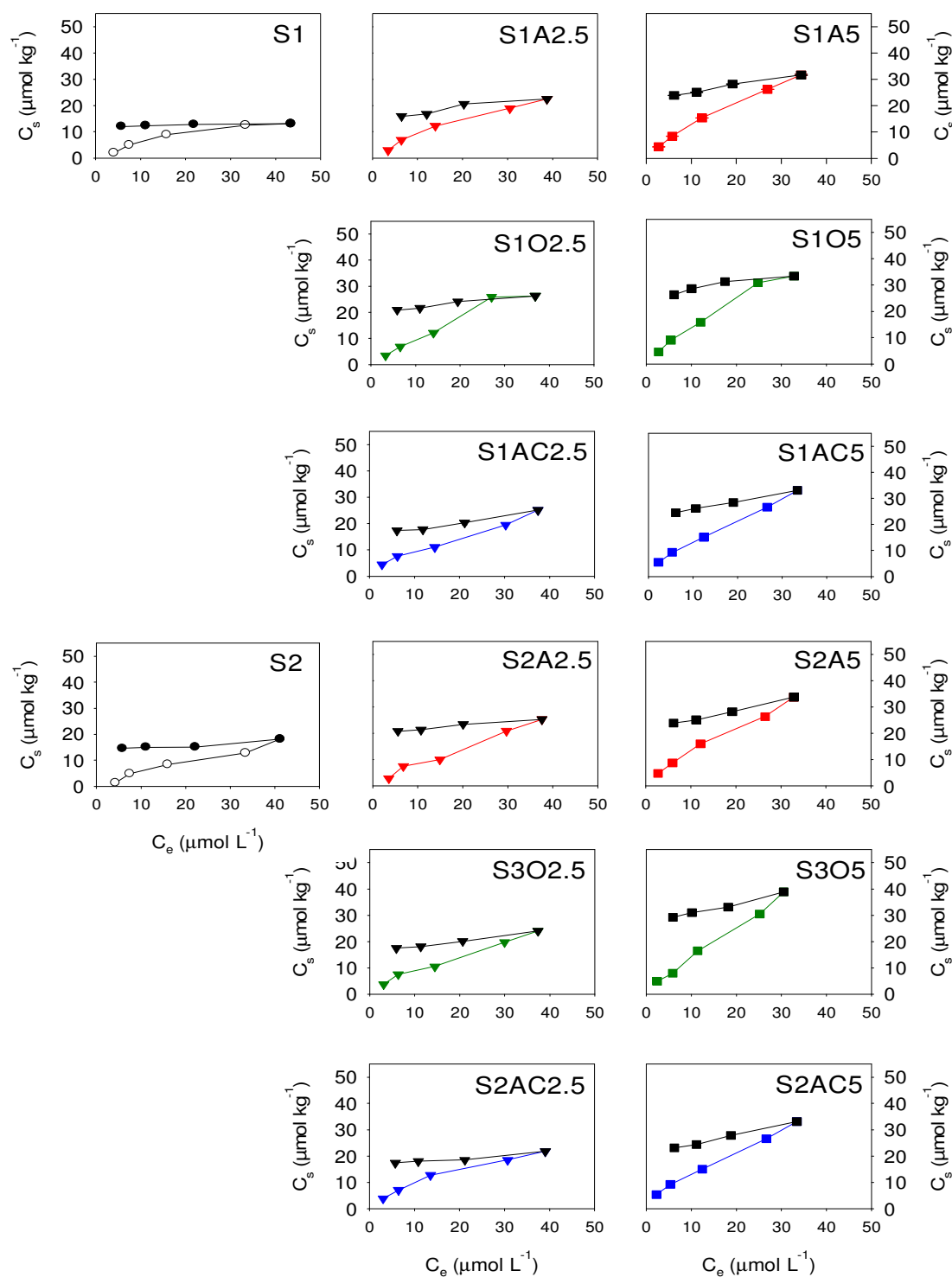


Figura 5.4.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de metribuzina en los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

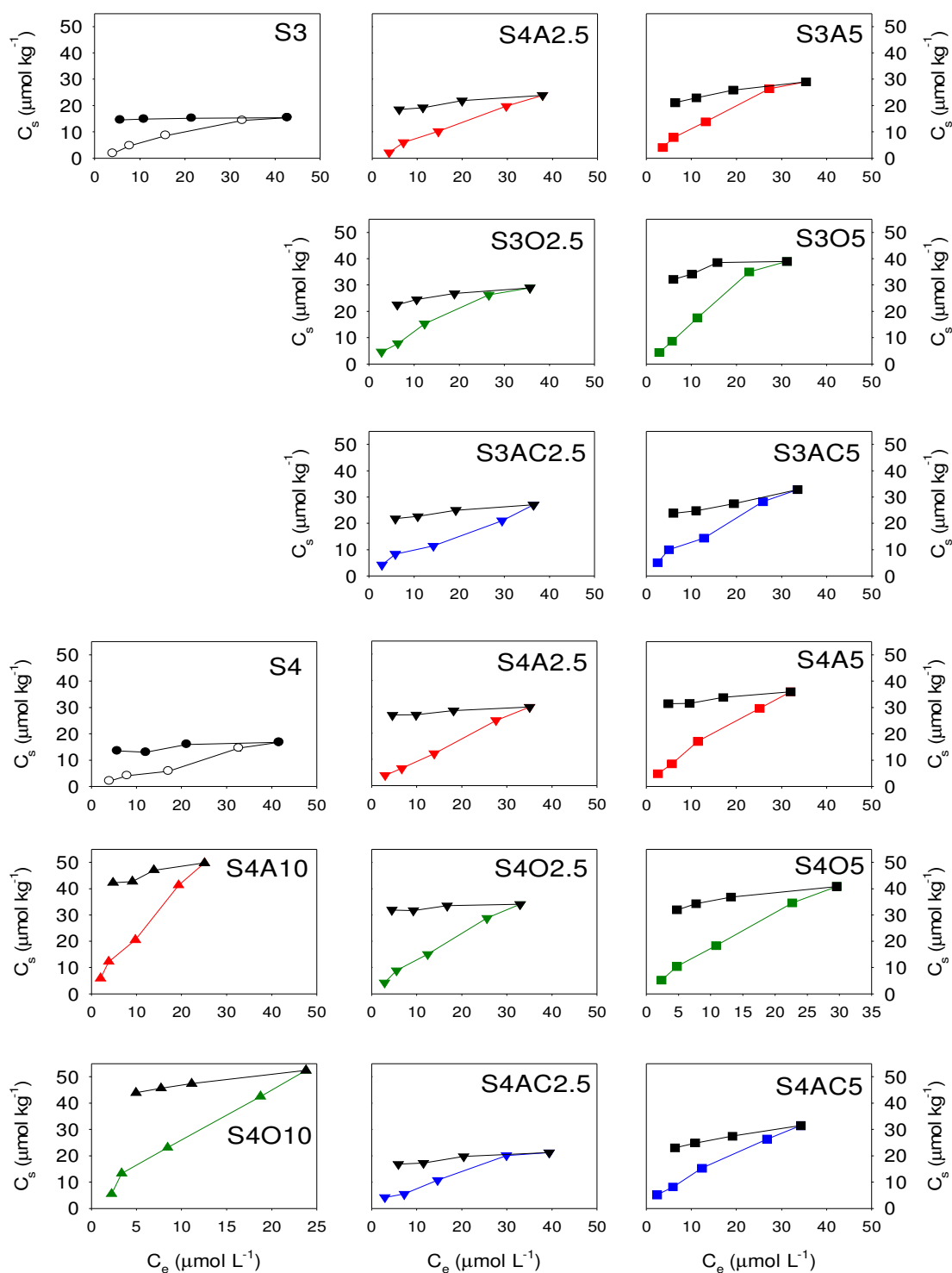


Figura 5.4.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la adsorción-desorción de metribuzina en los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

Cuando se compara la adsorción que los diferentes herbicidas estudiados en este trabajo presentan en los tratamientos seleccionados, se observa que el orden de mayor a menor adsorción es S-metolacloro > metribuzina > MCPA, tanto en los suelos originales como los enmendados, indistintamente de la dosis y de la enmienda empleada. Esta secuencia se corresponde con los valores del coeficiente de reparto octanol-agua de forma que $1.12 \cdot 10^3 > 4.47 \cdot 10^1 > 1.55 \cdot 10^{-1}$ (S-metolacloro > metribuzina > MCPA). Por tanto, el MCPA se trata de un herbicida con mayor carácter polar, por lo que es de esperar una menor adsorción. Además, los herbicidas que son ácidos débiles, como MCPA, se adsorben menos que los que son base débil, caso de la metribuzina, o no iónicos, caso del S-metolacloro, estando estrechamente relacionada la menor capacidad de adsorción con la hidrofobicidad de los herbicidas, además de con la repulsión de cargas negativas entre el plaguicida y las superficies adsorbentes (Hiller et al., 2009).

5.4.1.2. Estudios de disipación

En las Figuras 5.4.4. y 5.4.5. están representadas las curvas de disipación para el herbicida metribuzina (A) junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B) en los diferentes tratamientos seleccionados para este estudio. En la Tabla 5.4.2. se muestran los valores de $t_{1/2}$ junto con el factor de ajuste a la cinética de primer orden y la AD iniciales (suelo sin herbicida) y para la primera toma de disipación (transcurridos 2 horas desde la aplicación del herbicida). El ajuste de los datos experimentales a la cinética de primer orden fue satisfactorio en todos los tratamientos seleccionados con valores de $R^2 \geq 0.804$.

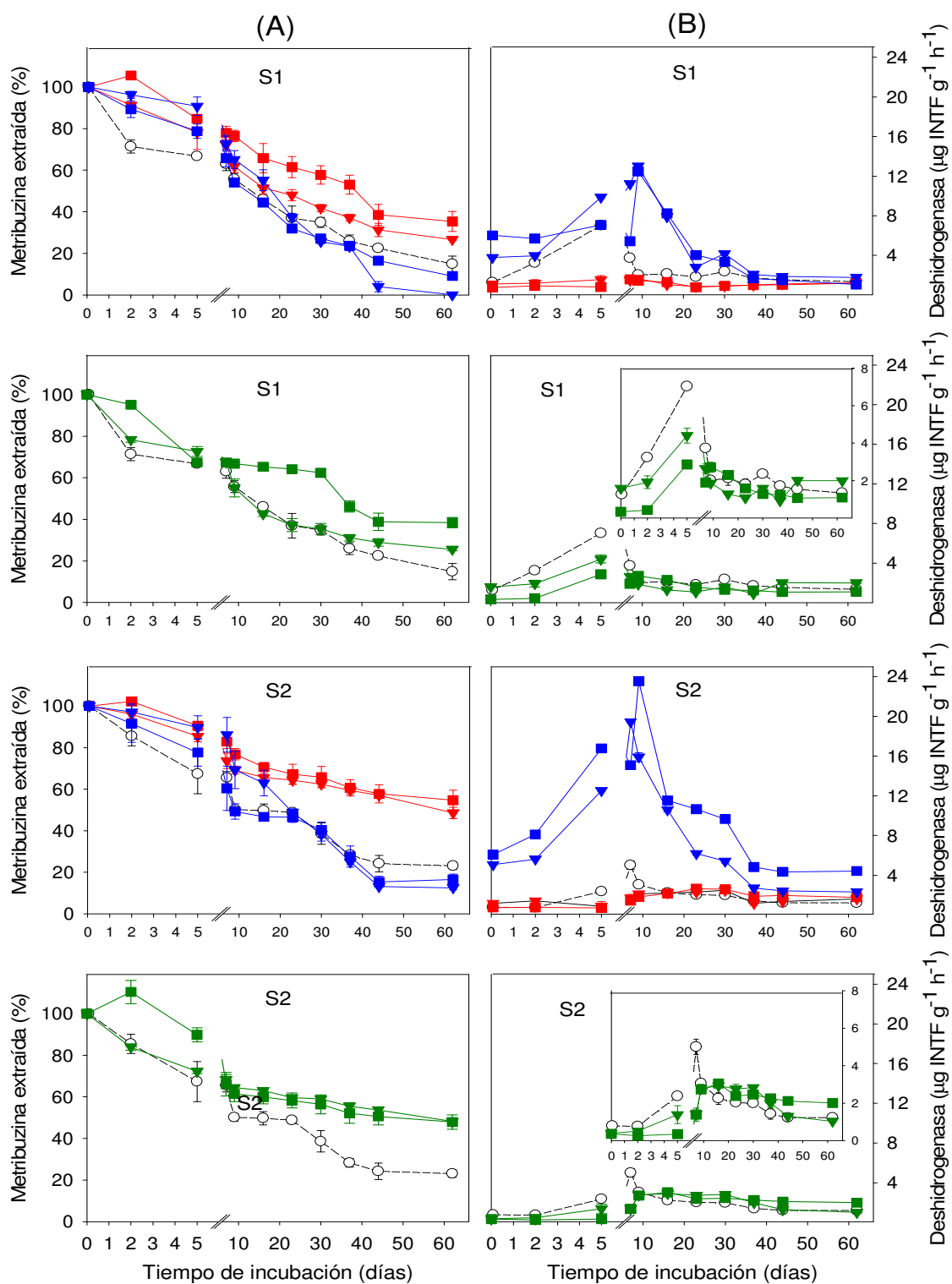


Figura 5.4.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación de los tratamientos de los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), O2.5 (—▽—), O5 (—■—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

