

**ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
CORTIJO DE CUARTO**

**COMPORTAMIENTO DEL HERBICIDA SIMAZINA
EN SUELOS ENMENDADOS CON UN COMPOST DE
RESIDUOS AGROFORESTALES Y UN COMPOST DE
RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.**

**Trabajo realizado en el
Instituto de Recursos naturales y Agrobiología de Sevilla
CSIC**

**CARLOS MIGUEL TALLÓN ARJONA
Febrero de 1999**

PROPUESTA DE TRABAJO FIN DE CARRERA

ALUMNO CARLOS MIGUEL TALLON ARJONA

DIRECCION Y TELEFONO

Evangelista n.49 Tel: 4274467

TITULO DEL TRABAJO

Comportamiento del herbicida simazina en suelos enmendados con un compost de residuos sólidos urbanos y un compost de residuos agroforestales

METODOLOGIA PREVISTA

Se seleccionará un suelo y se estudiará, en condiciones de laboratorio, la influencia de la adición de dos compost en la adsorción-desorción, lixiviación y degradación de simazina en suelos. La adsorción-desorción se estudiará mediante la realización de isotermas de adsorción, la movilidad mediante columnas de suelo empaquetadas manualmente y la degradación de simazina mediante incubaciones del suelo a -0.33 bar de humedad y 22 C de temperatura.

Sevilla, 26 de Marzo de 1998

El alumno, firma,

[Handwritten signature]

TUTOR (en su caso),

PROFESOR RESPONSABLE (en su caso)

[Handwritten signature]

OBSERVACIONES

[Blank lines for observations]

PROFESOR DE TFC, ACEPTADA PROPUESTA

[Handwritten signature] Verse hoja anexo

REGISTRO DE SECRETARIA. FECHA Y NUMERO

Stamp: E. U. INGENIERIA TECNICA AGRICOLA "CONSEJO DE CUARTO" REGISTRO DE SECRETARIA. SALIDA Nº: [X] FECHA: 26.03.98

TITULO:**COMPORTAMIENTO DEL HERBICIDA SIMAZINA EN SUELOS ENMENDADOS CON UN COMPOST DE RESIDUOS SOLIDOS URBANOS Y UN COMPOST DE RESIDUOS AGROFORESTALES****RESUMEN:**

Los suelos de Andalucía se caracterizan, en general, por su bajo contenido en materia orgánica, por lo que la aplicación de enmiendas orgánicas es una práctica agronómica habitual. Los efectos beneficiosos son, entre otros, el incremento en nutrientes y la mejor estructura del suelo. La aplicación de residuos orgánicos también puede afectar al comportamiento de los herbicidas aplicados al suelo, tanto desde el punto de vista de biodisponibilidad y, por lo tanto, eficacia, como desde el punto de vista de posible contaminación de suelos y aguas.

El OBJETIVO de la presente memoria es estudiar la influencia de la adición de un compost de residuos sólidos urbanos y de uno de residuos agroforestales en la adsorción-desorción, movilidad y degradación del herbicida simazina en suelos.

Se seleccionará un suelo de bajo contenido en materia orgánica y en el laboratorio se le aplicarán distintas dosis de los dos compost. Después de mezclar el suelo, secarlo y tamizarlo, se realizarán experiencias de adsorción-desorción mediante la realización de isotermas de adsorción-desorción. La movilidad de simazina en los suelos enmendados y en el suelo sin enmendar se estudiará mediante columnas de suelo empaquetadas manualmente. La degradación de simazina se estudiará mediante incubaciones del suelo a un contenido de humedad de -0.33 bar y 22 C.

Este trabajo será llevado a cabo en los laboratorios del equipo de Química Ambiental del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, con el correspondiente permiso del CSIC y bajo la dirección de los Dres. Juan Cornejo y Lucía Cox.




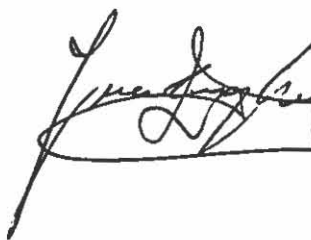
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA

Avenida de Reina Mercedes, 10. Apartado 1052
41080 Sevilla. España
Tlfno. (95) 462 47 11 - Fax (95) 462 40 02
E-mail: buzón@irnase.csic.es

D. JUAN CORNEJO SUERO, Director del IRNAS y jefe del Grupo de Química Ambiental del mismo,

INFORMA que el alumno de la EUITA del Cuarto CARLOS MIGUEL TALLON ARJONA va a realizar su proyecto fin de Carrera *Comportamiento del herbicida Simazina en suelos enmendados con un compost de residuos sólidos urbanos y un compost de residuos agroforestales*, correspondiente a la ITA, en nuestros laboratorios bajo la supervisión y tutoría de la Dra. Lucia Cox Meana y de mi mismo. La duración aproximada del trabajo experimental será de unos 6-8 meses.

Para que conste a los efectos oportunos firmo la presente en Sevilla a 26 de Marzo de 1998



AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer constar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible la realización de este Proyecto Fin de Carrera:

A la dirección del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (I.R.N.A.S.) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C) por las facilidades prestadas en la realización de este trabajo.

A la Dra. D^a. María del Carmen Hermosín Gaviño y al Prof. D. Juan Cornejo Suero por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela así como por la dirección, orientación y por el gran interés mostrado.

A la Dra. D^a. Lucía Cox Meana por la dirección y orientación, así como por la inestimable dedicación y tiempo prestados y por su paciencia durante la realización de este proyecto, ya que sin ellos no podría haber llevado a cabo la realización de este trabajo.

A la Dra. D^a. Carmen Ortega, profesora de la E.U.I.T.A. "Cortijo de Cuarto", por haberme posibilitado la oportunidad de desarrollar este trabajo.

Al Dr. D. Julian Lebrato, profesor de la E.U.I.T.I. de la Universidad de Sevilla, por las facilidades prestadas para la realización de los análisis en las instalaciones del Grupo T.A.R.

A la Ingeniera Técnica Agrícola D^a. María Jesús Calderón Reina y a la Lda. en Farmacia María José Carrizosa Vila por sus consejos desinteresados y su compañía.

ÍNDICE

INDICE

I.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
I.1.INTRODUCCIÓN.....	1
I.1.1 Los plaguicidas en la historia.....	1
I.1.2 Presencia de plaguicidas en el suelo.....	3
I.2. DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO.....	4
I.2.1. Adsorción-desorción.....	5
I.2.1.1. <u>Medida de la adsorción.....</u>	6
I.2.1.2. <u>Factores que influyen que influyen en la adsorción.....</u>	8
I.2.1.2.a Fracción coloidal.....	8
I.2.1.2.a.1 Coloides inorgánicos. Filosilicatos y sesquióxidos.....	9
I.2.1.2.a.2. Coloides orgánicos. Humus.....	10
I.2.1.2.b. Características del herbicida.....	12
I.2.1.2.c. Reacción del suelo.....	13
I.2.1.2.d. Humedad y temperatura del suelo.....	14
I.2.2. Movilidad.....	14
I.2.2.1. <u>Métodos de estudio.....</u>	15
I.2.2.1.a. Lisímetros.....	15
I.2.2.1.b. Cromatografía de capa gruesa de suelo.....	16
I.2.2.1.c. Cromatografía de capa fina de suelo.....	17
I.2.2.1.d. Columnas de suelo.....	17
I.2.2.2. <u>Factores que influyen en la movilidad.....</u>	18
I.2.2.2.a. Propiedades físico - químicas del herbicida.....	18
I.2.2.2.b. Propiedades físico - químicas del suelo.....	19
I.2.2.2.c. Intensidad y frecuencia del agua aplicada.....	19
I.2.2.2.d. Influencia de distintas labores culturales en la lixiviación.....	20
I.2.3. Degradación.....	20
I.2.3.1. Tipos de degradación.....	21
I.2.3.2. Factores que influyen en la degradación bioquímica.....	22

I.2.5. Volatilización.....	23
II. OBJETIVOS.....	24
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
III.1.HERBICIDA.....	26
III.2.SUELO.....	27
III.3.ENMIENDAS.....	28
III.4. ESTUDIO DE LA POROSIDAD DEL SUELO MEDIANTE POROSIMETRÍA DE MERCURIO.....	32
III.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN.....	33
III.6. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN. INCUBACIÓN.....	34
III.7.ESTUDIO DE LA MOVILIDAD.....	35
III.7.1. Preparacion de las columnas las columnas de suelo empaquetadas a mano.....	36
III.7.2.Aplicacion del herbicida y lavado de la columna.....	36
III.7.3. Extracciones.....	37
III.8.BIOENSAYO.....	38
III.9. MÉTODO DE ANÁLISIS DE SIMAZINA Y CARBONO ORGÁNICO DE LOS LIXIVIADOS	39
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
IV.1.ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN.....	41
IV.2.DEGRADACIÓN.....	49
IV.3.MOVILIDAD.....	54
IV.4.BIOENSAYO.....	66

V. CONCLUSIONES.....68

VI. BIBLIOGRAFÍA.....69

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

I.1. INTRODUCCIÓN.

I.1.1 LOS PLAGUICIDAS EN LA HISTORIA.

A lo largo de la historia de la agricultura, el hombre siempre ha intentado optimizar el rendimiento de sus cosechas, ya sea influyendo directamente sobre los factores de la producción y mejorando las técnicas de cultivo, ya sea eliminando aquellos factores que influían negativamente sobre las mismas, tales como las plagas.

Para este último propósito, el hombre se ha valido de distintos productos, como por ejemplo el azufre. Este elemento químico ya era usado un milenio antes de Cristo con el fin de atenuar los efectos negativos de las plagas sobre las cosechas. Plinio, en el 79 a.c., recomendaba el uso del arsénico con el mismo propósito, al igual que se hiciera en China durante el S. XVI.

No es hasta el S. XVIII cuando el control científico de las plagas empieza a dar sus primeros pasos. En este período comienzan a utilizarse sustancias vegetales como es la Nicotina, alcaloide extremadamente tóxico obtenido de la planta de tabaco.

Un siglo más tarde aparecen dos nuevas materias activas de origen vegetal eficaces en la lucha contra las plagas, el Piretro y la Rotenona. Simultáneamente aparecen los primeros compuestos inorgánicos, las sales

arsenicales, las cuales pronto mostraron sus efectos secundarios adversos, lo que promovió la búsqueda de productos menos peligrosos.

Ya en el S. XX la era moderna de los pesticidas se inicia en los años 30 con la aparición de los primeros compuestos orgánicos de síntesis. En 1939 Paul Müller descubre el DDT (Dicloro difenil tricloroetano), el cual, debido a su gran versatilidad y efectividad fue rápidamente fabricado, comercializado y usado a gran escala. Lo que en un principio se creyó la panacea para el control de plagas, pronto se descubrió como un producto altamente tóxico, muy persistente y con una gran capacidad de acumulación en los tejidos grasos de los seres vivos.

Este descubrimiento, junto a la publicación en 1962 del libro "La primavera silenciosa", produjeron una gran alarma social que condujo al estudio de los efectos y comportamiento de los plaguicidas tras su aplicación y a desarrollar productos más selectivos, menos persistentes y menos perniciosos.

Fue este giro en la investigación y el desarrollo tecnológico de los métodos analíticos lo que permitió poner de manifiesto la presencia de residuos de plaguicidas en todos los compartimentos terrestres (GUENZI, 1974), refutar la idea preconcebida de la capacidad de autodepuración de la Tierra mediante la dilución de los residuos en el suelo, aire y agua y, además, demostrar que la naturaleza dispone de mecanismos para magnificar estas impurezas (NAVARRO BLAYA, 1986).

Debido a las constantes y crecientes necesidades de productos agrícolas, nos es imposible cesar en el uso de plaguicidas, lo que unido a las anteriores afirmaciones nos obliga a encontrar nuevas materias activas que realmente realicen un control de plagas de manera más eficaz y de forma

menos nociva para el medio ambiente y a desarrollar metodos que permitan si no neutralizar, aminorar los efectos secundarios adversos tras su aplicación.

I.1.2 PRESENCIA DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO.

La presencia de plaguicidas en el suelo viene dada por la aplicación de productos fitosanitarios, en las partes aereas de los cultivos, junto a su posterior desplazamiento por deriva mecánica, y por aplicaciones directas al propio suelo (NAVARRO BLAYA,1986).

El primer tipo de aplicación conlleva una presencia menor de productos en el suelo, ya que parte de él queda en superficie y a merced de fenómenos que pueden trasladarlos, en disolución en el caso de aguas de escorrentía, adheridos a partículas de suelo y arrastrados por el viento o el agua. Además el producto puede verse sometido a la deriva mecanica que puede jercer el viento mientras se realiza el tratamiento. Posteriormente, el producto puede llegar al suelo junto al material vegetal que quede en el terreno tras la recolección del cultivo.

Las aplicaciones indirectas de productos fitosanitarios redundan en una menor concentración del mismo en el propio suelo pero promueven una mayor diseminación del producto.

Mediante la segunda vía de aplicación, la concentración de plaguicida será mayor dado que se realiza directamente al suelo. La presencia de puntos de alta concentración puede favorecer en algunos casos el lavado del producto através de los distintos horizontes del suelo, con el consiguiente peligro de contaminación de aguas de drenaje y acuíferos, que supone junto a

los nitratos la principal causa de contaminación de suelos agrícolas y aguas subterráneas.

En cualquier caso, el pesticida se verá sometido, en mayor o menor grado, a una serie de procesos, tanto físicos como químicos, los cuales constituyen la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

I.2. DINÁMICA.

Una vez incorporado el pesticida al suelo, éste entra en un ecosistema dinámico, en donde comienza a moverse de un sitio a otro, a degradarse o a trasladarse a otros sistemas como el aire o las aguas subterráneas, con el consiguiente peligro de acumulación y de biomagnificación dado que pueden introducirse en la cadena alimenticia.

La dinámica de los pesticidas en el suelo está controlada por una serie de procesos, los cuales se enumeran a continuación:

- Adsorción y desorción
- Lixiviación
- Degradación
- Volatilización
- Difusión
- Erosión
- Absorción

De estos procesos, la adsorción es la que condiciona la magnitud de todos los demás (WEED y WEBER., 1974)

I.2.1. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN .

Se denomina adsorción al paso de una sustancia química de una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin que la estructura de esta última se vea alterada .

Se llama adsorbato a la sustancia química adsorbida y adsorbente a la fase sólida del suelo. Dentro de la fase sólida del suelo está la fracción coloidal constituida por los coloides minerales (arcilla) y coloides orgánicos. Debido a su pequeño tamaño y, por consiguiente, alta superficie es la que posee mayor capacidad de adsorción (MAQUEDA y col., 1986 ;HERMOSÍN y col,1986 .)

El proceso de adsorción viene dado por la atracción molecular entre una molécula y los coloides del suelo, pudiéndose dar dos grandes grupos de mecanismos químicos: aquellos que necesitan de la formación de enlaces de elevada energía, como los enlaces covalentes, los iónicos o la formación de hemisales, y aquellos que requieren la formación de enlaces débiles, como los puentes de hidrógeno. Simultáneamente, también pueden producirse fenómenos de atracción física, por ejemplo las fuerzas de van der Waals. Un caso que refleja esta simultaneidad es la formación de enlaces débiles a consecuencia de la atracción física producidos por puntos altamente cargados de la superficie del coloide sobre la molécula de soluto.