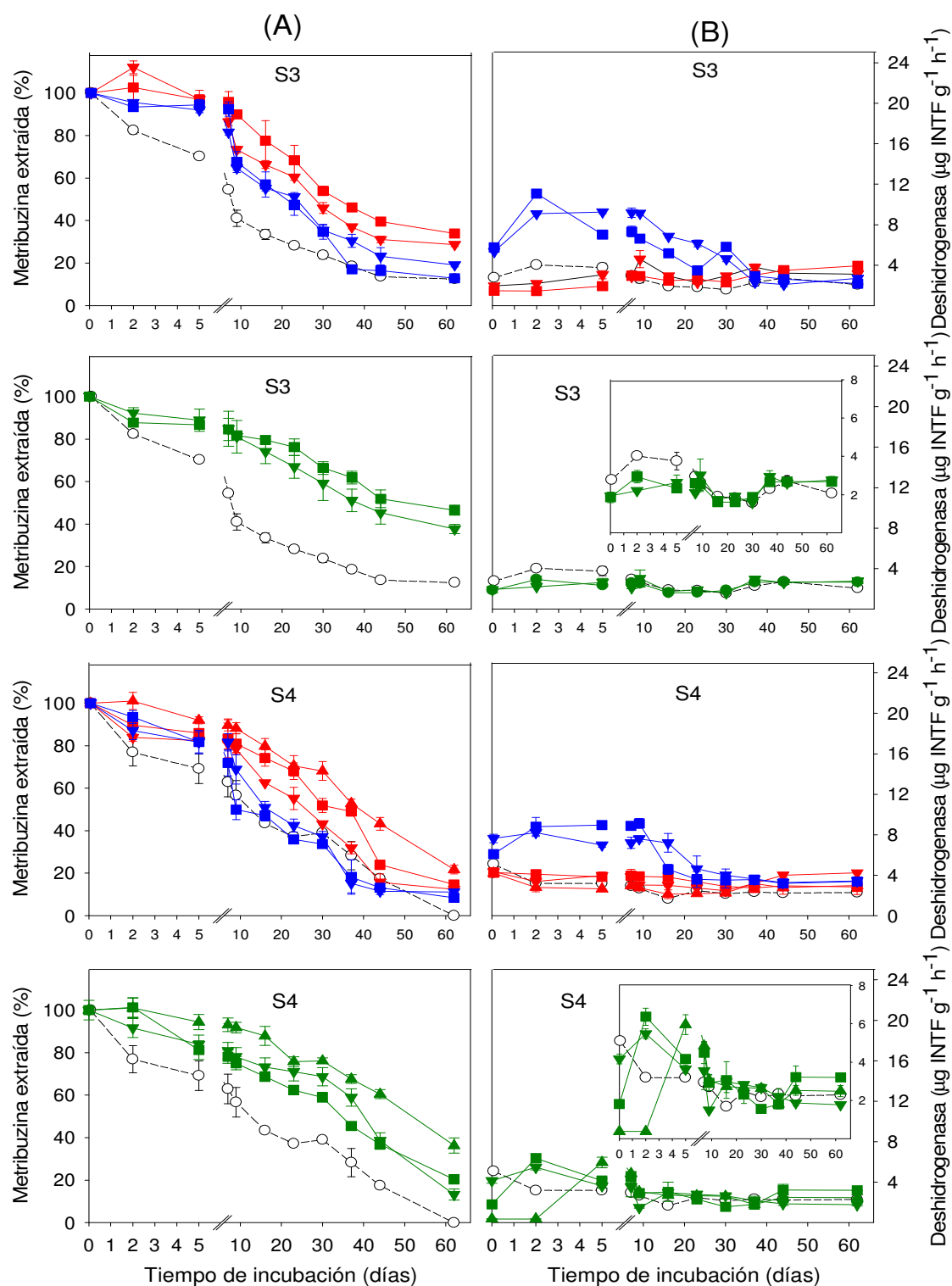


Figura 5.4.5. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación de los tratamientos de los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.4.2. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la vida media ($t_{1/2}$) de metribuzina y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
S1	22.9b	0.962	0.968c	1.27bc
S1A2.5	39.7c	0.871	1.02c	1.11bc
S1A5	48.1c	0.904	0.490b	0.764ab
S1O2.5	42.9c	0.804	0.214a	1.59c
S1O5	59.2d	0.825	0.131a	0.341a
S1AC2.5	13.2a	0.934	1.14d	3.78d
S1AC5	17.9ab	0.961	1.37e	6.02e
S2	35.8b	0.918	0.747c	0.784a
S2A2.5	49.1cd	0.955	0.395b	1.17a
S2A5	52.3d	0.965	0.168a	0.757a
S2O2.5	46.7cd	0.944	0.203a	0.386a
S2O5	51.1c	0.959	0.093a	0.359a
S2AC2.5	19.0a	0.896	1.22d	5.06b
S2AC5	22.8a	0.887	1.46d	6.08c
S3	29.1b	0.924	1.32b	2.77a
S3A2.5	40.9c	0.967	1.64cd	1.95a
S3A5	43.3c	0.982	1.68d	1.47a
S3O2.5	42.5c	0.976	1.36b	1.93a
S3O5	45.7c	0.985	0.692a	1.87a
S3AC2.5	18.5a	0.848	1.29b	5.34b
S3AC5	16.9a	0.903	1.58c	5.75b
S4	20.0ab	0.918	1.37cd	5.10b
S4A2.5	21.7ab	0.939	1.54e	4.34b
S4A5	25.1bcd	0.932	1.56e	4.26b
S4A10	30.2d	0.941	1.42d	4.21b
S4O2.5	24.0bc	0.909	1.31c	4.16b
S4O5	29.4cd	0.969	1.11b	1.82a
S4O10	45.1e	0.957	0.541a	0.381a
S4AC2.5	17.3a	0.904	1.55e	7.64c
S4AC5	17.5a	0.823	1.71f	6.10bc

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Los valores de $t_{1/2}$ para los suelos originales oscilaron entre 20.0 y 35.8 días siendo el orden de disipación de la metribuzina en los mismos $S2 < S3 < S1 = S4$ (Tabla 5.4.2.). La diferencia en la tasa de disipación en los suelos originales S1, S3 y S4 podría ser debida a las diferencias en los contenidos de COT (9.69, 13.4 y 9.86 g kg⁻¹ en S1, S3 y S4, respectivamente) y arcilla (239 423 y 297 g kg⁻¹ en S1, S3 y S4, respectivamente). Sin embargo, la elevada persistencia del herbicida en el suelo S2 no puede ser atribuida a su contenido en COT (6.67 g kg⁻¹) que fue el más bajo de los cuatro suelos. En su lugar, este hecho podría ser explicado por el bajo valor de pH observado en este suelo en comparación con los otros tres originales (Tabla 5.1.1.). Similares observaciones han sido descritas por Maqueda et al. (2009) quienes encontraron una disminución en la tasa de disipación del herbicida metribuzina a bajos valores de pH. Igualmente, Kah et al. (2007) observaron que valores bajos de pH podían ser menos favorables para una degradación microbiana del herbicida.

La adición de las enmiendas ejerció una importante influencia en los valores de $t_{1/2}$ de metribuzina en todos los suelos, aunque la magnitud de la misma dependió del tipo de suelo y de residuo aplicado (Figuras 5.4.4.A y 5.4.5.A; Tabla 5.4.2.). En líneas generales, se observó un incremento en $t_{1/2}$ del herbicida tras la aplicación de las enmiendas frescas con respecto a los suelos originales. Por el contrario, cuando se aplicó la enmienda compostada se detectó una disminución en $t_{1/2}$ con respecto a la de los suelos originales (Tabla 5.4.2.), al igual que ocurrió en los casos de los herbicidas MCPA y S-metolacoloro. Así, para el caso del suelo S1 se produjo una disminución de 22.9 a 17.9 días, en el suelo S2 de 35.8 a 22.8 días, en el suelo S3 de 29.1 a 16.9 días y en el caso del suelo S4 de 20.0 a 17.5 días (Tabla 5.4.2.).

La AD de los suelos originales y enmendados fue monitorizada durante todo el experimento como indicador de la actividad microbiana en los suelos y, por tanto, poder determinar así los posibles efectos secundarios de las enmiendas sobre la actividad de los microorganismos edáficos. Las curvas de AD correspondientes a los

tratamientos de alperujo compostado transcurren muy por encima de las curvas correspondientes a los suelos originales (Figuras 5.4.4.B y 5.4.5.B). Esta situación indica que la incorporación al suelo de esta enmienda promovió un aumento significativo ($p < 0.05$) de la AD en todos los suelos durante el experimento de disipación, incluso con la dosis mayor de alperujo compostado.

En promedio, teniendo en cuenta todos los tiempos de incubación, los valores de AD fueron aproximadamente 2.0, 5.1, 2.0, y 2.1 veces mayores en S1AC5, S2AC5, S3AC5, y S4AC5 con respecto a los suelos originales S1, S2, S3, S4, respectivamente. Este efecto podría ser atribuido a una mayor biomasa microbiana asociada a la adición de sustratos orgánicos como COS, y que constituyen una de las fuentes de energía más fácilmente disponible para los microorganismos del suelo. La mayor actividad microbiana de los suelos enmendados con alperujo compostado puede explicar la mayor degradación del herbicida metribuzina y su menor persistencia en estos tratamientos. Estos resultados son consistentes con estudios previos que mostraron como la aplicación de residuos orgánicos podían promover la degradación de pesticidas aplicados en suelos mediante la estimulación de la actividad microbiana (Fernández-Bayo et al., 2009; Rodríguez-Cruz et al., 2012).

Contrariamente, los valores de $t_{1/2}$ del herbicida incrementaron significativamente ($p < 0.05$) en los tratamientos que incorporaron alperujo y orujo frescos, produciéndose estos incrementos tanto con respecto a los suelos originales como a los enmendados con alperujo compostado (Tabla 5.4.2.). Así, la incorporación de alperujo a una dosis equivalente a 5% aumentó significativamente los valores de $t_{1/2}$ 2.10, 1.46, 1.49, 1.26 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4. Para la adición de orujo, los incrementos observados tras la aplicación de una dosis equivalente a 5% fueron de 2.59, 1.43, 1.57 y 1.47 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4, respectivamente.

A pesar de la mayor cantidad de COS adicionada en los suelos con enmiendas frescas (Tabla 5.1.1.), en promedio, los valores de AD resultaron inferiores a los observados en los suelos enmendados con alperujo compostado, e incluso inferiores a los de los suelos originales. Estos resultados concuerdan con trabajos previos que indicaron que la aplicación de residuos de almazaras frescos, podía disminuir la actividad microbiana del suelo debido a la acción de compuestos tóxicos tales como los fenoles (Saavedra et al, 2006; Sampedro et al, 2009), más abundantes en la enmienda de orujo (14.60 g kg^{-1}) que en la de alperujo (7.30 g kg^{-1}). Por tanto, la mayor persistencia del herbicida metribuzina en los suelos con alperujo y orujo frescos, en comparación con los suelos enmendados con alperujo compostado, podría ser explicado por el efecto inhibitor que las enmiendas frescas ejercerían sobre la actividad microbiana del suelo limitando, así, la degradación biológica del herbicida. Además, se constata que para todos los tratamientos estudiados en este ensayo (suelos originales y enmendados), los valores de $t_{1/2}$ del herbicida metribuzina mantienen una correlación negativa ($p < 0.05$) con los valores de AD totales registrados a lo largo del estudio ($r = -0.716$).

Por otra parte, independientemente del tipo de suelo, el orden de la tasa de disipación del herbicida metribuzina se encuentra directamente relacionada con el pH de los mismos (Tablas 5.4.2. y 5.1.1.). Los valores de $t_{1/2}$ se correlacionaron negativamente ($p < 0.05$) con el pH ($r = -0.710$), indicando que un mayor pH del suelo puede ser más favorable para la degradación microbiana de este herbicida, y puede también explicar la mayor persistencia de la metribuzina en los suelos enmendados con alperujo y orujo en fresco, donde se obtuvieron los menores valores de pH (Tabla 5.1.1.).

5.4.1.3. Estudios de lixiviación

A partir de los datos obtenidos en este estudio se han elaborado las curvas de elución relativas (Figuras 5.4.6.A y 5.4.7.A) y acumuladas (Figuras 5.4.6.B y 5.4.7.B). En la Tabla 5.4.3. se presentan los parámetros relacionados con la lixiviación de la metribuzina para los diferentes suelos. En los suelos originales no hubo diferencias en el comienzo de la lixiviación del herbicida, el cual se produjo en un valor medio de volumen de poro de 1.17, como es típico de compuestos altamente móviles (Beck et al., 1993). Sin embargo, el comienzo de la lixiviación se retrasó en los suelos enmendados, especialmente en aquellos que incorporaron la mayor dosis, independientemente del tipo de suelo o enmienda aplicada (Tabla 5.4.3.). Los mayores valores de k_d observados en los suelos enmendados (Tabla 5.4.1.) pueden explicar este retraso.

Un cálculo del balance de masas (Tabla 5.4.3.) pone de manifiesto que la cantidad de metribuzina lixiviada en los suelos originales osciló entre 59.3 y 83.7% ($S3=S2>S1>S4$) cifras que demuestran la elevada movilidad de esta sustancia en los suelos (Maqueda et al., 2008), siendo la lixiviación uno de los principales procesos responsables en la pérdida de efectividad de esta materia activa (Peek y Appleby, 1989).

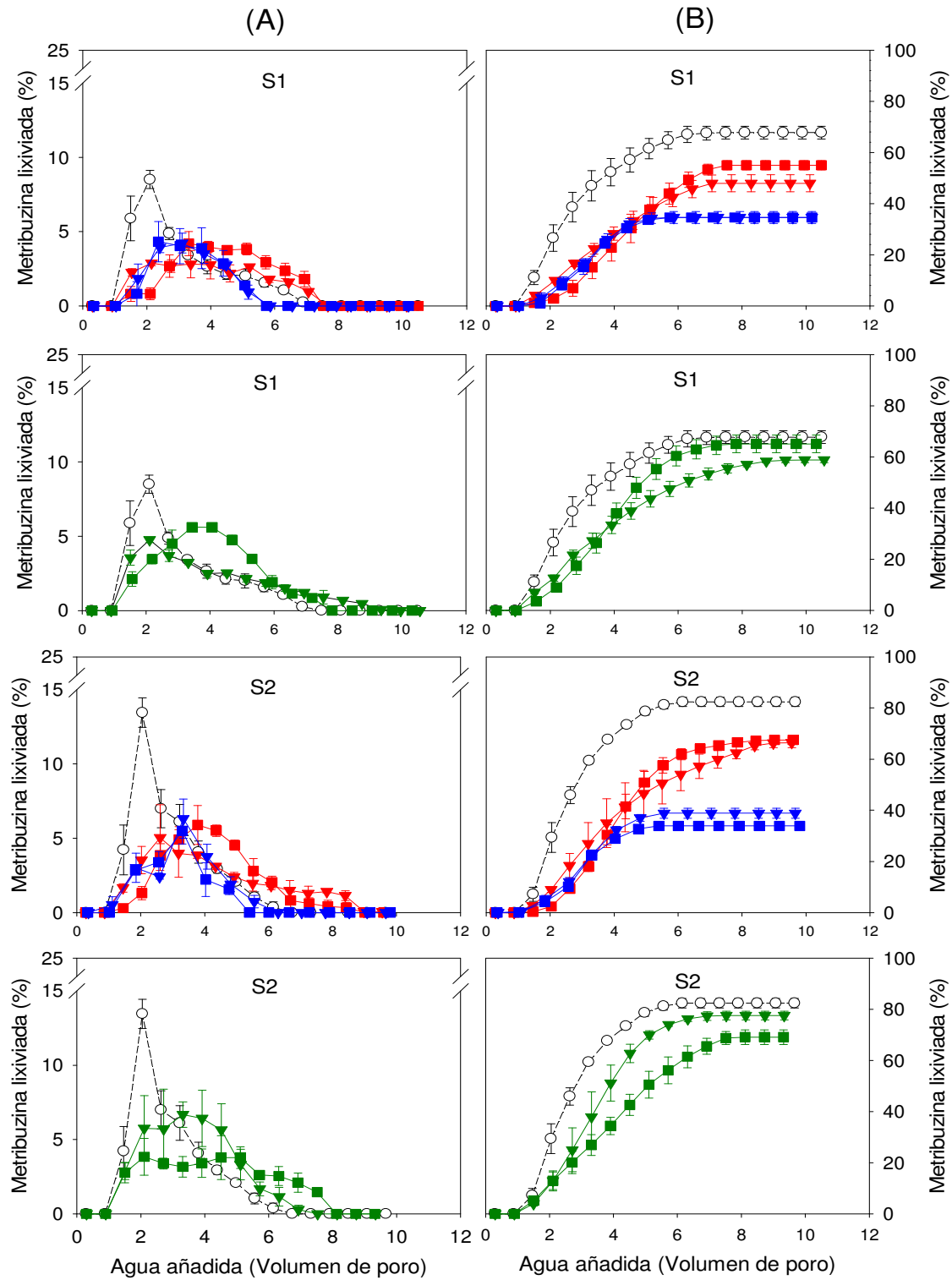


Figura 5.4.6. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina en los tratamientos de los suelos S1 y S2. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son:

suelo original (-○-), A2.5 (-▼-), A5 (-■-), O2.5 (-▼-),
O5 (-■-), AC2.5 (-▼-), AC5 (-■-).

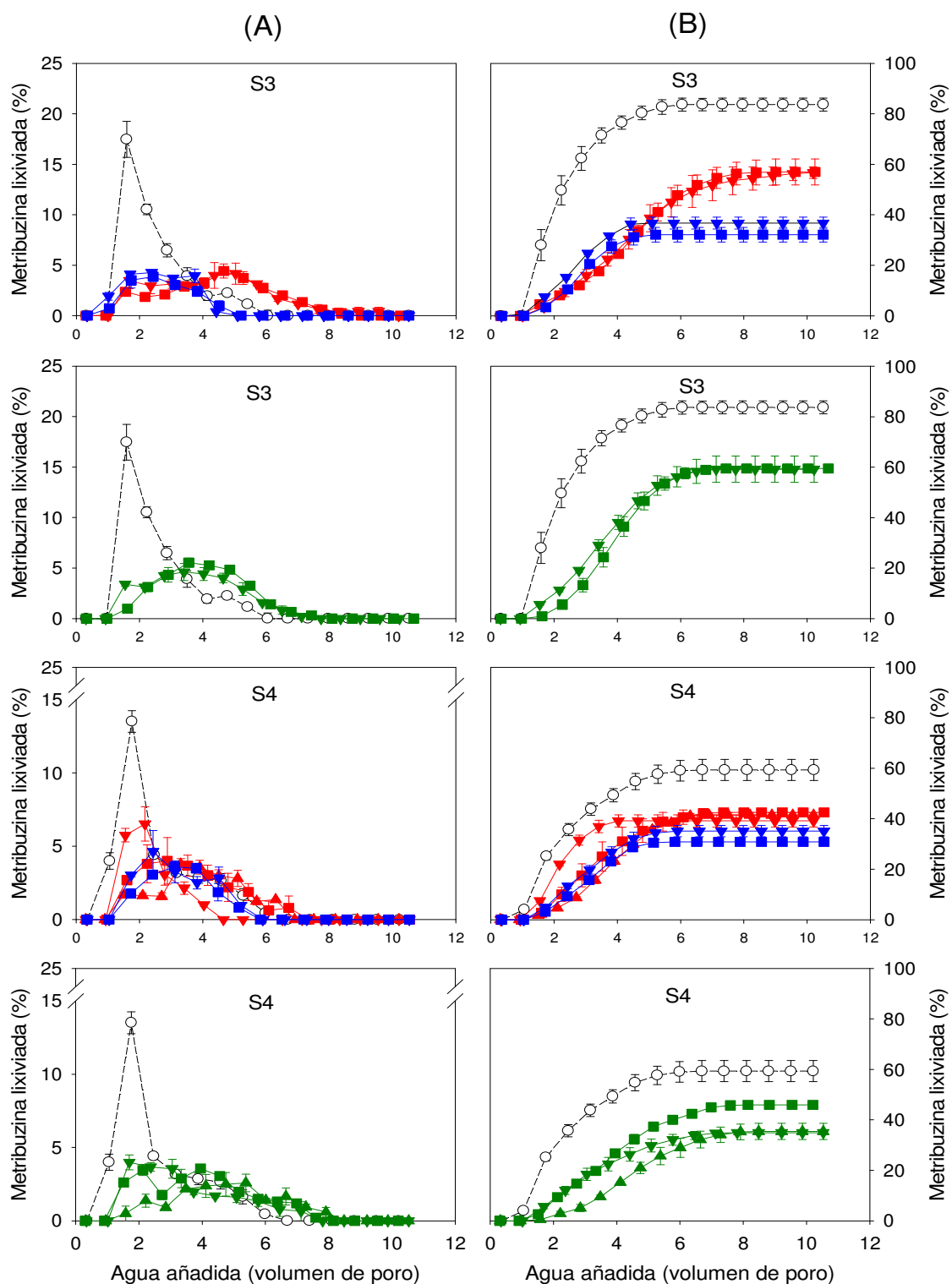


Figura 5.4.7. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina en los tratamientos de los suelos S3 y S4. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), A2.5 (—▼—), A5 (—■—), A10 (—▲—), O2.5 (—▼—), O5 (—■—), O10 (—▲—), AC2.5 (—▼—), AC5 (—■—).

Tabla 5.4.3. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado sobre los parámetros de lixiviación de metribuzina.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S1	1.18a	1.58c	67.8e	9.70a	22.5
S1A2.5	1.23a	0.75a	47.9b	11.8a	40.3
S1A5	1.32ab	0.77ab	55.0c	18.8b	26.2
S1O2.5	1.21a	0.97ab	58.8cd	19.5b	21.7
S1O5	1.25ab	1.13b	65.1de	20.0b	14.9
S1AC2.5	1.39b	1.04b	34.6a	15.8ab	49.6
S1AC5	1.35ab	0.97ab	34.5a	29.2c	36.3
S2	1.17a	2.63c	82.3c	12.4a	5.3
S2A2.5	1.16a	1.07a	66.4b	17.7a	15.9
S2A5	1.45b	1.28ab	67.5b	28.1b	4.4
S2O2.5	1.21a	1.81b	77.5c	13.0a	9.5
S2O5	1.20a	1.13ab	69.1b	26.7b	4.2
S2AC2.5	1.11a	1.17ab	38.8a	25.2b	36.0
S2AC5	1.47b	1.32ab	33.9a	32.5d	33.6
S3	1.27bc	3.34c	83.7c	16.2a	0.1
S3A2.5	1.66d	0.93ab	56.7b	25.2bc	18.1
S3A5	1.31bc	0.85ab	57.0b	41.1e	1.9
S3O2.5	1.24b	1.16ab	59.2b	23.6b	17.2
S3O5	1.62d	1.32b	59.5b	38.6de	1.9
S3AC2.5	1.02a	0.97ab	36.7a	32.7cd	30.6
S3AC5	1.39c	1.15ab	32.2a	28.3bc	39.6
S4	1.06a	2.53c	59.3e	33.0a	7.70
S4A2.5	1.24b	1.46b	39.1bc	60.6b	0.3
S4A5	1.59d	1.05a	42.5cd	56.5b	1.0
S4A10	1.50d	0.84a	41.4cd	35.8a	22.8
S4O2.5	1.36c	0.74a	34.9ab	38.9a	26.2
S4O5	1.51d	0.72a	45.9d	42.4a	11.6
S4O10	1.58d	0.70a	35.4ab	34.7a	29.9
S4AC2.5	1.39c	1.01a	35.1ab	29.7a	35.2
S4AC5	1.38c	0.81a	30.8a	30.0a	39.2

Valores con la misma letra dentro de una columna, para un mismo suelo, no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Para todos los suelos enmendados, el porcentaje de herbicida lixiviado disminuyó significativamente ($p<0.05$), especialmente tras la aplicación de alperujo compostado (Tabla 5.4.3.). En particular, las cantidad de metribuzina en los lixiviados correspondientes a los tratamientos que reciben una dosis equivalente a 5% de alperujo fresco se redujo en aproximadamente 1.23, 1.22, 1.47, y 1.40 veces con respecto a los suelos originales S1, S2, S3 y S4. En el caso de los suelos enmendados con orujo fresco a una dosis equivalente a 5%, los descensos fueron de 1.04, 1.19, 1.41 y 1.29 veces en referencia a los suelos originales S1, S2, S3 y S4. Estos resultados revelan que con la adición de alperujo se obtienen unas disminuciones en el porcentaje de metribuzina lixiviado ligeramente superiores a las obtenidos con orujo, situación que podría ser explicada por los mayores valores de COS presentes en los tratamientos que reciben orujo que en los que incorporan alperujo (Tabla 5.1.1.). Igualmente, los mayores valores de $t_{1/2}$ del herbicida registrados en los suelos que reciben orujo, podrían también explicar los menores descensos obtenidos en los porcentajes de lixiviación en los mismos, en comparación con los registrados en los que incorporan alperujo.

No obstante, los mayores descensos en el porcentaje de herbicida lixiviado se obtuvieron con alperujo compostado de forma que, cuando se aplica una dosis equivalente a 5%, la lixiviación de metribuzina se redujo 1.97, 2.43, 2.60 y 1.93 veces con respecto a la observada en los suelos originales S1, S2, S3 y S4. Estos resultados podrían ser atribuidos al descenso en el contenido de COS (Tabla 5.1.1.) y a la menor $t_{1/2}$ (Tabla 5.4.2.) en los suelos que adicionan alperujo compostado (Tabla 5.4.3. y Figuras 5.4.6.B y 5.4.7.B).

El porcentaje de herbicida lixiviado en los suelos enmendados (alperujo y orujo y alperujo compostado) fue correlacionado positivamente con $t_{1/2}$ ($r=0.624$, $p<0.05$) y negativamente con AH ($r=-0.508$, $p<0.05$), indicando que la cantidad lixiviada de

metribuzina en los suelos que reciben residuos de almazaras, al menos parcialmente, dependió de la materia orgánica transformada en sustancias húmicas.

Una vez finalizado el estudio de lixiviación, se procedió a la extracción y cuantificación de la metribuzina presente a diferentes profundidades en los suelos de las columnas. En la Tabla 5.4.3. se presenta la cantidad total del herbicida extraído en las columnas y en la Tabla 5.4.4. se muestra la distribución del mismo en los diferentes suelos y profundidades de las columnas. En general, la aplicación de alperujo, orujo y alperujo compostado provocaron un aumento en la cantidad de herbicida recuperado (Tabla 5.4.3.). En el suelo franco S1 y franco-arenoso S2, en los que caolinita es el mineral de la arcilla predominante (Tabla 5.1.2.), las columnas de suelos que incorporaron alperujo compostado a una dosis equivalente al 5%, presentaron una mayor cantidad de metribuzina que las que incorporaron alperujo y orujo frescos (Tabla 5.4.3.). Así, mientras que en S1AC5 y S2AC5 la cantidad de metribuzina retenida fue de 29.2% y 32.5%, respectivamente, en S1A5, S2A5, S1O5 y S2O5 dicha cantidad fue de 18.8%, 28.1%, 20.0% y 26.7%, respectivamente. Estos incrementos detectados en las cantidades recuperadas del herbicida concuerdan con los incrementos también detectados en las capacidades de adsorción del mismo (Tabla 5.4.1.) en los suelos que incorporaron residuos de almazaras, especialmente compostados. Resultados similares fueron descritos por Majumdar y Singh (2007) en un estudio llevado a cabo en un suelo franco arenoso con enmiendas orgánicas. Estos autores revelaron que la disponibilidad del herbicida metribuzina incrementó conforme también incrementaba los coeficientes de adsorción.

Es destacable, sin embargo, que en el suelo arcilloso S3 y en el suelo franco arcillo-arenoso S4, en los que esmectita es el mineral de la arcilla predominante (Tabla 5.1.2.), la cantidad de herbicida recuperado en las columnas de los suelos con alperujo compostado fue menor que en las de alperujo y orujo fresco (Tabla 5.4.3.), a pesar de que los suelos de estas últimas presentaban coeficientes de adsorción más bajos y

cantidades de metribuzina recuperado en los lixiviados más elevadas (Tabla 5.4.1. y 5.4.3.). Así, mientras que en las columnas S3AC5 y S4AC5 la cantidad de herbicida retenida fue de 28.3% y 30%, respectivamente, esta cantidad fue de 41.1%, 56.5%, 38.6% y 42.4%, en S3A5, S4A5, S3O5 y S4O5, respectivamente (Tabla 5.4.3.). Estos resultados pueden ser atribuidos al hecho de que el herbicida pudiera haber quedado atrapado en las láminas de las arcillas esmectitas predominantes en estos suelos S3 y S4 (Maqueda et al., 2009). La presencia de material húmico en los suelos enmendados con alperujo compostado podría haber también favorecido el atrapamiento del herbicida. Estos resultados son consistentes con los descritos por López-Piñeiro et al. (2011b) en un trabajo llevado a cabo en un suelo alcalino franco arcillo-arenoso, similar al S4 y también enmendado con alperujo, aunque con el herbicida terbutilazina. Estos autores concluyeron que la disponibilidad de este herbicida disminuyó conforme aumentó la fracción humificada de la materia orgánica.

La distribución del herbicida en el interior de las columnas (Tabla 5.4.4.) muestra que el herbicida presenta una elevada movilidad en todos los tratamientos estudiados. Así, se observa que, mayoritariamente, la cantidad de metribuzina recuperada en la parte inferior de la columna (15-20 cm) fue superior a la encontrada en cada una del resto de las profundidades. Estos resultados concuerdan con la elevada lixiviación del herbicida encontrada por diversos autores que la atribuyen a su relativamente también elevada solubilidad en agua ($1\ 050\ \text{mg L}^{-1}$), (Kjær et al., 2005; Maloschik et al., 2007).

Un aspecto a destacar de este estudio es el elevado porcentaje de herbicida irreversiblemente adsorbido más mineralizado en los tratamientos que incorporan la enmienda compostada de alperujo, en los que en todos los suelos, independientemente de la dosis aplicada, los valores calculados superaron el 30%. Estos resultados confirman los obtenidos previamente en los estudios de adsorción-desorción y disipación, en los que, tras la aplicación de estas enmiendas, se observó

una mayor adsorción irreversible (Tabla 5.4.1.) y una menor persistencia (Tabla 5.4.2.) del herbicida, que en cualquiera del resto de los tratamientos seleccionados.

Al comparar los resultados obtenidos tras la extracción y cuantificación de los herbicidas MCPA, S-metolacoloro y metribuzina a diferentes profundidades en los suelos de las columnas de lixiviación, se observan diferentes comportamientos en función del herbicida. En el caso del MCPA la cantidad total de herbicida recuperado fue siempre inferior a la de S-metolacoloro y metribuzina (Tablas 5.2.3., 5.3.3. y 5.4.3.), situación que podría estar ocasionada por los elevados porcentajes de lixiviación que presenta el MCPA unido a la débil capacidad de adsorción que manifiestan los suelos para esta materia activa. Por el contrario, de forma general, los mayores porcentajes de herbicida extraído se obtuvieron con S-metolacoloro, herbicida que presentó las menores pérdidas por lixiviación así como las mayores capacidades de adsorción en relación al resto de herbicidas (Tablas 5.2.3., 5.3.3., 5.4.3., 5.2.1., 5.3.1. y 5.4.1.). Además, es en el caso del S-metolacoloro donde la extracción del herbicida se produjo mayoritariamente en los primeros 10 centímetros de la columna (Tabla 5.3.4.) a diferencia de lo ocurrido con MCPA, donde la distribución del herbicida fue de forma uniforme (Tabla 5.2.4.), o como en el caso de metribuzina, donde los mayores valores de herbicida extraído se correspondieron con los centímetros más profundos de las columnas (Tabla 5.4.4.)

Tabla 5.4.4. Efecto de la aplicación en laboratorio de alperujo, orujo y alperujo compostado en los porcentajes de metribuzina extraída a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución.