El proceso de adsorción de un pesticida se considera como el principal fenómeno que controla el comportamiento de un producto fitosanitario en el suelo inmediatamente después de su aplicación en el campo (CALVET,1980), al tener la capacidad de hacer variar notablemente la cantidad de producto presente en la solución del suelo, pudiendo regular en gran medida la actividad biocida y el comportamiento contaminante del producto.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de adsorción influye notablemente en la magnitud de otros procesos que afectan al comportamiento de los pesticidas en el suelo, como la degradación, la lixiviación, la volatilización, etc..

I.2.1.1. MEDIDA DE LA ADSORCIÓN

El estudio de la adsorción-desorción se realiza mediante isothermas de adsorción. El método consiste en representar gráficamente las cantidades de pesticida adsorbidas (C_s) por un suelo a determinadas concentraciones de equilibrio (C_e), para lo que deberemos hacer interaccionar una cantidad determinada de suelo con un volumen de pesticida a distintas concentraciones hasta que la concentración de la fase líquida se mantenga constante (equilibrio).

Según GILES y col.,(1960) existen cuatro tipos de isothermas (Figura 1) :

- I. Isothermas tipo S: Existe una interacción específica entre soluto y adsorbente . La adsorción ocurre con facilidad en la la parte inicial de la isoterma a medida que aumenta la cocentración del soluto. Esto sugiere que las moléculas adsobidas favorecen la adsorción del resto de moléculas de soluto
- II. Isothermas tipo L: Indica múltiples interacciones entre soluto y adsorbente, fuerte atracción entre las moléculas de soluto y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción
- III.Isothermas tipo C: La adsorción es siempre proporcional a la concentración de la solución y representan una partición constante entre

soluto y adsorbente. Indican que a medida que el soluto se va adsorbiendo van surgiendo nuevos sitios de adsorción.

IV. Isotermas tipo H: Tipo especial de isoterma tipo L. Se aprecian cuando existe una alta afinidad entre el soluto y la superficie del adsorbente

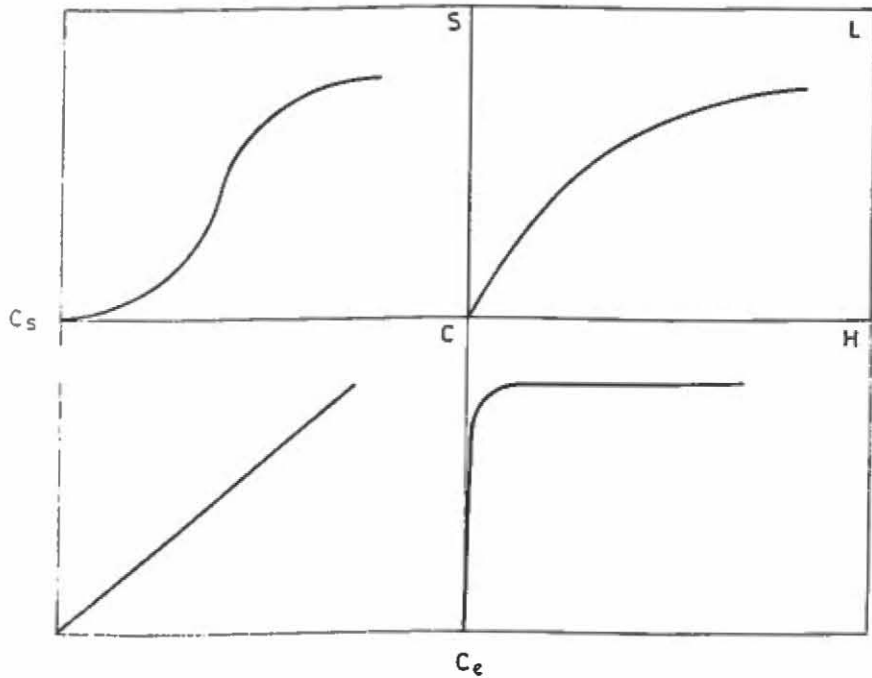


Figura I.1: Tipos de isotermas de adsorción según GILES y col.(1960)

Las isotermas de adsorción se ajustan a la siguiente ecuación de tipo logarítmico conocida como Ecuación de Freundlich:

$$\text{Log } C_s = \text{Log } K_f + n_f \times \text{Log } C_e$$

Donde C_s ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de herbicida adsorbida por el suelo, C_e ($\mu\text{mol/L}$) la concentración de equilibrio en la solución, K_f expresa la cantidad

de herbicida que se encuentra adsorbido cuando la concentración de equilibrio es la unidad, y por último n_f , que es el parámetro que indica la intensidad de la adsorción y representa la linealidad de la adsorción.

Se define como coeficiente de distribución K_d al cociente entre la cantidad de herbicida adsorbido por unidad de peso de suelo y la concentración del pesticida en la solución de equilibrio ($K_d = C_s/C_e$). Este coeficiente puede ser usado tanto para poner de manifiesto la capacidad de adsorción de un mismo pesticida por distintos suelos como para comparar la capacidad de un mismo suelo para adsorber distintos plaguicidas.

I.2.1.2.FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN.

La adsorción se ve afectada por la composición y saturación de la fracción coloidal del suelo, por las características físico-químicas del herbicida, pH, humedad y temperatura del suelo.

I.2.1.2.1.Fracción coloidal.

La fracción coloidal de un suelo la constituyen aquellas partículas cuyo diámetro es menor a 0,02 mm. Existen dos grandes grupos: los coloides inorgánicos, también conocidos como arcillas, y los coloides orgánicos, también conocidos como Humus. Tanto los coloides inorgánicos, como los orgánicos poseen un área específica y capacidad de cambio catiónico, contribuyendo al Área Específica (A.E.T.) y a la Capacidad de Cambio Catiónico total del suelo y por lo tanto a la capacidad de adsorción. El A.E.T. está muy relacionada con el tamaño de la fracción arcilla del suelo y con su área superficial específica, la cual está relacionada directamente con la

adsorción del agua, e inversamente relacionada con el contenido de materia orgánica del suelo. La C.C.C. es la expresión del número de sitios de adsorción por unidad de peso y el principal factor que la incrementa es la fracción coloidal orgánica. Normalmente un aporte de materia orgánica a un suelo supone el incremento del A.S.E. y de la C.C.C., coloides orgánicos pueden portar superficies inorgánicas, haciendo que la C.C.C. y el A.S.E. sean más bajas de lo esperado que si la contribución orgánica e inorgánica fuera estrictamente aditiva (PETERSON y col., 1996)

La capacidad de adsorción de pesticidas de un suelo está influenciada por el estado de saturación catiónica de los coloides. A mayor saturación menor será la adsorción, ya que el pesticida tendrá que desplazar a los cationes adsorbidos para ocupar sus sitios

1.2.1.2.1.1 Coloides inorgánicos. Filosilicatos y sesquióxidos.

Los minerales de arcilla son minerales secundarios que aparecen en un proceso de transformación a partir de minerales primarios. Estos minerales son muy activos desde el punto de vista físico-químico, ya que son capaces de retener gran cantidad de cationes al estar dotados de una elevada carga negativa.

Existen dos tipos de minerales de arcilla : los filisilicatos, como son la caolinita ,la ilita , la esmectita y la vermiculita, abundantes en la mayoría de los suelos agrícolas, y los sesquióxidos u óxidos de hierro y aluminio, presentes en suelos muy evolucionados.