	(0-5) cm	(5-10) cm	(10-15) cm	(15-20) cm
S1	1.14	2.60	2.90	3.07
S1A2.5	3.23	3.19	2.80	2.57
S1A5	4.65	3.90	3.80	6.44
S1O2.5	5.74	4.09	4.77	4.87
S1O5	3.59	3.66	4.18	8.53
S1AC2.5	1.49	0.91	6.74	6.68
S1AC5	1.84	7.51	10.0	9.83
S2	2.46	3.41	2.98	3.54
S2A2.5	2.31	4.40	5.25	5.74
S2A5	2.84	3.32	7.95	13.9
S2O2.5	2.18	2.7	3.83	4.33
S2O5	4.35	5.54	5.44	11.4
S2AC2.5	5.75	6.79	4.12	8.54
S2AC5	3.05	8.10	12.5	8.85
S3	3.06	3.03	4.55	5.52
S3A2.5	7.00	5.01	6.02	7.13
S3A5	7.04	8.20	11.1	14.8
S3O2.5	4.52	4.25	6.75	8.08
S3O5	5.09	8.57	12.4	12.5
S3AC2.5	7.75	8.54	4.90	11.5
S3AC5	5.92	1.97	7.19	13.2
S4	8.57	9.14	6.43	8.83
S4A2.5	24.4	10.5	12.5	13.2
S4A5	22.6	12.8	8.10	13.0
S4A10	27.4	2.12	0.79	5.47
S4O2.5	8.41	9.03	12.1	9.35
S4O5	10.6	19.6	9.91	2.31
S4O10	4.83	11.0	3.31	15.5
S4AC2.5	7.29	4.19	7.71	10.5
S4AC5	4.51	4.92	12.3	8.23

5.4.2. Ensayos con muestras de suelo enmendadas en campo

5.4.2.1. Estudios de adsorción-desorción

En la Figura 5.4.8. son representadas la isothermas de adsorción del herbicida metribuzina para los diferentes tratamientos seleccionados. Tras el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich, se calcularon los parámetros de adsorción y desorción recogidos en la Tabla 5.4.5.

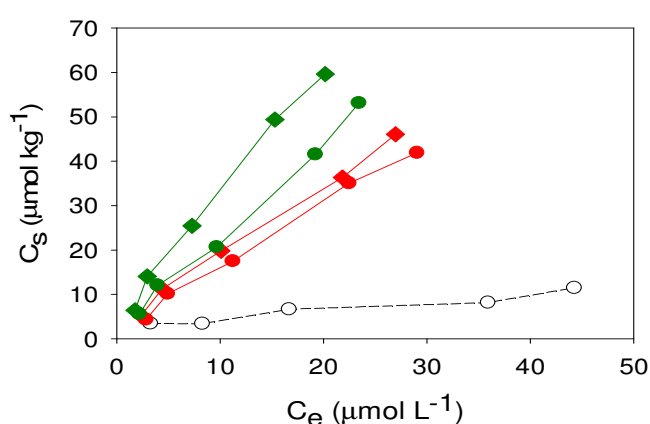


Figura 5.4.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción de metribuzina. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original ($- \circ -$), AA5 ($- \bullet -$), AA10 ($- \blacklozenge -$), OA5 ($- \bullet -$), OA10 ($- \blacklozenge -$).

Según la clasificación de Giles et al. (1960) las isothermas son de tipo L, ($n_f < 1$), al igual que sucedía en los tratamientos que incorporaron las enmiendas en el laboratorio. Aún así, es importante destacar que los valores de n_f se han visto incrementados 1.37 veces de media en los suelos enmendados con respecto al suelo original (Tabla 5.4.5.), situación que se corresponde con una mayor linealidad entre la cantidad de herbicida adsorbido y la cantidad en el equilibrio (Figura 5.4.8.). Algunos autores atribuyen la falta de linealidad (isoterma L), a la composición heterogénea y

estructura del suelo y de las enmiendas (Green y Karickhoff, 1990; Chiou et al., 2000; Cox et al., 2001), así como a la diversidad en los mecanismos de adsorción (Xing et al., 1996).

Tabla 5.4.5. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de adsorción y desorción de metribuzina.

	n_f	$k_{d10\mu M}$	$k_{d10\mu M CO}$	R^2	H 50
S4	0.647a	0.492a	49.7a	0.936	19.8d
S4AA5	0.935b	2.27b	128c	0.982	12.8c
S4AA10	0.845b	2.45b	88.8b	0.990	8.84b
S4OA5	0.898b	2.36b	115c	0.986	7.01b
S4OA10	0.878b	3.37c	98.5b	0.981	5.89a

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Como indican los elevados valores del coeficiente de ajuste ($R^2 \geq 0.936$), la ecuación de Freundlich explicó satisfactoriamente la adsorción del herbicida en todos los tratamientos. Tras la aplicación continuada de alperujo y orujo en condiciones de campo la adsorción de metribuzina se incrementó, obteniéndose los mayores valores de k_d con las dosis más elevadas de ambas enmiendas. Sin embargo, al igual que sucedía en los tratamientos que incorporaron las enmiendas en laboratorio (Tabla 5.4.1.), los mayores valores de k_d se registraron en los tratamientos de orujo, especialmente a la dosis más elevada. Así, mientras que el valor de k_d en S4AA10 es de 2.45 en S4OA10 es de 3.37 incrementado, por tanto, 1.38 veces el valor de k_d en el suelo que incorpora orujo en relación con el que recibe alperujo. Esta diferencia en los valores de k_d entre ambos tratamientos podría ser atribuida a los mayores valores de COT presentes en los tratamientos de orujo en comparación con los de alperujo, existiendo un incremento en el COT de 1.24 a favor del orujo en comparación con el alperujo, en los tratamientos que incorporan una dosis de enmienda equivalente al 10% (Tabla 5.1.1.), aún presentando la enmienda de alperujo un contenido

ligeramente mayor (535 g kg^{-1}) de COT que la de orujo (516 g kg^{-1}). Como se ha descrito anteriormente, este hecho podría obedecer a la menor mineralización que tiene lugar en la materia orgánica de los suelos enmendados con orujo que en los que incorporan alperujo “efecto priming” López-Piñeiro et al. (2012).

Cuando se compara el efecto de las enmiendas aplicadas en fresco con el de las enmiendas aplicadas en campo, se observa una mayor capacidad de adsorción del herbicida en los suelos en los que tanto alperujo como orujo han experimentado compostaje natural en el propio suelo en condiciones de campo, a pesar de los menores valores de COT presentes en estos últimos (40.6 y 62.5 g kg^{-1} , en S4A5 y S4A10, frente a 17.6 y 27.6 g kg^{-1} , en S4AA5 y S4AA10, respectivamente, 39.0 y 58.6 g kg^{-1} , en S4O5 y S4O10, frente a 20.4 y 34.2 g kg^{-1} , en S4OA5 y S4OA10, respectivamente). Estos resultados parecen coincidir con los descritos por López-Piñeiro et al. (2011b) también en suelos enmendados con alperujo, aunque con el herbicida terbutilazina. Estos autores revelaron que el contenido en COT podía no ser el único factor determinante en la adsorción del herbicida, sino que la calidad de la materia orgánica también desempeñaría un papel decisivo. Como muestra la Tabla 5.1.1. los índices de humificación en las muestras enmendadas en campo (14.0 , 14.5 , 11.1 y 8.55 en S4AA5, S4AA10, S4OA5 y S4OA10, respectivamente), son superiores a los obtenidos tras la aplicación de las enmiendas en el laboratorio (10.1 , 10.9 , 6.15 y 7.05 en S4A5, S4A10, S4O5 y S4O10, respectivamente), razón que justificaría la mayor adsorción del herbicida presentada por los suelos enmendados en campo.

La mayor capacidad de adsorción para herbicidas de la familia de la metribuzina (triazinas) tras la aplicación de enmiendas al suelo ha sido descrito por diversos autores (Sluszný et al., 1999; Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2007; Singh, 2008; López-Piñeiro et al., 2011b; 2012). Sin embargo, en un trabajo con un suelo que presenta un elevado contenido en materia orgánica (Andisol) se observó una disminución en la adsorción del herbicida atrazina tras la aplicación de estiércol en

este suelo (Briceño et al., 2008). Esta situación se encuentra relacionada con previos trabajos que revelaron que la aplicación de enmiendas orgánicas incrementa la adsorción de pesticidas en suelos aunque, especialmente, en aquellos con un bajo contenido en materia orgánica (Briceño et al., 2007), circunstancia que sucede en los suelos seleccionados en los trabajos descritos en esta memoria.

En la Figura 5.4.9. se encuentran representadas las isotermas de adsorción-desorción, a partir de las cuales se han obtenido los coeficientes de histéresis (H) recogidos en la Tabla 5.4.5. Los menores valores de histéresis (mayor reversibilidad) se encuentran en los suelos enmendados, no observándose diferencias con los valores de histéresis observados en los suelos enmendados en el laboratorio (Tabla 5.4.1.). En un estudio llevado a cabo por Undabeytia et al. (2011), en suelos de características similares a los de nuestro trabajo, y también con el herbicida metribuzina, los valores de histéresis encontrados oscilaron entre 1.23 - 3.05 en suelos con formulaciones de arcilla. Estos valores son sensiblemente inferiores a los encontrados en nuestro estudio con las aplicaciones de los residuos de almazaras, independientemente del tipo, dosis, y nivel de compostaje del mismo (Tabla 5.4.1. y 5.4.5.). Estos resultados parecen indicar que aún cuando la aplicación de residuos de almazaras como enmienda orgánica incrementa la reversibilidad del herbicida metribuzina, dicha reversibilidad sería menor que la correspondiente con el uso de formulaciones de arcillas.

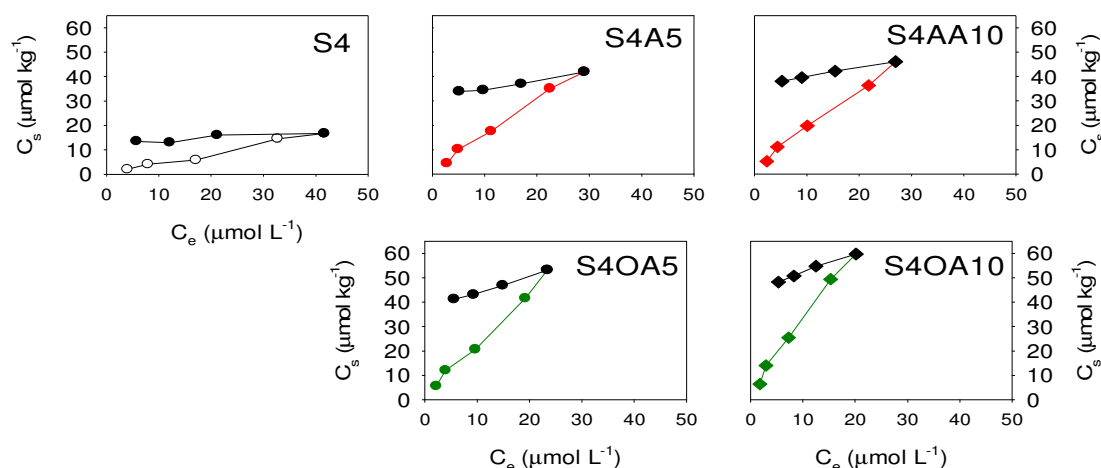


Figura 5.4.9. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la adsorción-desorción de metribuzina. Las barras de error representan el error estándar de la media. Isothermas de adsorción en color, isothermas de desorción en color negro.

5.4.2.2. Estudios de disipación

Las curvas de disipación del herbicida metribuzina (A), junto con la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) (B) observados a lo largo del experimento, se muestran en la Figura 5.4.10. Los valores de $t_{1/2}$ del herbicida en los diferentes tratamientos se muestra en la Tabla 5.4.6. junto con los valores de AD iniciales (suelo sin herbicida) y para la toma 1 de disipación (transcurridos 2 horas desde la aplicación del herbicida). Es interesante destacar que, a pesar de que los suelos que incorporan alperujo y orujo en campo presentaron los valores de k_d más elevados (Tablas 5.4.1. y 5.4.5.), la $t_{1/2}$ del herbicida en estos suelos fue más baja que la del suelo original y los suelos enmendados en el laboratorio con alperujo, con orujo y con alperujo compostado (Tablas 5.4.6. y 5.4.2.).

Las curvas de disipación reflejan una rápida degradación del herbicida. Así transcurridos los primeros 15 días del experimento en el suelo original, el porcentaje

de herbicida extraído con respecto al total aplicado es aproximadamente el 50% (Figura 5.4.10.). Además, en los tratamientos enmendados, y para esta fase del estudio, el porcentaje de herbicida extraído disminuyó hasta niveles de 20%, 10%, 18% y 6% en los tratamientos S4AA5 y S4AA10, S4OA5 y S4OA10, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto la menor persistencia del herbicida en los suelos enmendados en campo con respecto al suelo original S4. Así, con respecto a S4, en el tratamiento S4AA10 $t_{1/2}$ se redujo 3.1 veces y en S4OA10 la reducción fue de 5.1 veces (Tabla 5.4.6.).

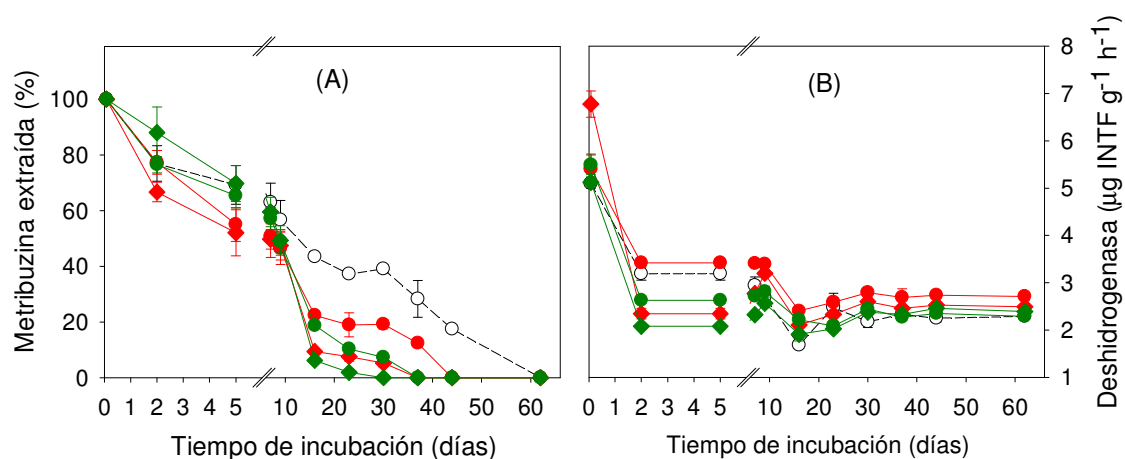


Figura 5.4.10. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la disipación de metribuzina (A) y sobre la actividad deshidrogenasa (B) en los estudios de incubación. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—).

En los suelos enmendados en campo los valores totales de la AD, considerados como el sumatorio de la misma en todo el experimento, fueron similares a los encontrados en los suelos enmendados con alperujo y orujo frescos en laboratorio y 1.8 veces inferiores a los registrados tras la enmienda de alperujo compostado. En consecuencia, la actividad microbiana no podría haber explicado los valores más bajos

de $t_{1/2}$ encontrados en los tratamientos enmendados en campo, con respecto al resto de los tratamientos (Tablas 5.4.2. y 5.4.6.). Una alternativa a este hecho podría estar relacionado con que los microorganismos edáficos en los tratamientos que reciben las enmiendas en campo, puedan haber utilizado, preferentemente, el plaguicida como una fuente de carbono y energía, en lugar de la fracción lábil de la materia orgánica del suelo, fracción que se redujo significativamente en estos suelos que tenían los índices más altos de humificación (Tabla 5.1.1.). Así, por ejemplo el contenido en COS presente en S4AA5 fue 8.3 y 2.7 veces menor que los valores registrados en S4A5 y S4AC5, respectivamente. Igualmente, en el caso del orujo el COS en S4OA5 fue 12.1 veces menor que en S4O5.

De la observación de la Tabla 5.4.6. se desprende que los valores de AD transcurridos dos horas desde la aplicación del herbicida experimentaron un incremento, en promedio para todos los tratamientos, de 2.8 veces con respecto a los valores iniciales de AD sin herbicida (Tabla 5.4.6.). Este resultado parece corroborar lo expuesto en relación a que el herbicida haya sido utilizado por los microorganismos edáficos para la obtención del carbono y nitrógeno. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Sebiomo et al. (2011) quienes encontraron que AD incrementó tras la aplicación de atrazina, primeextra, paraquat y glifosato, incrementos que fueron atribuidos al aumento de las poblaciones microbianas con capacidad para utilizarlos como fuentes de carbono.

Tabla 5.4.6. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la vida media ($t_{1/2}$) de metribuzina y sobre la actividad deshidrogenasa (AD).

	$t_{1/2}$ (días)	R^2	AD sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD Toma 1 (2 h después de la aplicación del herbicida) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
S4	20.0d	0.918	1.37a	5.10a
S4AA5	12.9c	0.878	1.97b	5.41a
S4AA10	6.42b	0.907	2.71d	6.78b
S4OA5	7.27b	0.975	1.89b	5.49a
S4OA10	3.93a	0.904	2.17c	5.12a

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

5.4.2.3. Estudios de lixiviación

En la Figura 5.4.11. se muestran las curvas de elución relativas (A) y acumuladas (B) presentadas por el herbicida metribuzina en columnas alteradas. Observando tanto las curvas relativas y acumuladas, como los valores derivados de las mismas y recogidos en la Tabla 5.4.7., es apreciable grandes diferencias entre suelo original y los enmendados. Una de estas diferencias es el retraso observado en el inicio de la lixiviación.

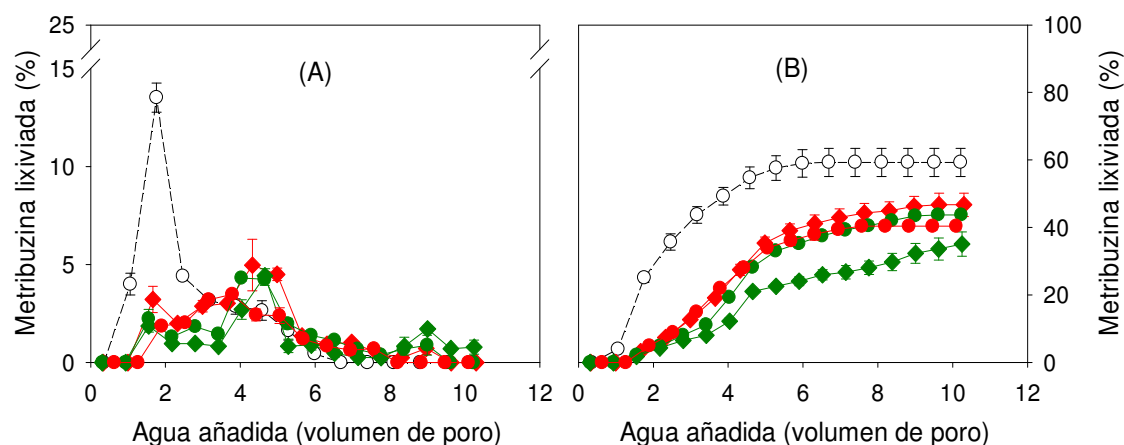


Figura 5.4.11. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre la elución relativa (A) y acumulada (B) de metribuzina. Las barras de error representan el error estándar de la media. Los tratamientos son: suelo original (—○—), AA5 (—●—), AA10 (—◆—), OA5 (—●—), OA10 (—◆—). Columnas alteradas.

Además, en relación al suelo original, en los tratamientos enmendados se reduce la concentración máxima de herbicida lixiviado para un día en concreto aproximadamente en 2.46 veces para el tratamiento S4AA10 y 2.85 veces para el tratamiento S4OA10. La cantidad total de herbicida lixiviado también fue reducida de forma significativa ($p < 0.05$) de manera que, para los tratamientos S4AA10 y S4OA10 esta reducción fue de 1.27 y 1.63 veces, respectivamente, con respecto al suelo original S4 (Tabla 5.4.7.). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los estudios de adsorción-desorción y disipación, donde una mayor capacidad de adsorción y degradación de la materia activa se registraron en los suelos enmendados. Como es bien conocido, ambos procesos (adsorción y degradación) afectan a la disponibilidad del herbicida en la solución del suelo, y en consecuencia, a su movilidad (Allen y Walker, 1987; Walker et al., 2000). La mayor adsorción y degradación de la metribuzina en los suelos enmendados con orujo, en comparación con alperujo (Tabla 5.4.5. y 5.4.6.), justifican que también la mayor reducción en la

lixiviación del herbicida se obtuviera tras la aplicación de orujo. Estos resultados tienen una gran importancia medioambiental, porque la metribuzina, debido a su relativamente elevada solubilidad en agua ($1\,050\text{ mg L}^{-1}$), ha sido ampliamente detectada en aguas superficiales y subterráneas (Cerejeira et al., 2003), confirmándose que la aplicación continuada de residuos de almazaras podría reducir los riesgos de lixiviación de pesticidas, incluido la metribuzina (Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2012).

Tabla 5.4.7. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo sobre los parámetros de lixiviación de metribuzina. Columnas alteradas.

	Volumen Poro Inicio	Máxima Concentración lixiviado (μM)	Total Lixiviado (%)	Total Extraído (%)	Adsorbido Irreversible+ mineralizado
S4	1.06a	2.53c	59.3d	33.0b	7.70
S4AA5	1.58b	0.725a	40.4ab	32.9b	26.7
S4AA10	1.66b	1.03b	46.8c	19.6a	33.6
S4OA5	1.55b	0.920ab	43.8bc	28.0b	28.2
S4OA10	1.55b	0.887ab	36.3a	44.1c	19.6

Valores con la misma letra dentro de una columna no son significativamente diferentes al nivel de probabilidad $p < 0.05$.

Una vez desmontadas las columnas de suelo, se observa que, excepto en S4OA10, tratamiento con mayor valor de k_d y menor porcentaje de lixiviación (Tablas 5.4.5. y 5.4.7.) la cantidad total de herbicida extraído en los suelos enmendados es menor que la extraída en el suelo original S4 (Tabla 5.4.7.).

En la Tabla 5.4.8. se muestran los porcentajes de metribuzina extraído a diferentes profundidades de las columnas. Se observa que, al igual que sucedió tras la aplicación de las enmiendas en el laboratorio (Tabla 5.4.4.), la cantidad de metribuzina extraída fue en general mayor en las zonas más profundas de las columnas (15-20 cm), especialmente en los suelos enmendados. Esta situación refleja, nuevamente, la

elevada movilidad del herbicida que presenta la mayor solubilidad en agua ($1\,050\text{ mg L}^{-1}$ para 20°C) en comparación con los otros herbicidas estudiados en este trabajo, 825 mg L^{-1} y 488 mg L^{-1} a 20°C para MCPA y S-metolacoloro, respectivamente. De forma que, el nivel de solubilidad de cada uno de los herbicidas también determinó las cantidades totales de los mismos en los lixiviados. Así, se comprueba que estas cantidades siguen el orden metribuzina > MCPA > S-metolacoloro (Tablas 5.4.7., 5.2.7., y 5.3.7.).

Tabla 5.4.8. Efecto de la transformación de la materia orgánica de alperujo y orujo en condiciones de campo en los porcentajes de metribuzina extraída a diferentes profundidades en las columnas de suelo tras el estudio de elución. Columnas alteradas.

	(0-5) cm	(5-10) cm	(10-15) cm	(15-20) cm
S4	8.58	9.14	6.43	8.83
S4AA5	7.64	7.05	8.81	9.37
S4AA10	3.37	5.00	4.06	7.16
S4OA5	5.06	5.17	8.10	9.63
S4OA10	12.1	8.00	11.6	12.4

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

1. La utilización de residuos de almazaras como enmienda orgánica afectó positivamente a las propiedades de los suelos, observándose un aumento en el contenido en carbono orgánico total y sustancias húmicas, que pueden contribuir a la sostenibilidad del olivar y sistemas agrícolas intensivos de las Vegas del Guadiana, con suelos frecuentemente degradados.

2. Aunque los contenidos en carbono orgánico de alperujo y orujo frescos son muy similares, el menor contenido en polifenoles y carbono orgánico soluble del alperujo indican que la utilización de este residuo como enmienda orgánica podría ser mejor opción que la de orujo, residuo éste que ofrece un mayor riesgo de salinización, especialmente a dosis superiores a $27 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

3. Los índices de humificación observados en los suelos que incorporan alperujo fresco en campo, superiores a los que incorporan alperujo compostado, ponen de manifiesto que la materia orgánica de esta enmienda ha experimentado de forma natural en el propio suelo un óptimo proceso de transformación y humificación, indicando que no siempre resultarían necesarios tratamientos previos destinados a eliminar compuestos potencialmente tóxicos.

4. La capacidad de adsorción de los herbicidas empleados en este trabajo en suelos originales y enmendados, independientemente del tipo de suelo, descendió en el orden S-metolacloro > metribuzina > MCPA. En general, las isotermas de adsorción de S-metolacloro, según la clasificación de Giles, fueron de tipo C. Sin embargo, en el caso de MCPA y metribuzina las isotermas fueron de tipo L.

5. La capacidad de adsorción de los herbicidas seleccionados incrementó tras la aplicación en laboratorio de las diferentes enmiendas a los suelos. En el caso del

MCPA el grado de humificación de la enmienda fue el factor más importante en la adsorción de esta materia activa. Sin embargo, en el caso del S-metolacoloro el factor más influyente fue el contenido en carbono orgánico total, y en el de metribuzina el grado de humificación junto con el pH fueron los factores más determinantes.

6. En el suelo en el que las enmiendas de alperujo y orujo experimentaron un proceso de envejecimiento y transformación en condiciones de campo, la adsorción de MCPA y metribuzina fue mayor que la experimentada en este suelo tras la aplicación en laboratorio de estas enmiendas frescas y alperujo compostado. En el caso del S-metolacoloro, en los tratamientos enmendados en campo, las mayores capacidades de adsorción fueron registradas con la enmienda de orujo, coincidiendo con los tratamientos con mayores valores de carbono orgánico total.

7. En general, el elevado contenido en carbono orgánico soluble presente en los suelos que reciben enmiendas frescas en el laboratorio (alperujo y orujo) provocó una gran reversibilidad en los procesos de adsorción de MCPA, S-metolacoloro y metribuzina. Sin embargo, la aplicación de alperujo compostado en laboratorio y de alperujo y orujo en campo incrementó la irreversibilidad de los procesos de adsorción de los herbicidas seleccionados.

8. El herbicida S-metolacoloro no disminuyó su eficacia a pesar de los incrementos detectados en la capacidad de adsorción en los suelos enmendados, independientemente del tipo y madurez de la enmienda y del tipo de suelo considerado.

9. La disipación de los herbicidas seleccionados en los suelos originales fue más rápida que en los enmendados con alperujo y orujo frescos, ejerciendo además estas enmiendas un efecto inhibitorio sobre la actividad deshidrogenasa del suelo. Un efecto contrario, es decir degradación más rápida e incremento de actividad

deshidrogenasa, fue observado con la aplicación en laboratorio de alperujo compostado y de alperujo y orujo en campo.

10. Las cantidades de herbicidas lixiviadas son muy elevadas tanto en los suelos originales como en los suelos enmendados en laboratorio con alperujo y orujo frescos, sobre todo en el caso de MCPA y metribuzina. Sin embargo, las lixiviaciones fueron reducidas en todos los suelos con la aplicación de alperujo compostado, posiblemente debido a la disminución en el contenido en carbono orgánico soluble, el grado de irreversibilidad de la adsorción de los herbicidas y la menor vida media registrada tras la aplicación de esta enmienda.

11. La transformación de la materia orgánica procedente de la adición de alperujo y orujo, ambos frescos, aplicados durante nueve años consecutivos en campo, causó una notable disminución en la lixiviación de los herbicidas seleccionados.

12. Los estudios de persistencia en condiciones reales de campo mostraron que el herbicida S-metolaclo-ro disminuyó su movilidad en profundidad en los suelos que reciben alperujo y orujo, a pesar del incremento de la persistencia del herbicida detectado en los mismos. La aplicación de las enmiendas también disminuyó la movilidad del herbicida MCPA pero no afectó a su persistencia.

7. CONCLUSIONS

7. CONCLUSIONS

1. The use of olive mill waste as organic amendment positively affected the properties of the soils, increasing the total organic carbon and humic substance contents. This can contribute to the sustainability of the olive groves and intensive farming systems of the Vegas del Guadiana, many of whose soils are severely degraded.

2. Although the organic carbon content of fresh “alperujo” and “orujo” are very similar, the lower polyphenol and soluble organic carbon contents of the “alperujo” indicate that the use of this waste as organic amendment could be a better option than that of “orujo” since the latter involves a greater risk of salinization, especially at doses above $27 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$.

3. The humification indices observed in the soils to which fresh “alperujo” had been incorporated in field conditions were greater than when the “alperujo” was incorporated already composted. This shows that the organic matter of the fresh amendment underwent an optimal natural process of transformation and humification in the soil itself, and therefore that it is not always necessary previous treatment to eliminate potentially toxic compounds.

4. The capacity of the original and amended soils to adsorb the herbicides used in this work decreased in the order S-metolachlor > metribuzin > MCPA, regardless of soil type. In general, the adsorption isotherms of S-metolachlor were of type C according to the classification of Giles, while those of MCPA and metribuzin were of type L.

5. The capacity to adsorb the selected herbicides increased after the laboratory application of the various amendments to the soils. In the case of the adsorption of

MCPA, the most important factor was the degree of humification of the amendment. In the case of S-metolachlor, the most influential factor was the total organic carbon content, and, in the case of metribuzin, the degree of humification and pH were the most important factors.

6. In the soil in which the “alperujo” and “orujo” amendments had undergone a process of aging and transformation under field conditions, there was greater adsorption of MCPA and metribuzin than in this same soil after application of either these amendments in the fresh state or the composted in the laboratory. In the case of S-metolachlor, in the field-amended treatments, the greatest adsorption capacities were found with the “orujo” amendment, consistent with the treatments with higher values of total organic carbon.

7. In general, the high content of soluble organic carbon present in the soils that received fresh amendments (“orujo” or “alperujo”) in the laboratory led to a marked reversibility of the MCPA, S-metolachlor, and metribuzin adsorption processes. However, the application in the laboratory of “alperujo” composted and of “alperujo” and of “orujo” in the field increased the irreversibility of the processes of adsorption of the selected herbicides.

8. There was no loss of effectiveness of the herbicide S-metolachlor despite the increases detected in the capacity of the amended soils to adsorb it. This was regardless of the type and maturity of the amendment, and of the soil type.

9. Dissipation of the selected herbicides was faster in the original soils than in those amended with fresh “orujo” or fresh “alperujo”. These amendments also had an inhibitory effect on the soil's dehydrogenase activity. The opposite effect, i.e., faster degradation and increased dehydrogenase activity, was observed with the application of composted “alperujo” in the laboratory and of “alperujo” and “orujo” in the field.

10. The amounts of herbicides leached were very high in both the original soils and in the soils amended in the laboratory with fresh olive "alperujo" or fresh "orujo", particularly in the cases of the MCPA and metribuzin herbicides. However, the leaching was reduced in all the soils with the application of composted "alperujo". This was possibly due to the reduction in soluble organic carbon content, the degree of irreversibility of the adsorption of the herbicides, and their shorter half-lives as determined after application of this amendment.

11. The transformation of the organic matter coming from the addition of fresh "alperujo" or fresh "orujo" in the field over nine consecutive years caused a decrease in the leaching of the selected herbicides.