Los filosilicatos o arcillosilicatos se caracterizan por una estructura laminada formada a su vez por capas de tetraedros de silicio u octaedros de

aluminio o magnesio, siendo la repetición de las láminas la que define al mineral. La característica fundamental de estas láminas es la presencia de carga negativa, motivada por sustituciones isomórficas permanentes dentro de las distintas capas, por ejemplo Mg^{2+} por Li^+ , Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} (carga permanente). También existen cargas variables por ionización de los grupos hidróxilos de los vértices del tetraedro de silicio. Todas estas cargas son las que justifican la mayor parte de la capacidad adsorbente de las arcillas de red. Este tipo de minerales presentan dos partes bien diferenciadas, una micela insoluble y cargada negativamente, como si se tratara de un gran anión, y una capa de cationes adosados a su superficie y que son fácilmente sustituibles (NAVARRO BLAYA, 1986)

Los sesquióxidos u óxidos de hierro, aluminio y manganeso se presentan en forma cristalina y amorfa y son típicos de suelos muy evolucionados, donde predomina la caolinita con la que crea agregados muy estables. El comportamiento de estos óxidos, en cuanto a su carga, es muy variable en función del pH del suelo, así si éste es ácido tiende a fijar aniones y si es básico a fijar cationes. En condiciones naturales, cuando presenta carga positiva, también se ve influenciado por la presencia de materia orgánica bloqueándose parcialmente su carga y a su vez produce un bloqueo parcial de la carga negativa de la materia orgánica (FERNÁNDEZ MARCOS, 1998).

1.2.1.2.1.2. Coloides orgánicos. Humus.

Se denomina Humus a aquella materia orgánica amorfa, con estructura química no reconocible de tipo polímero, con alto peso molecular, hidrofílica y de reacción ácida.

Presenta una gran capacidad de adsorción debido a la superficie y carga negativa que soporta, procedente de la disociación de grupos

carboxílicos, fenólicos, etc.(WEED y WEBER, 1974), aunque se da el caso de presentar carga positiva en suelos muy ácidos (FERNÁNDEZ y col.,1998).

La materia orgánica de un suelo aparece formando agregados estables con la fracción coloidal inorgánica. La asociación con las arcillas más gruesas exhiben más afinidad por pesticidas no iónicos, como son las triazinas, que la asociación con las arcillas más finas. Este tipo de pesticidas es retenido por la superficie del mineral por adsorción física y por la superficie de la materia orgánica tanto por adsorción física como química (LAIRD y col.,1994).

Con el término general Humus englobamos tres tipos de sustancias orgánicas distintas: Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas.

Ácidos Húmicos: Solubles en medio alcalino, pero insolubles en medio ácido. Son el principal constituyente del Humus.

Ácidos Fúlvicos: Solubles en medio ácido y alcalino. Generalmente están más oxidados, son más ácidos y poseen mayor número de grupos funcionales por lo que tienen mayor potencial de adsorción catiónica que los ácidos húmicos.

Huminas: Insolubles en medio ácido o alcalino. Representan más del 50% del total del carbono orgánico del suelo. Se considera como la fracción que queda tras extraer los ácidos fúlvicos y húmicos con una solución acuosa alcalina (Stevenson, 1982).

Los ácidos húmicos y fúlvicos se diferencian en su estructura y en el número de grupos funcionales que poseen, sobre todo los carboxílicos y los fenólicos, que son los principales responsables de la adsorción de pesticidas catiónicos (KHAN y col., 1972), como el chlordimeform.. La adsorción de pesticidas catiónicos por ácidos fúlvicos y húmicos de un suelo es un proceso fundamentalmente de cambio catiónico por transferencia de carga y por

puentes de hidrógeno (MAQUEDA y col., 1986). Los ácidos fúlvicos, a pesar de su mayor contenido de grupos funcionales presentan menor capacidad de adsorción que los ácidos húmicos, debido a la menor accesibilidad de los grupos funcionales (SCHNITZER y KHAN, 1972)

La naturaleza de las huminas no es identificable debido a que la única manera de extraerla del resto de la fracción orgánica es mediante métodos químicos degradativos (XIE y col, 1997).

La humina y los ácidos fúlvicos son los principales responsables de los fenómenos de histéresis del suelo, ya que en la mayoría de los casos no permiten la desorción de los pesticidas al formarse enlaces irreversibles. En las huminas la adsorción se produce por la asociación de moléculas orgánicas hidrófobas a la fracción lipídica de las huminas. Para muchos pesticidas más del 50% de sus residuos inextractables se encuentran asociados a las huminas (XIE y col, 1997)

1.2.1.2.2. Características del herbicida.

Según BAILEY y WHITE (1970), las características físico-químicas de un herbicida pueden influir en el proceso de adsorción y desorción del mismo. Estas características son su pH, solubilidad en agua, distribución de carga, tamaño molecular y sus características estructurales.

La principal característica que influye en el proceso es la carga, si posee carga débil la adsorción se producirá por simple polaridad, si la carga es fuerte tenderá a disociarse, con lo que la adsorción dependerá de del pH de la solución del suelo. Pesticidas no iónicos, como las triazinas, son retenidos en la superficie de los coloides minerales mediante enlaces electrostáticos

débiles, estableciéndose además enlaces químicos y físicos con los coloides orgánicos de suelo.

La solubilidad en agua es un factor importante, pero sólo puede relacionarse con la capacidad de adsorción dentro de una misma familia de compuestos, considerándose como un mero indicador de la actividad del pesticida (KANAZAWA, 1989).

La concentración del herbicida en la solución del suelo es también un factor muy influyente en cuanto a los tipos de enlaces que se pueden producir durante la adsorción. SENESI y col. (1994) estudiaron la adsorción de un pesticida (alachlor) por ácidos húmicos procedentes de tres lodos de población, constatando que además de la importancia de la naturaleza de los ácidos húmicos también influía la concentración del herbicida. Con baja concentraciones y suelos muy húmedos se establecen enlaces de hidrógeno multifuncionales y enlaces por transferencia de carga, mientras que a altas concentraciones y suelos poco húmedos.

1.2.1.2.3. Reacción del suelo

Factor importante en la adsorción de pesticidas por cuanto la mayor parte de los herbicidas utilizados son de reacción alcalina, pudiendo protonarse en caso de suelos de reacción ácida y ser adsorbidos. Por otro lado, dentro de la fracción coloidal existen cargas variables dependientes del pH que afectan a la desorción.

I.2.1.2.4. Humedad y temperatura del suelo.

La humedad del suelo influye en la adsorción de un pesticida de dos formas muy distintas: La primera de ellas lo hace influyendo en la concentración relativa del plaguicida en la solución del suelo, de forma que bajos niveles de humedad podrían producir la precipitación del producto debido a la baja solubilidad en agua que presentan la mayoría de los pesticidas. La segunda forma está relacionada con la competencia plaguicida-agua por los sitios de adsorción. Es sabido que a bajos niveles de humedad en los que el plaguicida aún es soluble el principal factor de adsorción es la fracción mineral del suelo, mientras que a niveles altos de humedad sería la fracción orgánica la responsable de la adsorción del producto ya que la alta polaridad del agua provoca fuertes interacciones dipolo-dipolo entre la fracción mineral y las moléculas de agua (CHIOU y col., 1983).

La temperatura del suelo es otro factor influyente. El proceso de adsorción es de tipo exotérmico y el de desorción es endotérmico, por lo que un posible incremento de la temperatura del suelo favorecería la desorción y disminuiría el de adsorción (CLARK, 1974), aunque existen excepciones, ya que un incremento de la temperatura podría provocar un aumento de la solubilidad del plaguicida que podría redundar en un incremento del proceso de adsorción.

I.2.2. MOVILIDAD.

La lixiviación de plaguicidas es el proceso mediante el cual el agua, procedente de lluvia o de riego, arrastra o disuelve a las moléculas de plaguicida dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo. El estudio del proceso de lixiviación es importante desde el punto de vista de la efectividad

biológica del plaguicida y desde el punto de vista de la contaminación de aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuíferos por plaguicidas depende fundamentalmente de la percolación y de la degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que si la tasa de degradación es superior a la de percolación el riesgo de contaminación de acuíferos es mínimo (BOWMAN, 1989).

I.2.2.1. ESTUDIO DE LA MOVILIDAD.

2. La movilidad de plaguicidas en suelos se puede estudiar en condiciones de campo o en condiciones de laboratorio. La principal ventaja de los estudios de campo en parcelas es que proporcionan unas condiciones ambientales más reales. La humedad del suelo, temperatura, velocidad del aire, etc. son parámetros que pueden variar en condiciones naturales, afectando a la movilidad y a la persistencia de los plaguicidas. En el campo el suelo mantiene su estructura, fisuras, canales, etc. que gobiernan el movimiento de agua y solutos. Los principales inconvenientes de los estudios de campo, a parte de su mayor complejidad, son la recolección de lixiviados, la posible dilución de éstos por aguas circundantes a la zona de estudio, el movimiento lateral del agua fuera de los puntos de muestreo y la profundidad a la que se realizan los muestreos (LEAKE, 1991). Los lisímetros constituyen una alternativa intermedia entre los estudios en parcelas y los estudios en laboratorio. Se encuentran bajo las mismas condiciones reales de campo y están sujetos a la misma variación y tienen la ventaja de ser sistemas cerrados, por lo que se puede controlar perfectamente el agua que percola en el suelo. A continuación se describirán los métodos comúnmente utilizados para el estudio de la movilidad de plaguicidas en suelos.

I.2.2.1.1. Lisímetros.

Un lisímetro está constituido por un tubo cilíndrico hueco, generalmente de acero inoxidable, de longitud y diámetro variable, siendo lo más usual que oscilen entre 10 y 50 cm de diámetro y entre 50 y 150 cm de longitud (HERRCHEN,1990). En el extremo inferior del cilindro presentan un biselado, que facilita su penetración en el suelo, y en el que se coloca un tamiz, para evitar el arrastre de partículas al recipiente colector, y un embudo que se ajusta solidariamente. Los lixiviados se recolectan en un recipiente de vidrio y son recogidos mediante un tubo que llega hasta la superficie.

Este método tiene la ventaja de mantener la estructura del suelo, conservándose intactos los poros, fisuras y grietas que gobiernan el flujo del agua y del aire del suelo.

I.2.2.1.2. Cromatografía en capa gruesa de suelo.

Esta técnica desarrollada por GERBER y col. (1970) consiste en en colocar una bandeja en posición horizontal y llena de suelo al cual en su distribución se le confiere una pendiente de aproximadamente un 15%. En la zona más elevada del suelo se aplica el herbicida y también se coloca el extremo de una mecha de tela, la cual tiene el otro extremo sumergido en un recipiente con agua. Esta técnica se desarrolla bajo condiciones de flujo saturado.

El agua asciende por la tela y se difunde por el suelo ,arrastrando pendiente abajo al herbicida. Una vez el suelo está totalmente húmedo se siembra la bandeja con especies sensibles al producto aplicado, siendo los daños producidos el indicador del movimiento del herbicida (WEBER y col., 1980)

1.2.2.1.3. Cromatografía en capa fina de suelo.

Esta técnica desarrollada por HELLING y TURNER (1968) se desarrolla bajo condiciones de flujo insaturado y es de gran utilidad en estudios de movilidad relativa de plaguicidas. Se caracteriza por ser relativamente rápida y permite el estudio simultáneo de varios herbicidas bajo las mismas condiciones.

El herbicida ha de ser marcado radiactivamente y aplicado en el extremo de una fina capa de suelo. Seguidamente se hace pasar un volumen determinado de agua hasta el extremo opuesto, momento en el que cesa la aplicación.

1.2.2.1.4. Columnas de suelo.

Con esta técnica se puede estudiar la movilidad relativa de distintos herbicidas en un mismo tipo de suelo, la movilidad de un mismo herbicida en distintos tipos de suelo, la influencia de prácticas culturales como laboreo tradicional o laboreo de conservación en la movilidad, la influencia de las condiciones de flujo saturado-flujo insaturado en la movilidad, etc. (WEBER y col., 1980). Básicamente, existen dos tipos de columna: las empaquetadas manualmente y las columnas de suelo sin alterar. La principal ventaja de las primeras es la reproducibilidad de los resultados. Con estas columnas se suele estudiar la influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la movilidad de un plaguicida y también comparar la movilidad de distintos plaguicidas en las mismas condiciones. La principal ventaja de las columnas de suelo sin alterar es que se mantiene la estructura original del suelo. El principal inconveniente es la necesidad de usar mayor número de replicados, debido a la heterogeneidad de la estructura del suelo (WEBER y MILLER, 1989).

I.2.2.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA MOVILIDAD.

El movimiento de pesticidas en el suelo depende de numerosos factores entre los cuales se encuentran las propiedades físico-químicas del herbicida (WEBER y col., 1980) y su concentración (RHODES y col., 1970; WEBER y MILLER, 1989), las propiedades físico-químicas del suelo (BEST y col, 1974) y la intensidad y frecuencia de aplicación del agua (WEBER y WHITACRE, 1982).

En general los mismos factores que afectan positivamente a la adsorción influyen de manera negativa sobre la movilidad del herbicida.

I.2.2.1.1. Propiedades físico- químicas del herbicida.

La movilidad de una familia de herbicidas en el suelo es inversamente proporcional al grado de adsorción del pesticida (WEBER y col.,1980). El tipo de pesticida influye notablemente en la movilidad , así los herbicidas catiónicos son los productos menos móviles debido a la existencia de fuertes enlaces iónicos con el complejo de cambio de los coloides del suelo.

La solubilidad del herbicida y su presión de vapor también son importantes. Herbicidas no iónicos insolubles en agua deben su movilidad a un valor de presión de vapor moderadamente alto.

El pH del herbicida es una característica importante ya que en suelos de reacción ácida, por ejemplo, herbicidas de reacción alcalina presentaran una movilidad moderada o baja, por el contrario herbicidas de reacción ácida presentarán una gran movilidad en este tipo de suelos debido a la baja adsorción que sufren.

La concentración del herbicida en la solución del suelo es , igualmente, un factor a tener en cuenta, ya que la movilidad del herbicida aumenta a concentraciones altas (RHODES y col., 1970).

1.2.2.1.2. Propiedades físico- químicas del suelo.

Las propiedades de un suelo están definidas por las clases y cantidad de materia orgánica (ácidos húmicos, fúlvicos y huminas) y de los minerales de arcilla (filosilicatos y sesquióxidos) que lo componen, además de la reacción del mismo, permeabilidad, porosidad y estructura. Todas estas características afectan a la movilidad de un herbicida en el suelo (WEBER y col., 1982).

La profundidad del suelo también influye sobre la movilidad de herbicidas no iónicos aunque de manera indirecta, ya que a mayor profundidad en el perfil del suelo menor es el contenido de materia orgánica del suelo, y por lo tanto menor es la adsorción de los mismos.

Los suelos en los que un herbicida presenta una mayor movilidad son los suelos arenosos, debido principalmente a los bajos contenidos de materia orgánica y minerales de arcilla que posee y a una gran porosidad y alta permeabilidad.

1.2.2.1.3. Intensidad y frecuencia de aplicación del agua.

La intensidad y frecuencia del agua aplicada, ya sea de forma natural gracias a la lluvia o por aplicaciones artificiales gracias al riego, afectan al movimiento y distribución del herbicida en el suelo.

WEBER y col.(1980) comparó el movimiento de un mismo herbicida en un mismo suelo pero bajo dos condiciones distintas de flujo. Una de ellas bajo condiciones de flujo saturado, conseguida aplicando grandes cantidades de agua en un corto periodo de tiempo (varias horas), la otra prueba se realizó aplicando la misma cantidad de agua pero durante un largo periodo de tiempo (aproximadamente un mes) y en pequeñas cantidades alicuotas, creándose condición de flujo insaturado.

En la primera prueba se recuperó casi la totalidad del pesticida, mientras que en la segunda el porcentaje de recuperación fue mínimo.