12. The persistence studies under actual field conditions showed a reduction in the mobility in depth of the herbicide S-metolachlor in the soils receiving olive "alperujo" and "orujo", despite the increased persistence of this herbicide that was observed in these soils. The application of the amendments also reduced the mobility of the herbicide MCPA, but without affecting its persistence.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAO 2012. Agencia para el aceite de oliva. www.aplicaciones.magrama.es/pwAgenciaAO/index.jsp.

Abu-Zreig, M., Al-Widyan, M. 2002. Influence of olive mills solid waste on soil hydraulic properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33, 505-517.

Accinelli, C., Hashim, M., Epifani, R., Schneider, R.J., Vicari, A. 2006. Effects of the antimicrobial agent sulfamethazine on metolachlor persistence and sorption in soil. *Chemosphere* 63, 1539-1545.

AEMET 2012. Agencia estatal de meteorología. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/vigilancia_clima/resumenes?w=0&datos=2.

AEPLA 2011. Asociación empresarial para la protección de las plantas. www.aepla.es/.

Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S. 2008. Role of the chemistry of soil organic matter on the sorption of diuron. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 110, 327-336.

Albaladejo, J., Martínez-Mena, M., Roldán, A., Castillo, V. 1998. Soil degradation and desertification induced by vegetation removal in a semiarid environment. *Soil Use and Management* 14, 1-5.

Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Ortega-Calvo, J.J., Cornejo, J. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use and Management* 19, 150-156.

Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 54, 717-724.

Alcaraz, J.A. 2006. La contaminación de las aguas en la cuenca del Guadiana. http://biblioteca2.uclm.es/biblioteca/CECLM/ARTREVISTAS/a%F1il/A%D1IL02_AlcazarContaminacion.pdf.

Alister, C., Araya, M., Kogan, M. 2011. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Relación entre la adsorción y la lixiviación de herbicidas en el suelo* 38, 243-251.

Álvarez-Benedí, J., Cartón, A., Fernández, J.C. 1998. Sorption of Tribenuron-methyl, Chlorsulfuron, and Imazamethabenz-methyl by Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 2840-2844.

Álvarez, J., Sánchez, A. 2002. El tratamiento de los residuos procedentes del olivar y su aplicación como abono orgánico en agricultura ecológica. Jornadas de investigación y transferencia tecnológica al sector oleícola, Córdoba. España.

Allen, R., Walker, A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pesticide Science* 18, 95-111.

Alletto, L., Benoit, P., Bolognési, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriuso, E. 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research* 128, 97-103.

Allison, L.E. 1973. Oversaturation method for preparing saturation extract for salinity appraisal. *Soil Science* 116, 65-69.

Aqualia 2003. Informe del proyecto de evolución de la simazina en la Mancomunidad de la Serena, Badajoz.

Araki, D., Takase, I., Motoyama, N. 2003. Leaching of pesticides applied to an experimental putting green and their fate in a reservoir. *Journal of Pesticide Sciences* 28, 76-82.

Araldi, R., Velini, E.D., Girotto, M., Carbonari, C.A., Sampaio, T.F., Trindade, M.L.B. 2011. Relationship between water consumption and herbicide absorption in weeds and sugarcane. *Planta Daninha* 29, 1045-1051.

Aranda, E., Sanpedro, I., Ocampo, J.A., García-Romera, I. 2002. Reducción de la fitotoxicidad del extracto acuoso de alperujo en plantas de tomate mediante el uso de *Fusarium lateritium*. Jornadas de investigación y transferencia tecnológica al sector oleícola, Córdoba, pp. 223-236.

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 123, 247-260.

Armstrong, D.E., Konrad, J.G. 1974. Nonbiological degradation of pesticides. In: Guenzi, W.D. (Ed.), *Pesticides in soil and water*, Madison, pp. 3-33.

ATSDR 2010. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov.

Azevedo, A. 1998. Assessment and simulation of atrazine as influenced by drainage and irrigation. An interface between RZWOM and ArcView GIS. Iowa State University, Ames, Iowa.

Badalucco, L., Rao, M., Colombo, C., Palumbo, G., Laudicina, V.A., Gianfreda, L. 2010. Reversing agriculture from intensive to sustainable improves soil quality in a semiarid South Italian soil. *Biology and Fertility of Soils* 46, 481-489.

Bælum, J., Nicolaisen, M.H., Holben, W.E., Strobel, B.W., Sørensen, J., Jacobsen, C.S. 2008. Direct analysis of *tfdA* gene expression by indigenous bacteria in phenoxy acid amended agricultural soil. *ISME Journal* 2, 677-687.

Bailey, G.W., White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Reviews* 32, 29-92.

Barco-Bonilla, N., Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Martínez Vidal, J.L., Garrido Frenich, A. 2013. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province (SE Spain). *Science of the Total Environment* 447, 381-389.

Barreto, C., Rozas, M.A., López-Piñeiro, A., Rato Nunes, J.M., García Navarro, A. 2000. Efectos de la aplicación de residuos de almazara en el fósforo asimilable y otras propiedades edáficas de un olivar en regadío. *Edafología* 7, 29-38.

Barriuso, E., Feller, C., Calvet, R., Cerri, C. 1992. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. *Geoderma* 53, 155-167.

Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal* 58, 1632-1638.

Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Science* 49, 65-75.

Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman, A., Tillman, R.W. 1996. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. *Australian Journal of Soil Research* 34, 609-622.

Bastida, F., Jindo, K., Moreno, J.L., Hernández, T., García, C. 2012. Effects of organic amendments on soil carbon fractions, enzyme activity and humus-enzyme complexes under semi-arid conditions. *European Journal of Soil Biology* 53, 94-102.

Beck, A.J., Johnston, A.E.J., Jones, K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23, 219-248.

Bedmar, F., Daniel, P.E., Costa, J.L., Giménez, D. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1990-1996.

Benítez, E., Melgar, R., Sainz, H., Gómez, M., Nogales, R. 2000. Enzyme activities in the rhizosphere of pepper (*Capsicum annuum*, L.) grown with olive cake mulches. *Soil Biology and Biochemistry* 32, 1829-1835.

Bi, E., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B. 2006. Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: Column studies for process identification. *Environmental Science and Technology* 40, 5962-5970.

Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M. 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of the Total Environment* 375, 168-179.

Bolan, N.S., Baskaran, S. 1996. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption- desorption behaviour and microbial activity of soils. *Australian Journal of Soil Research* 34, 1041-1053.

Bollag, J.-M., Myers, C. 1992. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Science of the Total Environment* 117-118, 357-366.

Bouchard, D.C., Lavy, T.L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *Journal of Environmental Quality* 14, 181-186.

Bouseba, B., Zertal, A., Beguet, J., Rouard, N., Devers, M., Martin, C., Martin-Laurent, F. 2009. Evidence for 2,4-D mineralisation in Mediterranean soils: Impact of moisture content and temperature. *Pest Management Science* 65, 1021-1029.

Bowman, B.T., Sans, W.W. 1985. Partitioning Behavior of Insecticides in Soil-Water Systems: I. Adsorbent Concentration Effects1. *Journal of Environmental Quality* 14, 265-269.

Bowman, B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 485-491.

Box, J.D. 1983. Investigation of the Folin-ciocalten phenol reagem for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Research* 17, 511-525.

Bremner, J.M., Mulvaney, C.S. 1982. Nitrogen-Total. Methods of soil analysis, Soil Science Society of America Special Publication nº 9 part 2, pp. 595-624.

Briceño, G., Palma, G., Durán, N. 2007. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 233-271.

Briceño, G., Demanet, R., De La Luz Mora, M., Palma, G. 2008. Effect of liquid cow manure on Andisol properties and atrazine adsorption. *Journal of Environmental Quality* 37, 1519-1526.

Brunetti, G., Plaza, C., Senesi, N. 2005. Olive pomace amendment in Mediterranean conditions: Effect on soil and humic acid properties and wheat (*Triticum turgidum* L.) yield. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6730-6737.

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

Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W.C., Cornejo, J. 2007. Fate of diuron and terbutylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4828-4834.

Cabrera, A., Cox, L., Koskinen, W.C., Sadowsky, M.J. 2008a. Availability of triazine herbicides in aged soils amended with olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 4112-4119.

Cabrera, A., Trigo, C., Cox, L., Celis, R., Cornejo, J. 2008b. A comparative study of the use of organoclay-based formulations and organic amendment to reduce the leaching of the herbicide MCPA in soil. *Clean - Soil, Air, Water* 36, 990-995.

Cabrera, A., Cox, L., Fernández-Hernández, A., Civantos, C.G.O., Cornejo, J. 2009. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: Effect on herbicide retention. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 132, 260-266.

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C. 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 12550-12560.

Cabrera, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, Á., Peña, D. 2010. Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. *Geoderma* 157, 133-141.

Calderón, M.J., Hermosín, M.C., Moreno, F., Cornejo, J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. In: suelo, E.d.l.z.n.s.d. (Ed.), R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón, Tenerife, pp. 83-88.

Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145-177.

Cañero, A., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2011. Efecto de la adición de un residuo orgánico a suelos agrícolas en el comportamiento de bentazona y S-metolacolor. In: oliva, F.p.l.p.d.o.y.d.a.d. (Ed.), XV simposio científico-técnico del aceite de oliva, Jaén.

Cañero, A.I., Becerra, D., Cornejo, J., Hermosín, M.C., Albarrán, Á., López-Piñeiro, A., Cox, L. 2012. Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behaviour. *Science of the Total Environment* 433, 198-205.

Cao, P., Wang, X., Liu, F., Zhao, E., Han, L. 2008. Dissipation and residue of S-metolachlor in maize and soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 391-394.

Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Fernández-Laespada, M.E., Calvo-Seronero, L., Sánchez-San Román, F.J. 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Research* 37, 928-938.

Cardoso, L.P., Valim, J.B. 2006. Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 987-993.

Caseley, J.C., Leah, J.M., Riches, C.R., Valverde, B.E. 1996. Combating propanil resistance in *Echinochloa colona* with synergists that inhibit acylamidase and oxygenases. . In: Congress, S.I.W.C. (Ed.), International Weed Science Society Copenhagen, pp. 455-460.

Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A. 2006. Evaluation of two different aeration systems for composting two-phase olive mill wastes. *Process Biochemistry* 41, 616-623.

Cederlund, H., Börjesson, E., Önneby, K., Stenström, J. 2007. Metabolic and cometabolic degradation of herbicides in the fine material of railway ballast. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 473-484.

Cegarra, J. 2005. Informe final sobre fabricación de abono orgánicos mediante compostaje de orujo de oliva de dos fases. . In: CSIC, A.G.S.L.P.A.-C. (Ed.), Murcia.

Celis, R., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1997. Sorption of thiazufluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. *Journal Environmental Quality*, 472-479.

Celis, R., Barriuso, E., Houot, S. 1998. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: Dissolved organic matter effects. *Journal of Environmental Quality* 27, 1348-1356.

Celis, R., Koskinen, W.C., Cecchi, A.M., Bresnahan, G.A., Carrisoza, M.J., Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Hermosín, M.C. 1999. Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 34, 929-941.

Celis, R., Koskinen, W.C., Hermosín, M.C., Ulibarri, M.A., Cornejo, J. 2000. Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Science Society of America Journal* 64, 36-43.

Celis, R., Hermosín, M.C., Carrizosa, M.J., Cornejo, J. 2002. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 2324-2330.

Celis, R., Real, M., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2005. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. *European Journal of Soil Science* 56, 287-297.

Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valério, M.J., Silva, A., Ferreira, M., Silva-Fernandes, A.M. 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research* 37, 1055-1063.

Cooper, B. 1996. Central and NorthWest Regions Water Quality Program. 1995/1996 Report on Pesticide Monitoring. TS96.048. In: Conservation, N.D.o.L.W. (Ed.), Sidney, Australia.

Cornejo, J., Hermosín, M.C. 1996. Interaction of humic substances and soil clay. In: A. Piccolo, E.S. (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Amsterdam, pp. 595-624.

Cornejo, J., Jamet, P. 2000. Pesticide/soil interactions: some current research methods. In: (INRA), I.N.d.I.R.A. (Ed.), Paris, pp. 119-205.

Cox, L., Hermosin, M.C., Cornejo, J. 1994. Retention of thiazafluron by surface horizons of some Spanish soils. *Fresenius Environmental Bulletin* 3, 129-134.

Cox, L., Hermosin, M.C., Cornejo, J. 1995. Adsorption and desorption of the herbicide Thiazafluron as a function of soil properties. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58, 305-314.

Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Becker, A., Cornejo, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 65, 151-161.

Cox, L., Calderón, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1999. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *Journal of Environmental Quality* 28, 605-610.

Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Zsolnay, A., Zeller, K. 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 34, 4600-4605.

Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C., Cornejo, J. 2001. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1688-1695.

Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *European Journal of Soil Science* 58, 714-721.

Crespin, M.A., Gallego, M., Valcárcel, M., González, J.L. 2001. Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environmental Science and Technology* 35, 4265-4270.

Chester, G.S., G.V.; Laury, J.; Albajjar, B.J. Fatulla, R.N. y Harkin, J.M. 1989. . , 110, 1-73. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Review Environmental. Contamination Toxicology* 110, 1-73.

Chesters, G., Simsiman, G.V., Levy, J., Alhajjar, B.J., Fathulla, R.N., Harkin, J.M. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 110, 1-74.

Chiou, C.T. 1989. Theoretical considerations of partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: Brown, S.y.K. (Ed.), *Reactions and movement of organic in soils*, Special Publication n° 22, Madison, pp. 1-31.

Chiou, C.T., Kile, D.E. 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 28, 1139-1144.

Chiou, C.T., Kile, D.E., Rutherford, D.W., Sheng, G., Boyd, S.A. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity. *Environmental Science and Technology* 34, 1254-1258.

Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Van Niekerk, A., Reinecke, A.J., Day, J.A., Schulz, R. 2002. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: Linking catchment variables and contamination. *Water Research* 36, 4975-4984.

Daniel, P.E., Bedmar, F., Costa, J.L., Aparicio, V.C. 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 2567-2572.

De Liñán Carral, C., De Liñán Vicente, C. 2012. *Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales*. Ediciones Agrotécnicas, S.L.

Delgado-Moreno, L., Almendros, G., Peña, A. 2007. Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments - Effect on sorption - Desorption of triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 836-843.

Delgado-Moreno, L., Peña, A. 2008. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Research* 48, 461-469.

Dinelli, G., Accinelli, C., Vicari, A., Catizone, P. 2000. Comparison of the persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 3037-3043.

Dios, G., Romero, E., Sanchez-Rasero, F. 1992. Carbendazim adsorption on montmorillonite, peat and soils. *Journal Soil Science* 43, 99-111.

Directiva 80/778/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de Julio de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Publicado en DOCE 229/L de 30 de Agosto de 1980.

Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. Publicado en DOUE núm. L375 del 31 de Diciembre de 1991.

Directiva 98/83/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Publicada en DOCE núm. 330/L de 5 de diciembre de 1998.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, establece un marco jurídico para el tratamiento de los residuos en la Unión Europea. Publicado en DOUE núm. L312/3, de 22 de Noviembre de 2008.

Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas. Publicado en DOUE 309/71 de 24 de Noviembre de 2009.

Espigares, M., Coca, C., Fernández-Crehuet, M., Moreno, O., Bueno, A., Gálvez, R. 1997. Pesticide concentrations in the waters from a section of the Guadalquivir River Basin, Spain. *Environmental Toxicology and Water Quality* 12, 249-256.

Fernandes, M.C., Cox, L., Hermosin, M.C., Cornejo, J. 2006. Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest Management Science* 62, 1207-1215.

Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E. 2009. Assessment of three vermicomposts as organic amendments used to enhance diuron sorption in soils with low organic carbon content. *European Journal of Soil Science* 60, 935-944.