I.2.2.1.3. Influencia de prácticas culturales en la lixiviación

Prácticas culturales como el laboreo influyen en la movilidad de plaguicidas en el suelo. ANDREINI y STEENHUIS (1990) estudiaron el movimiento del agua en monolitos de suelo obtenidos de parcelas de laboreo tradicional y parcelas sin labrar, observando la existencia de flujo preferencial a lo largo de toda la columna de suelo sin labrar, mientras que en las columnas de laboreo tradicional este movimiento de agua preferencial sólo tenía lugar por debajo del horizonte de cultivo, atribuyendo ésto al restablecimiento de canales formados por lombrices de tierra en la columna de laboreo tradicional

La adición de enmiendas orgánicas también influye en la lixiviación, ya que al aumentar el contenido de materia orgánica se pueden ver favorecidos los procesos de adsorción y de degradación (COX y col., 1997)

I.2.3. DEGRADACIÓN.

Otro de los procesos que afectan al comportamiento de herbicidas en el suelo es el proceso de degradación.

CHENG y LEHMAN (1985) definían la degradación como el proceso por el cual un herbicida, normalmente un compuesto químico orgánico, es transformado estructuralmente por medios químicos, fotoquímicos y más usualmente bioquímicos dando lugar a productos tales como CO₂, H₂O y sales. Llegaron a la conclusión de que sólo el proceso de degradación es capaz de eliminar totalmente los pesticidas del medio ambiente y que los demás procesos sólo los transportan de un medio o lugar a otro. También constataron que muchos herbicidas no se degradan en su totalidad y muchos de sus metabolitos son incorporados irreversiblemente a la matriz del suelo.

1.2.3.1 TIPOS DE DEGRADACIÓN.

Existen tres tipos de procesos de degradación que pueden afectar a un herbicida tras su aplicación, degradación fotoquímica, química y biológica, englobándose los dos últimos procesos bajo el nombre de degradación bioquímica.

La degradación fotoquímica es inducida por radiaciones electromagnéticas. Debido a que la penetración de la luz ultra violeta y la luz visible en la materia sólida es restringida, la fotodescomposición de herbicidas está restringida a la superficie del suelo y partes aéreas del cultivo. Esta degradación además se ve catalizada por la presencia de óxidos semiconductores (TiO₂ y ZnO) y por la presencia de ácidos húmicos como demostraron PELLIZZETI y col. (1990) en condiciones simuladas de luz solar. También se ha comprobado un efecto acelerador de la fotodegradación de los óxidos de hierro (COX y col., 1986).

Se define degradación bioquímica como el conjunto de reacciones de oxidación, reducción hidrólisis a las que se ve sometido un pesticida en el

suelo. Dentro de estas reacciones, las de hidrólisis son las más comunmente relacionadas con la degradación química y las de oxidación se relacionan con la metabolización por parte de los microorganismos del suelo, aunque todas son comunes en las dos vías de degradación. Otras reacciones son la deshalogenación, desalquilación, isomerización, etc.

La degradación que llevan a cabo los microorganismos del suelo es el resultado de la utilización de los herbicidas como fuente de energía. En esta actividad degradadora se pueden encontrar géneros bacterianos como *Pseudomona*, *Agrobacterium*, *Flavobacterium*, los cuales se encuentran presentes en los suelos agrícolas (NAVARRO BLAYA,1986).

Un fenómeno de de gran interés es el fenómeno de "biodegradación acelerada" de pesticidas, entendido como una adaptación de los microorganismos del suelo dando lugar a una metabolización rápida. Este fenómeno fue observado por COX y col..(1996) en el caso del herbicida isoproturon. En suelos donde se ha aplicado isoproturon durante varios años seguidos, la degradación del producto puede ser inusualmente rápida, desapareciendo completamente en un tiempo inferior a una semana.

I.2.3.2 FACTORES QUE INLUYEN EN LA DEGRADACIÓN BIOQUÍMICA.

Las reacciones bioquímicas están muy influenciadas por las condiciones del medio, así la degradación no puede ser caracterizada sólomente por la capacidad inherente de degradación del herbicida, por las características físicas del suelo, profundidad del suelo, su contenido de agua, etc, sino que también influyen la oscilacion de temperaturas día-noche, las labores aplicadas, el tipo de cultivo presente, etc (CHIOU.,1989). También se ve

influenciada por las condiciones químicas y biológicas del suelo, las cuales pueden ser modificadas mediante el aporte de enmiendas orgánicas (COX y col., 1997)

DI y col. (1998) estudiaron la degradación de ocho herbicidas en la superficie (0-25 cm) y en el subsuelo (25-50 cm) de un suelo arenoso en condiciones de campo. Observaron que en los ocho herbicidas el grado de degradación era distinto en superficie al compararlos con el grado obtenido en profundidad y que en todos variaba con la profundidad. Esta variación está influenciada por cambios en la actividad de las poblaciones bacterianas y también debido a cambios en los contenidos de materia orgánica (y por lo tanto cambios en la capacidad de adsorción del herbicida) en función de la profundidad de cada horizonte.

I.2.4. VOLATILIZACIÓN.

Este proceso tiene lugar fundamentalmente durante la aplicación, y posteriormente afecta al herbicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas (THOMAS, 1982). Los principales factores que influyen en este proceso son la presión de vapor y los coeficientes de partición entre el agua/aire y aire/fase sólida (JAMET, 1993).

Otros factores influyentes son la humedad del suelo, contenido de materia orgánica y arcilla, porosidad y estructura del suelo, la temperatura, la velocidad del viento, la humedad relativa del aire, así como la cantidad y solubilidad del plaguicida aplicado, la profundidad de incorporación, el tipo de riego y las prácticas culturales (CHESTER y col. 1987)

II.OBJETIVOS

II. OBJETIVOS.

El uso de herbicidas en la agricultura actual es imprescindible. Sin embargo, su uso puede conllevar ciertos problemas medioambientales como el lavado y la contaminación de aguas subterráneas, fenómeno que a su vez reduce la efectividad biológica del herbicida al desplazarse por debajo del horizonte de labor. Por otra parte, la adición al suelo de enmiendas orgánicas es una práctica habitual en la agricultura, especialmente en áreas de clima mediterráneo en las que los suelos se caracterizan, en general, por su bajo contenido en materia orgánica.

El principal objetivo de este proyecto es estudiar la influencia de la adición al suelo de dos residuos orgánicos, un compost de origen agroforestal (Fertiormont sólido) y otro de origen urbano (Residuo sólido urbano), en la movilidad del herbicida simazina en suelos. Asimismo, se ha estudiado la influencia de estas enmiendas en la adsorción del herbicida y en la degradación, ambos procesos limitantes de la lixiviación. Para ello, se ha seleccionado un suelo arenoso ya que, en general, el riesgo de contaminación por lixiviación es mayor que en otros suelos más pesados.

El programa de trabajo ha sido el siguiente:

- 1°. Adición de los residuos orgánicos (dos dosis) a muestras del suelo arenoso y caracterización de las muestras resultantes. Estudio de la porosidad por porosimetría de mercurio.
- 2°. Estudios de adsorción-desorción de simazina en muestras del suelo original y de los suelos enmendados.

3°. Estudios de incubación de simazina en muestras del suelo original y de los suelos enmendados.

4°. Estudios de movilidad de simazina en columnas de suelo empaquetadas manualmente.

5°. Interpretación y discusión de los resultados y elaboración de la correspondiente memoria.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. HERBICIDA

Simazina (6-cloro-N²,N⁴-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es un herbicida residual del grupo de las s-triazinas que inhibe el proceso de transporte de electrones en la fotosíntesis. Es un herbicida sólido incoloro, con un punto de fusión situado entre 225°C y 227°C, una presión de vapor (a 20°C) de 810 nPa, una densidad (a 20°C) de 1,302 g/cm³; y una solubilidad (a 20°C) de 5 mg/l en agua, y de 400 mg/l en metanol (WORTHING y HANCE, 1991).