Ferreira, E.A., Santos, J.B., Silva, A.A., Vargas, L., Reis, M.R. 2006. Glyphosate application for italian ryegrass biotype control and impact on soil microbiota. *Planta Daninha* 24, 573-578.

Ferreira, J.A., Martin-Neto, L., Vaz, C.M.P., Regitano, J.B. 2002. Sorption Interactions between Imazaquin and a Humic Acid Extracted from a Typical Brazilian Oxisol. *J. Environ. Qual.* 31, 1665-1670.

Ferrer, I., Thurman, E.M., Barceló, D. 1997. Identification of ionic chloroacetanilide-herbicide metabolites in surface water and groundwater by HPLC/MS using negative ion spray. *Analytical Chemistry* 69, 4547-4553.

Flekens, L., Stroosnijder, L. 2007. Is soil erosion in olive groves as bad as often claimed? *Geoderma* 141, 260-271.

Fogg, P., Boxall, A.B.A., Walker, A., Jukes, A.A. 2003. Pesticide degradation in a 'biobed' composting substrate. *Pest Management Science* 59, 527-537.

Fornes, F., García de la Fuente, R., Belda, R.M., Abad, M. 2009. 'Alperujo' compost amendment of contaminated calcareous and acidic soils: effects on growth and trace element uptake by five Brassica species. *Bioresour Technology* 100, 3982-3990.

Fredslund, L., Vinther, F.P., Brinch, U.C., Elsgaard, L., Rosenberg, P., Jacobsen, C.S. 2008. Spatial variation in 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid mineralization and sorption in a sandy soil at field level. *Journal of Environmental Quality* 37, 1918-1928.

Futch, S.H., Singh, M. 1999. Herbicide mobility using soil leaching columns. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 22, 520-529.

Gámiz, B., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2012. Soil clay modification with spermine and its effect on the behavior of the herbicide fluometuron. *Soil Science Society of America Journal* 76, 432-440.

García, C., Hernández, T., Costa, C., Ceccanti, B., Masciandaro, G., Ciardi, C. 1993. A study of biochemical parameters of composted and fresh municipal wastes. *Bioresource Technology* 44, 17-23.

Garrido, T., Fraile, J., Ninerola, J.M., Figueras, M., Ginebreda, A., Olivella, L. 2000. Survey of ground water pesticide pollution in rural areas of Cataluña (Spain). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 78 (1), 51-65.

Gautham, P., Jeppu, T., Prabhakar, C. 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* 129-130, 46-53.

Gavrilescu, M. 2005. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5, 497-526.

Ghosh, R.K., Singh, N. 2013. Adsorption-desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 1833-1845.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.

Glottfelty, D.E., Caro, J.H. 1975. Introduction, transport, and fate of persistent pesticides in the atmosphere. *Removal of trace contaminants from the air* 17, 42-62.

Goering, H.K., Van Soest, P.J. 1970. Forage fiber analysis: Apparatus, reagents, procedures and some applications. Washington.

Graber, E.R., Dror, I., Bercovich, F.C., Rosner, M. 2001. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere* 44, 805-811.

Green, R.E., Karickhoff, S.W. 1990. Sorption estimates for modelling. Pesticides in the Soil Environment, Soil Science Society of America, Madison, pp. 79-101.

Griffini, O., Bao, M.L., Burrini, D., Santianni, D., Barbieri, C., Pantani, F. 1999. Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 48, 177-185.

Grover, R., Hance, R.J. 1970. Effect of Ratio of Soil to Water on Adsorption of Linuron and Atrazine. *Soil Science* 109, 136-138.

Guerrero, C., Moral, R., Gómez, I., Zornoza, R., Arcenegui, V. 2007. Microbial biomass and activity of an agricultural soil amended with the solid phase of pig slurries. *Bioresource Technology* 98, 3259-3264.

Guo, L., Wagenet, R.J. 1999. Evaluation of alachlor degradation under transport conditions. *Soil Science Society of America Journal* 63, 443-449.

Haarstad, K., Ludvigsen, G.H. 2007. Ten years of pesticide monitoring in norwegian ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation* 27, 75-89.

Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabek, M.H., Kirchmann, H., Aquino, A.J.A., Tunega, D., Lischka, H. 2001. Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *European Journal of Soil Science* 52, 279-286.

Hamaker, J.W., Thompson, J.M. 1972. Adsorption. En: Organic Chemicals in the Soil Environment. In: Dekker, C.A.I.G.y.J.W.H.e.M. (Ed.), New York, pp. 44-143.

Hance, R.J. 1967. The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Research* 7, 29-36.

Haney, R.L., Senseman, S.A., Krutz, L.J., Hons, F.M. 2002. Soil carbon and nitrogen mineralization as affected by atrazine and glyphosate. *Biology and Fertility of Soils* 35, 35-40.

Hayward, E.W., Piper, C.S., Jackson, R.K. 1973. Soil and plant analysis. publisher, I., New York.

Helweg, A. 1987. Degradation and adsorption of ¹⁴C MCPA in soil – influence of concentration, temperature and moisture-content on degradation. *Weed Research* 27, 287-296.

Hermosin, M.C., Calderon, M.J., Real, M., Cornejo, J. 2013. Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164, 229-243.

Hermosin, M.C., Cornejo, J., Perez-Rodriguez, J.L. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil Science* 44, 250-256.

Herrero-Hernández, E., Pose-Juan, E., Álvarez-Martín, A., Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J. 2012. Pesticides and degradation products in groundwaters from a vineyard region: Optimization of a multiresidue method based on SPE and GC-MS. *Journal of Separation Science* 35, 3492-3500.

Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H.D., Schwuger, M.J. 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science* 18, 211-222.

Hiller, E., Bartal, M., Milička, J., Čerňanský, S. 2009. Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water, Air, and Soil Pollution* 197, 395-402.

Hiller, E., Čerňanský, S., Zemanová, L. 2010. Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid herbicide MCPA in two agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 19, 315-321.

Hiller, E., Tatarková, V., Šimonovičová, A., Bartal, M. 2012. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87, 437-444.

Hossner, L.R. 1996. Dissolution for total elemental analysis. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA Book Series 5* SSSA, Madison, pp. 44-64.

Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2009. Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere* 76, 107-113.

Isensee, A.R., Nash, R.G., Helling, C.S. 1990. Effect of Conventional vs. No-Tillage on Pesticide Leaching to Shallow Groundwater. *J. Environ. Qual.* 19, 434-440.

Jacobsen, C.S., van der Keur, P., Iversen, B.V., Rosenberg, P., Barlebo, H.C., Torp, S., Vosgerau, H., Juhler, R.K., Ernstsén, V., Rasmussen, J., Brinch, U.C., Jacobsen, O.H. 2008. Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *Environmental Pollution* 156, 794-802.

Jayachandran, K., Steinheimer, T.R., Somasundaram, L., Moorman, T.B., Kanwar, R.S., Coats, J.R. 1994. Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *Journal of Environmental Quality* 23, 311-319.

Jury, W.A., Focht, D.D., Farmer, W.J. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *Journal of Environmental Quality* 16, 422-428.

Kah, M., Brown, C.D. 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 188, 149-217.

Kah, M., Beulke, S., Brown, C.D. 2007. Factors influencing degradation of pesticides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4487-4492.

Keller, K.E., Weber, J.B. 1995. Mobility and Dissipation of ¹⁴C-Labeled Atrazine, Metolachlor, and Primisulfuron in Undisturbed Field Lysimeters of a Coastal Plain Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, 1076-1086.

Khan, S.U. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soils. In: R.J. Wakeman, E.S.P. (Ed.), *Pesticides in the soil environment*, Amsterdam, pp. 29-118.

Kjær, J., Olsen, P., Henriksen, T., Ullum, M. 2005. Leaching of metribuzin metabolites and the associated contamination of a Sandy Danish Aquifer. *Environmental Science and Technology* 39, 8374-8381.

Klöpffer, W. 1992. Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art. *Science of the Total Environment* 123-124, 145-159.

Köck, M., Farré, M., Martínez, E., Gajda-Schranz, K., Ginebreda, A., Navarro, A., Alda, M.L.d., Barceló, D. 2010. Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *Journal of Hydrology* 383, 73-82.

Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A. 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141, 555-570.

Kookana, R.S., Di, H.J., Aylmore, L.A. 1995. A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. *Australian Journal of Soil Research* 33, 1019-1030.

Kookana, R.S., Baskaran, S., Naidu, R. 1998. Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: A review. *Australian Journal of Soil Research* 36, 715-764.

Koskinen, W.C., Cheng, H.H. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. *Journal of Environmental Quality* 12, 325-330.

Kuster, M., López de Alda, M.J., Hernando, M.D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barceló, D. 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.

Laabs, V., Amelung, W., Pinto, A.A., Wantzen, M., Da Silva, C.J., Zech, W. 2002. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. *Journal of Environmental Quality* 31, 1636-1648.

Ladlie, J.S., Meggitt, W.F., Penner, D. 1976. Effect of soil pH on microbial degradation adsorption and mobility of metribuzin. *Weed Science* 24, 477-481.

Laird, D.A. 1996. Interactions between Atrazine and Smectite Surfaces. pp. 85-100.

Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., De Roy, A., Besse, J.P. 1999. Removal of pesticides from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 96, 470-478.

Lambert, S.M. 1968. Omega (Ω), a useful index of soil sorption equilibria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 16, 340-343.

Larson, S.J., Capel, P.D., Majewski, M.S. 1997. Pesticides in surface waters—distribution, trends, and governing factors. In: Gilliom, R.J. (Ed.), *Series of Pesticides in Hydrologic System*, Chelsea, Michigan.

Lawrence, J.R., Eldan, M., Sonzogni, W.C. 1993. Metribuzin and metabolites in Wisconsin (USA) well water. *Water Research* 27, 1263-1268.

Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Jefatura del Estado. Publicado en BOE núm. 96 de 22 de abril de 1998.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Jefatura del Estado. Publicado en BOE núm. 181 de 29 de julio de 2011.

Ley 43/2002, de 20 de noviembre de sanidad vegetal. Jefatura del Estado. Publicado en BOE núm. 279 de 21 noviembre 2002.

Li, H., Lee, L.S., Fabrega, J.R., Jafvert, C.T. 2001. Role of pH in partitioning and cation exchange of aromatic amines on water-saturated soils. *Chemosphere* 44, 627-635.

Liu, W., Gan, J., Papiernik, S.K., Yates, S.R. 2000. Structural influences in relative sorptivity of chloroacetanilide herbicides on soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 4320-4325.

Liu, W.P., Fang, Z., Liu, H.J., Yang, W.C. 2001. Adsorption of acetanilide herbicides on soil and its components II. Adsorption and catalytic hydrolysis of diethatyl-ethyl on saturated Na⁺, K⁺, CA²⁺, and Mg⁺-montmorillonite. *Journal of Environmental Sciences* 13, 137-142.

Liu, Z., He, Y., Xu, J., Huang, P., Jilani, G. 2008. The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environmental Pollution* 152, 163-171.

Loiseau, L., Barriuso, E. 2002. Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 36, 683-689.

López-Piñeiro, A., Silva, C., Nunes, J.M.R., Rozas, M.A., García Navarro, A. 2002. Effects of solid olive mill waste application on soil properties of irrigated olive grove. Man and Soil at the Thrid Millenium *Geoforma* 2, 117-123.

López-Piñeiro, A., Barreto, C., Nunes, J.M.R., Albarrán, Á., García Navarro, A. 2003. Efecto de la aplicación directa de alperujo en la prevención de la lixiviación de nutrientes en suelos agrícolas de ambiente mediterráneo., *Control de la erosión y degradación del suelo*, pp. 339-342.

López-Piñeiro, A., Fernández, J., Nunes, J.M.R., García, A. 2006. Response of soil and wheat crop to the application of two-phase olive mill waste to mediterranean agricultural soils. *Soil Science* 171.

López-Piñeiro, A., Murillo, S., Barreto, C., Muñoz, A., Nunes, J.M.R., Albarrán, A., García, A. 2007. Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase olive-mill waste on degraded agricultural soils. *Science of the Total Environment* 378, 84-89.

López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Nunes, J.M.R., Barreto, C. 2008a. Short and medium-term effects of two-phase olive mill waste application on olive grove production and soil properties under semiarid mediterranean conditions. *Bioresource Technology* 99, 7982-7987.

López-Piñeiro, A., Fernández, J., Albarrán, A., Nunes, J.M.R., Barreto, C. 2008b. Effects of de-oiled two-phase olive mill waste on Mediterranean soils and the wheat crop. *Soil Science Society of America Journal* 72, 424-430.

López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, A., Peña, D. 2010. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. *Chemosphere* 78, 139-146.

López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Nunes, J.M.R., Peña, D., Cabrera, D. 2011a. Long-term impacts of de-oiled two-phase olive mill waste on soil chemical properties, enzyme activities and productivity in an olive grove. *Soil and Tillage Research* 114, 175-182.

López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, A., Peña, D. 2011b. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbutylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soils and Sediments* 11, 771-782.

López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Nunes, J.M.R., Peña, D., Cabrera, D. 2011c. Cumulative and residual effects of two-phase olive mill waste on olive grove production and soil properties. *Soil Science Society of America Journal* 75, 1061-1069.

López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Cabrera, D., Peña, D., Nunes, J.M.R. 2011d. De-oiled two-phase olive mill waste application impact on phosphorus sorption and fractionation in a mediterranean soil under olive production. *Soil Science* 176, 22-32.

López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Cabrera, D., Peña, D., Becerra, D. 2012. Environmental fate of terbutylazine in soils amended with fresh and aged final residue of the olive-oil extraction process. *International Journal of Environmental Research* 6, 933-944.

López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., Becerra, D., Sánchez-Llerena, J. 2013. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with waste of different degrees of organic matter maturity. *Journal Environmental Management* 122, 76-84.

Lü, J., Li, J., Li, Y., Chen, B., Bao, Z. 2012. Use of rice straw biochar simultaneously as the sustained release carrier of herbicides and soil amendment for their reduced leaching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 6463-6470.

Madejón, E., Burgos, P., López, R., Cabrera, F. 2003. Agricultural use of three organic residues: Effect on orange production and on properties of a soil of the 'Comarca Costa de Huelva' (SW Spain). *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 65, 281-288.

MAGRAMA 2012. Dossier Autonómico. Comunidad Autónoma de Extremadura. magrama.gob.es/es/ministerio/servicios/informacion/Dossier_Extremadura_tcm7-183055.pdf.

Majumdar, K., Singh, N. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 66, 630-637.

Maloschik, E., Ernst, A., Hegedus, G., Darvas, B., Székács, A. 2007. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal* 85, 88-97.

Maqueda, C., Villaverde, J., Sopena, F., Undabeytia, T., Morillo, E. 2008. Novel system for reducing leaching of the herbicide metribuzin using clay-gel-based formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 11941-11946.

Maqueda, C., Villaverde, J., Sopena, F., Undabeytia, T., Morillo, E. 2009. Effects of soil characteristics on metribuzin dissipation using clay-gel-based formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 3273-3278.

Martínez Vidal, J.L., González-Rodríguez, M.J., Belmonte Vega, A., Garrido Frenich, A. 2004. Estudio de la contaminación por pesticidas en aguas ambientales de la provincia de Almería. www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?Id=37.

Martins, P.F., Martinez, C.O., De Carvalho, G., Carneiro, P.I.B., Azevedo, R.A., Pileggi, S.A.V., De Melo, I.S., Pileggi, M. 2007. Selection of microorganisms degrading S-metolachlor herbicide. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 50, 153-159.