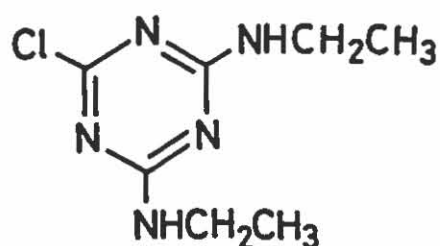


Figura III.1: Estructura química de la simazina

El herbicida simazina es bien adsorbido a través del sistema radicular, una vez absorbido por la planta es translocado hasta alcanzar los meristemas apicales, inhibiéndose la asimilación de CO₂ y la reacción de Hill interfiriendo la reacción clorofílica. No actúa sobre semillas. Está especialmente recomendado para el control de monocotiledoneas y dicotiledoneas anuales en cultivos con un profundo sistema radicular tales como, alcachofa, césped, cítricos, frutales (de pepita y de hueso), habas, lúpulo, olivo, vid y en semilleros. Su aplicación más habitual es en pre-emergencia, no siendo aconsejable su utilización en suelos muy arenosos ni turbosos (LIÑAN, 1994).

El producto técnico con el que se va a llevar a cabo este trabajo posee una pureza del 99% y ha sido suministrado por la casa RIEDEL DE HÄEN AG. (Alemania).

III.2. SUELO

Para el estudio de la influencia de la adición de residuos orgánicos en la movilidad del herbicida simazina se ha empleado un suelo de la finca experimental "La Hampa", ubicada en el término municipal de Coria del Río. Este suelo (P.2) es un Typic rhodoxeralf (Soil Taxonomy). Se tomaron muestras de los primeros 30 cm, correspondiente al horizonte de labor. Se dejaron secar al aire libre y se tamizaron en tamiz de 2 mm..

Las principales propiedades físico-químicas del suelo se muestran en la Tabla III.1. El pH del suelo fue determinado en 1:2 (Suelo/agua desionizada) y la materia orgánica por calcinación (JACKSON, 1970).

Tabla III.1 : Características físico-químicas del Suelo P.2.

M.O. (calcinación) (%)	1,94
Arena (%)	62,5
Limo (%)	8,2
Arcilla (%)	20,4
PH extracto 1:2	7,2

M.O.: Materia orgánica

III.3. ENMIENDAS

Los sustratos utilizados en este proyecto (Fertiormont sólido y Residuo sólido urbano) se obtienen a partir de un proceso de compostaje de restos de materia orgánica vegetal agrícola en el caso del sustrato comercial en un caso y de residuos sólidos urbanos.

Fertiormont sólido es un fertilizante orgánico preparado por co-compostaje de lodos de balsas de evaporación de alpechín (50%), y restos vegetales diversos (orujo de aceituna y uva, pulpa de girasol, restos de poda de olivos, borra de algodón restos vegetales de cereales y leguminosas, etc.). La disponibilidad de carácter estacional de tales residuos, condiciona la variabilidad intrínseca en la composición química de este producto de unas partidas a otras, y por otra parte, le confiere un cierto grado de heterogeneidad, característica de la mayoría de enmiendas y fertilizantes orgánicos empleados en nuestra agricultura (COSTA et al., 1991).

El proceso de compostaje de los residuos sólidos urbanos se puede sintetizar en varias etapas (GARCÍA, 1984): recepción de residuos, trituración, cribado, fermentación, maduración y almacenaje. Este proceso de compostaje consta de dos fases bien diferenciadas: la fase de compostaje, donde ocurre la actuación de microorganismos y la mineralización de la materia orgánica, y la fase de maduración o estabilización, en la que la actividad microbiana disminuye, y toma importancia el proceso de humificación de la materia orgánica, obteniéndose al final un producto parecido al humus denominado "Compost" (COSTA et al., 1991).

En general los sistemas de compostaje se clasifican en dos grupos: sistemas abiertos y sistemas cerrados. Los primeros se dividen a su vez en otros dos grupos : pilas volteadas periódicamente y pilas estáticas. El sistema

de compostaje que se emplee afectará a la calidad del compostaje producido (De BERTOLDI et al., 1985; MILLER et al., 1982). Así en la elección influirán aspectos puramente técnicos, criterios económicos y sociales, siendo necesario evaluar todos ellos para elegir uno en concreto.

Las características físico-químicas de ambos sustratos fueron determinadas en el laboratorio de análisis del I.R.N.A.S., los resultados del análisis del fertilizante comercial se recogen en la Tabla III.2 y los del Residuo sólido urbano en la Tabla III.3. Los resultados, excepto humedad, están referidos a materia seca.

El suelo original P.2 se enmendó con los dos tipos de sustrato orgánico. Con estas enmiendas se pretende incrementar el contenido total de materia orgánica de este suelo. Para ello se pesaron cuatro muestras de suelo, el cual tiene un contenido de materia orgánica de un 1,94%, y se le aplicó una dosis alta (20% en peso) de Fertiomont sólido a una de las muestras (F.S.2) y una dosis alta de Residuo sólido urbano (R.S.U.2) a otra de las muestras, con las que se espera obtener un incremento teórico del 3%. A las dos muestras de suelo restantes se les aplicó una dosis baja (10% en peso) de Fertiomont sólido (F.S.1) y de Residuo sólido urbano (R.S.U.1) respectivamente, con las que se produciría un aumento teórico de un 1,5%.

Las muestras de suelo a las que se aplicaron las enmiendas fueron humedecidas para facilitar la distribución uniforme de la materia orgánica. Una vez mezcladas las muestras se dejaron secar al aire libre y se volvieron a molturar hasta obtener un tamaño apropiado de los agregados (< 2mm). Posteriormente se analizó por calcinación el contenido de materia orgánica y se midió el PH (1:2 en agua destilada). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.

Tabla III.2.: Propiedades fisico-químicas del sustrato Fertiomont Sólido.

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR
pH extracto 1:5		7,82
C.E. extracto 1:5	dS/m	5,52
Humedad	%	19,6
Cenizas	%	72,3
M.O. (calcinación)	%	27,7
Relación		16,5
Nitrógeno Kjeldahl	%	0,84
Fósforo total	% P₂O₅	0,98
Potasio total	% K₂O	0,48
Calcio total	% Ca	4,51
Magnesio total	% Mg	0,28
Hierro	mg Fe/Kg	11.400
Cobre	mg Cu/Kg	261
Manganeso	mg Mn/Kg	182
Zinc	mg Zn/Kg	447
Cromo	mg Cr/Kg	83
Níquel	mg Ni/Kg	25
Cadmio	mg Cd/Kg	1
Plomo	mg Pb/Kg	231
Sodio total	% Na	0,46

Tabla III.3: Propiedades físico-químicas del Residuo Sólido Urbano.

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR
pH extracto 1:5		9,40
C.E. extracto 1:5	dS/m	4,85
Cenizas	%	68,5
M.O. (calcinación)	%	31,5
Relación C/N		15,8
Nitrógeno Kjeldahl	%	1
Fósforo total	% P ₂ O ₅	0,87
Potasio total	% K ₂ O	3,23
Calcio total	% Ca	6,50
Magnesio total	% Mg	1,30
Hierro	mg Fe/Kg	10.000
Cobre	mg Cu/Kg	70
Manganeso	mg Mn/Kg	240
Zinc	mg Zn/Kg	57
Sodio total	% Na	0,20

Tabla III.4: pH y contenidos de materia orgánica de los distintos suelos enmendados.