Matamoros, V., Arias, C.A., Nguyen, L.X., Salvadó, V., Brix, H. 2012. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere* 88, 1083-1089.

Monkiedje, A., Spiteller, M. 2002. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere* 49, 659-668.

Moorman, T.B., Cowan, J.K., Arthur, E.L., Coats, J.R. 2001. Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility of Soils* 33, 541-545.

Morillo, E., Maqueda, C., Reinoso, R., Undabeytia, T. 2002. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. *Environmental Science and Technology* 36, 4319-4325.

Müller, K., Smith, R.E., James, T.K., Holland, P.T., Rahman, A. 2003. Spatial variability of atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Management Science* 59, 893-903.

Murphy, J., Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31-36.

Nasini, L., Gigliotti, G., Balduccini, M.A., Federici, E., Cenci, G., Proietti, P. 2013. Effect of solid olive-mill waste amendment on soil fertility and olive (*Olea europaea* L.) tree activity. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164, 292-297.

Navarro-García, S., Barba, A., Cámara, M.A., Navarro, S. 1992. Persistencia de los palguicidas en los suelos agrícolas, procesos y factores condicionantes., Murcia, U.d., Murcia.

Nearpass, D.C. 1976. Adsorption of picloram by humic acids and humin. *Soil Science* 121, 272-277.

Nelson, D.W., Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Sparks DL, B.J. (Ed.), *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 3rd edn, SSSA book series number 5. SSSA, Madison, pp. 961-1010.

Nelson, S.D., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F., Ben-Hur, M. 1998. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter in sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 27, 1194-1200.

Nemeth-Konda, L., Füleky, G., Morovjan, G., Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48, 545-552.

Nicholls, P.H. 1988. Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pesticide Science* 22, 123-137.

Nir, S., Undabeytia, T., Yaron-Marcovich, D., El-Nahhal, Y., Polubesova, T., Serban, C., Rytwo, G., Lagaly, G., Rubin, B. 2000. Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: Interaction between phenyl rings. *Environmental Science and Technology* 34, 1269-1274.

Nunes, A.L., Vidal, R.A. 2008. Persistence of S-metolachlor associated to glyphosate or paraquat under no-tillage. . *Planta Daninha* 26, 385-393.

O'Connell, P.J., Harms, C.T., Allen, J.R.F. 1998. Metolachlor, S-metolachlor and their role within sustainable weed-management. *Crop Protection* 17, 207-212.

O'Connor, G.A., Wierenga, P.J., Cheng, H.H., Doxtader, K.G. 1980. Movement of 2,4,5-T Through Large Soil Columns. *Soil Science* 130.

Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S., L.A., D. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circ. 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Gassó, R. 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today* 129, 69-78.

Ordóñez, R., Romero, A.M., Polo, M.J., Giráldez, J.V., González, P. 1998. Aplicación de alperujo en suelos: Dinámica de los principales nutrientes aportados., XVI Congreso Nacional de Riegos, Palma de Mallorca, España, pp. 157-164.

Ordóñez, R., González, P., Giráldez, J.V., García - Ortiz, A. 1999. Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola. Estudios de la zona no saturada. In: R. Muñoz-Carpena, A.R., C. Tascón. ICIA. (Ed.).

Osgerby, J.M. 1970. Sorption of un-ionised pesticides by soils. In: Gregory, J.G., Rawlins, C.J. (Eds.), *Sorption and Transport Processes in Soils*. S.C.I. Monographs, Soc. of Chemical Industry, England, pp. 63-78.

Otero, R., Fernández, J.M., Ulibarri, M.A., Celis, R., Bruna, F. 2012. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. *Applied Clay Science* 65-66, 72-79.

Oukali-Haouchine, O., Barriuso, E., Mayata, Y., Moussaoui, K.M. 2012. Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1-9.

Papadakis, J. 1966. *Climates of the world and their agricultural potentialities*. Papadakis, J., Buenos Aires.

Pastrana-Martínez, L.M., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *Journal of Colloid and Interface Science* 331, 2-7.

Paszko, T. 2009. Degradation of MCPA in soil horizons of polish agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 18, 1083-1091.

Peek, D.C., Appleby, A.P. 1989. Effect of pH on phytotoxicity of metribuzin and ethyl-metribuzin. *Weed Technology* 3, 636-639.

Peña, D., Albarrán, A., López-Piñero, A., Rato-Nunes, J.M., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D. 2013. Impact of Oiled and De-oiled Olive Mill Waste Amendments on the Sorption, Leaching, and Degradation of S-metolachlor in a Calcareous Clay Soil. *Journal of Environmental Science & Health, Part B (in press)*.

Pimentel, D., Levitan, L. 1986. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. Often, less than 0.1% of pesticides applied to crops reaches target pests. *BioScience* 36, 86-91.

Piutti, S., Marchand, A.L., Lagacherie, B., Martin-Laurent, F., Soulas, G. 2002. Effect of cropping cycles and repeated herbicide applications on the degradation of diclofopmethyl,

bentazone, diuron, isoproturon and pendimethalin in soil. *Pest Management Science* 58, 303-312.

Rao, P.S.C., Bellin, C.A., Brusseau, M.L. 1993. In Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil., 32, S.S.P.N., Wisconsin.

Real Decreto 1201/2002, de 20 de noviembre, por el que se regula la producción integrada de productos agrícolas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Publicado en BOE núm. 287 de 30 de noviembre de 2002.

Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. Publicado en BOE núm. 223 de 15 de septiembre de 2012.

Real Decreto 1702/2011, de 18 de noviembre, de inspecciones periódicas de los equipos de aplicación de productos fitosanitarios. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Publicado en BOE núm. 296 de 9 de diciembre de 2011.

Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo. DOUE 309/1 de 24 de Noviembre de 2009.

Reinhardt, C.F., Nel, P.C. 1989. Importance of selected soil properties on the bioactivity of alachlor and metolachlor. *S Afr Tydskr Plant Ground* 6, 120-123.

Ricart, M., Guasch, H., Barceló, D., Brix, R., Conceição, M.H., Geislinger, A., Alda, M.J.L.d., López-Doval, J.C., Muñoz, I., Postigo, C., Romaní, A.M., Villagrasa, M., Sabater, S. 2010. Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities. *Journal of Hydrology* 383, 52-61.

Richard, T., Trautmann, N.M. 1996. Getting the right mix calculations for thermophilic composting. <http://compost.css.cornell.edu/physics.html>.

Robert, J.G., Barbash, J.E., Kolpin, D.W., Larson, S.J. 1999. Testing Water Quality for Pesticide Pollution. *Environmental Science Technology* 33 (7), 164-169.

Rocha, F., Walker, A. 1995. Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal. *Weed Research* 35, 179-186.

Rodrigues, B.N., Almeida, F.D. 1998. Guia de Herbicidas. 4 th, L., Londrina.

Rodríguez-Cruz, M.S., Marín-Benito, J.M., Ordax, J.M., Azejjel, H., Sánchez-Martín, M.J. 2012. Influence of pine or oak wood on the degradation of alachlor and metalaxyl in soil. *Journal of Environmental Management* 95, S228-S232.

Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management* 26, 960-969.

Romero, E., Dios, G., Mingorance, M.D., Matallo, M.B., Peña, A., Sánchez-Rasero, F. 1998. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight. *Chemosphere* 37, 577-589.

Rouchaud, J., Neus, O., Bulcke, R., Cools, K., Eelen, H., Dekkers, T. 2000. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 60-65.

Roy, C., Gaillardon, P., Montfort, F. 2000. The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Management Science* 56, 795-803.

Said-Pullicino, D., Gigliotti, G., Vella, A.J. 2004. Environmental fate of triasulfuron in soils amended with municipal waste compost. *Journal of Environmental Quality* 33, 1743-1751.

Sampedro, I., Giubilei, M., Cajthaml, T., Federici, E., Federici, F., Petruccioli, M., D'Annibale, A. 2009. Short-term impact of dry olive mill residue addition to soil on the resident microbiota. *Bioresource Technology* 100, 6098-6106.

Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., Sánchez-Martín, M.J. 2005. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon Region, Spain. *Environmental Monitoring and Assessment* 105, 11-24.

Sánchez Martín, M.J., Sánchez Camazano, M. 1984. Aspects of the adsorption of azinophos-methyl by smectites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32, 720-725.

Sarmah, A.K., Kookana, R.S., Alston, A.M. 1998. Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *Australian Journal of Agricultural Research* 49, 775-790.

Scribner, E.A., Battaglin, W.A., Goolsby, D.A., Thurman, E.M. 2000. Changes in herbicide concentrations in Midwestern streams in relation to changes in use, 1989-1998. *Science of the Total Environment* 248, 255-263.

Schmidt, D., Fedkte, C. 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pesticide Science* 8, 611-617.

Sebiomo, A., Ogundero, V.W., Bankole, S.A. 2011. Effect of four herbicides on microbial population, soil organic matter and dehydrogenase activity. *African Journal of Biotechnology* 10, 770-778.

Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment* 123-124, 63-76.

Senesi, N., La Cava, P., Miano, T.M. 1997. Adsorption of imazethapyr to amended and nonamended soils and humic acids. *Journal of Environmental Quality* 26, 1264-1270.

Serramiá, N., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Contin, M., De Nobili, M. 2012. Changes in soil humic pools after soil application of two-phase olive mill waste compost. *Geoderma* 192, 21-30.

Shaner, D.L., Brunk, G., Belles, D., Westra, P., Nissen, S. 2006. Soil dissipation and biological activity of metolachlor and S-metolachlor in five soils. *Pest Management Science* 62, 617-623.

Sharom, M.S., Stephenson, G.R. 1976. Behaviour and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Science* 24, 153-160.

Si, Y., Wang, M., Tian, C., Zhou, J., Zhou, D. 2011. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 123, 75-81.

Silva, E., Batista, S., Viana, P., Antunes, P., Serôdio, L., Cardoso, A.T., Cerejeira, M.J. 2006. Pesticides and nitrates in groundwater from oriziculture areas of the 'Baixo Sado' region (Portugal). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 86, 955-972.

Sims, J.R., Haby, V.A. 1971. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Science* 112, 137-141.

Singh, N. 2003. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *Journal of Environmental Quality* 32, 1743-1749.

Singh, N. 2008. Biocompost from sugar distillery effluent: Effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest Management Science* 64, 1057-1062.

Sluszný, C., Graber, E.R., Gerstl, Z. 1999. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: Fresh and incubated systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 395-410.

Socias-Viciano, M.M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E., Flores-Céspedes, F. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 1236-1241.

Soil Conservation Service 1972. Soil Survey Laboratory Methods and Procedures for Collecting Soil Samples. Washington.

Soil Survey Staff 1999. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, 2nd edition. Agricultural Handbook 436, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington DC, USA, pp. 869.

Sørensen, S.R., Schultz, A., Jacobsen, O.S., Aamand, J. 2006. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution* 141, 184-194.

Spencer, W.F., Farmer, W.J., Jury, W.A. 1982. Review: Behavior of organic chemicals at soil, air, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1, 17-26.

Staddon, W.J., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M. 2001. Microbiological characteristics of a vegetative buffer strip soil and degradation and sorption of metolachlor. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1136-1142.

Stokke, P.R., Carson, B. 1973. Variation in clay mineral x-ray diffraction results with the quantity of samples mounted. *Journal of Sedimentary Petrology* 43, 957-964.

Taylor, A.W., Spencer, W.F. 1990. Volatilization and vapor transport processes. In: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil. Environmet: Processes, Impacts and Modelling*, Wisconsin, pp. 213-216.

Tejada, M. 2009. Evolution of soil biological properties after addition of glyphosate, diflufenican and glyphosate+diflufenican herbicides. *Chemosphere* 76, 365-373.

Tejada, M., García-Martínez, A.M., Gómez, I., Parrado, J. 2010. Application of MCPA herbicide on soils amended with biostimulants: Short-time effects on soil biological properties. *Chemosphere* 80, 1088-1094.

Thomas, R.G. 1982. Volatilization from soil. In: Lyman, W.J., Reehl, W.P., Rosenblatt, D.H. (Eds.), *Handbook of chemical property estimations methods*, New York, pp. 1-50.

Thorstensen, C.W., Lode, O. 2001. Organic compounds in the environment: Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils. *Journal of Environmental Quality* 30, 947-953.

Tisdall, J.M., Oades, J.M. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33, 141-163.

Tomlin, O., Council, B.C.P., Tomlin, C.D.S. 2006. *The pestice manual: a world compendium*, 14th editium. C:S.S. Tomlin, Alton, Hampshire, pp.1344.

Trask, J.R., Harbourt, C.M., Johnson, L.C., Ball, R.H. 2003. S-metolachlor Monitoring Data for Community Water Systems in 29 States. United States Environmental Protection Agency. Unpublished study performed by Waterborne Environmental, Inc. WE111 and submitted by Syngenta Crop Protection, Inc., Greensboro, NC.

Trevors, J.T. 1984. Dehydrogenase activity in soil: A comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biology Biochemistry* 16, 673-674.

Undabeytia, T., Recio, E., Maqueda, C., Morillo, E., Gómez-Pantoja, E., Sánchez-Verdejo, T. 2011. Reduced metribuzin pollution with phosphatidylcholine-clay formulations. *Pest Management Science* 67, 271-278.

USEPA 1998. Research program description-Groundwater research. In: Agency, U.S.E.P. (Ed.), Washington.

Vadi, M., Tolou, F. 2011. Study of the freundlich, langmuir and temkin adsorption isotherms for some amino acids and their complexation with lanthanum(III) on multi-wall carbon nanotube (MWCNT). *Oriental Journal of Chemistry* 27, 545-551.

Vischetti, C., Leita, L., Marucchini, C., Porzi, G. 1998. Degradation and mobility of metolachlor and terbuthylazine in a sandy clay loam soil. *Agronomie* 18, 131-137.

Walker, A., Zimdahl, R.L. 1981. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. *Weed Research* 21, 255-265.

Walker, A., Brown, P.A. 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 143-149.

Walker, A.E., Holman, R.E., Leidy, R.B. 2000. ELISA and GC/MS analysis of pesticide residues in North Carolina. *Journal of the American Water Resources Association* 36, 67-74.

Washburn, E.W. 1921. The dynamics of capillary flow. *Physical Review* 17, 273-283.

Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - A review. *Journal of Environmental Quality* 7, 459-472.

Wauchope, R.D., Myers, R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *Journal of Environmental Quality* 14, 132-136.

Weber, J.B., Swain, L.R., Strek, H.J., Sartori, J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. In: Camper, N.D.S.W.S.S. (Ed.), Research Methods in Weed Science, Champaign, pp. 189-200.

Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Reinhart, C.F. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (kd) using selected properties. *Chemosphere* 55, 157-166.

Wood, L.S., Scott, H.D., Marx, D.B., Lavy, T.L. 1987. Variability in sorption coefficients of metolachlor on a Captina silt loam. *Journal of Environmental Quality* 16, 251-256.

Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E., John, A.C. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *Journal Environmental Quality* 28, 595-604.

Xing, B., Pignatello, J.J., Gigliotti, B. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science and Technology* 30, 2432-2440.

Yang, Y., Sheng, G. 2003. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environmental Science and Technology* 37, 3635-3639.

Younes, M., Galal-Gorchev, H. 2000. Pesticides in drinking water - A case study. *Food and Chemical Toxicology* 38, S87-S90.

Zhang, M., Jin, C.C., Xu, L.H., Ding, T. 2012. Effect of temperature, salinity, and pH on the adsorption of lead by sediment of a tidal river in east China. pp. 1389-1391.