SUELO	% M.O. (calcinación)	pH (extr. 1:2)
F.S.2	3,66	7,76
F.S.1	2,75	7,73
R.S.U.2	3,77	7,46
R.S.U.1	3,02	7,53

III.4. ESTUDIO DE LA POROSIDAD DEL SUELO MEDIANTE POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La distribución de radios de poros de las muestras de suelo entre 4×10^4 y $3,7 \text{ nm.}$, en el rango de macroporos y mesoporos según la I.U.P.A.C. (1972), fue determinada por porosimetría de mercurio en un porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio Carlo Erba 2000. La penetración del mercurio en los poros de una muestra ocurrirá de forma que para que el mercurio se introduzca en los poros más pequeños hará falta aplicar una presión mayor. Así, según WASHBURN (1921), si aplicamos una presión Δp se llenarán de mercurio todos los poros, supuestos cilíndricos, con radio igual o superior a:

$$r_p = - (2\gamma \cos \theta / \Delta p)$$

siendo γ la tensión superficial del mercurio y θ su ángulo de contacto con el sólido. Una curva de intrusión de mercurio refleja el volumen de mercurio que ha penetrado en la muestra en función de la presión aplicada. A partir de esta curva de intrusión, aplicando la ecuación de WASHBURN, obtenemos la distribución de tamaño de poros correspondiente. Las gráficas de distribución de tamaños de poros se obtuvieron asumiendo un modelo de poro cilíndrico y valores de $0,48 \text{ N.m}^{-1}$ y $141,3^\circ$ de tensión superficial de mercurio y ángulo de contacto respectivamente.

Para la realización de la porosimetría en los distintos suelos se tomaron pequeños bloques de suelo de las columnas después de finalizar la experiencia de lixiviación, los cuales fueron secados en estufa a 100°C durante 24 horas. Posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente en el interior de un desecador con silica gel.

III.5. ADSORCIÓN-DESORCIÓN: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN -DESORCIÓN

La adsorción de simazina se ha estudiado mediante la realización de isotermas de adsorción a 22 ± 2 °C. Las curvas de las isotermas de adsorción y de desorción (representación de la cantidad de simazina adsorbida frente a la cantidad en la solución del suelo) se han ajustado a la siguiente ecuación de tipo logarítmico conocida como Ecuación de Freundlich:

$$\text{Log } C_s = \text{Log } K_f + n_f \times \text{Log } C_e$$

Donde C_s ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de herbicida adsorbida por el suelo, C_e ($\mu\text{mol/L}$) la concentración de equilibrio en la solución (que se corresponde con la simazina no adsorbida por el suelo), K_f expresa la cantidad de herbicida que se encuentra adsorbido cuando la concentración de equilibrio es la unidad, y por último n_f que es el parámetro que indica la intensidad de la adsorción y representa la linealidad de la adsorción.

Para el cálculo de C_e y C_s se hizo interaccionar 5 g de suelo (suelos enmendados y suelo original P.2) con 10 mL de disoluciones de simazina de concentración inicial (C_i) 1 μM , 2 μM , 5 μM y 10 μM . Se realizaron duplicados por cada tipo de suelo y concentración utilizada. Las suspensiones se hicieron interaccionar en tubos de centrifuga agitándolas durante 24 horas, al cabo de las cuales se centrifugaron durante 10 minutos a 12.000 r.p.m. La solución resultante se filtró y se llevó a viales de 1 ml. para su posterior análisis, el cual se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (H.P.L.C.) como se describirá más adelante en esta sección. Una vez conocidas las concentraciones de equilibrio de la soluciones podemos calcular la cantidad de simazina adsorbida en cada muestra y realizar las isotermas de adsorción de cada suelo.

La desorción se ha estudiado a la concentración inicial de 10 μM . Después de 24 horas de agitación con el suelo (adsorción) y del proceso de centrifugación, se tomaron 5 mL para análisis y se reemplazaron estos por 5 mL de agua destilada, se resuspendieron con el suelo y se agitaron 24 horas más, repitiendo el mismo proceso 3 veces (3 ciclos de desorción).

III.6. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN: INCUBACIÓN.

Con este estudio se pretende determinar la vida media del herbicida simazina ($T/2$) en el suelo original P.2 y en los suelos enmendados con los distintos residuos orgánicos. Se define como vida media al tiempo que tarda una concentración de simazina en pasar a ser la mitad de la concentración inicial.

Duplicados de 500 g de suelo se incubaron durante 31 días a una temperatura de 22 °C y con un contenido de humedad del 40 % de la capacidad máxima de retención de agua del suelo en recipientes de cristal colocados en una incubadora de la marca "Revco". Previamente se le aplicó al suelo 25 mL de una disolución de simazina 100 ppm de forma que la cantidad de herbicida en el suelo era de 5 mg/Kg. La humedad se mantuvo constante a lo largo de la experiencia mediante la adición periódica de agua. Se tomaron muestras de aproximadamente 40 g. de cada suelo los días 0, 3, 10, 17, 24 y 31, las cuales se congelaron a fin de detener el proceso de degradación hasta el día en el que se analizaran. Las muestras se extrajeron agitando 24 horas 10 g de suelo con 20 mL de metanol. Posteriormente, se centrifugaron y se analizó la concentración de simazina en el sobrenadante por HPLC.

La capacidad máxima de retención de agua del suelo se calculó de la siguiente forma: Se pesaron 30 g de suelo original P.2 y de cada muestra de

suelo enmendado, los cuales se depositaron sobre un Erlenmeyer el cual estaba provisto de un embudo con un papel de filtro saturado con agua desionizada. El conjunto Erlenmeyer -embudo-filtro saturado se pesó previamente. A continuación se saturaron lentamente las muestras aplicando agua desionizada hasta saturar el suelo y se dejó drenar libremente 24 horas, al cabo de las cuales se elimina el agua recogida en el Erlenmeyer y se pesa de nuevo el conjunto, resultando la diferencia de peso respecto al que presentó cuando el suelo estaba seco el peso de agua que la muestra de 30 g. de suelo es capaz de retener.

Representando la cantidad de simazina extraída en el suelo frente al tiempo de incubación obtenemos las curvas de disipación, las cuales se ajustaron a una cinética de primer orden mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_0 \times e^{-kT}$$

Donde T es el tiempo que tarda la concentración inicial del herbicida C_0 en pasar a un valor de concentración C. La vida media (T/2) se calcula cuando $C = C_0/2$, de forma que:

$$T/2 = \ln 2 / K$$

III.7. ESTUDIO DE LA MOVILIDAD.

Para el estudio de la movilidad del herbicida simazina en el suelo original P.2 y en los distintos suelos enmendados se utilizó la técnica de lavado del herbicida, a través de columnas de suelo empaquetadas a mano en condiciones de flujo saturado.

III.7.1 PREPARACIÓN DE LAS COLUMNAS DE SUELO EMPAQUETADAS A MANO.

Se construyeron un total de 10 columnas de lavado, para lo que se utilizaron anillos de metacrilato, los cuales tienen una superficie interior de 19,6 cm². y una altura de 5 cm. Cada columna consta con un total de seis anillos unidos mediante un sellador silicona, lo que facilita su posterior separación para la determinación de residuos, realización de extracciones o de bioensayos una vez concluida la experiencia. El sobrante interno de silicona a modo de caballón evita el flujo preferencial del agua por las paredes de las columnas. En la parte inferior de cada columna se coloca un tamiz de 1 mm., también unido con silicona, y embudo a fin de facilitar la recogida de los lixiviados

Una vez construidas las columnas, se coloca en el anillo inferior una capa de lana de vidrio estéril y se completa el resto del anillo con arena de mar gruesa lavada. Este anillo tiene la función de retener las posibles partículas de suelo que pudieran ser arrastradas junto con los lixiviados. Los cuatro anillos centrales se rellenan con el suelo con el que se desarrollará la experiencia, 125 g. por anillo con lo que se consigue una densidad aparente de 1,32 g./cm³. El anillo superior se llena de arena de mar gruesa lavada para facilitar una distribución homogénea del agua que se aplica a la parte superior de la columna.

III.7.2 APLICACIÓN DEL HERBICIDA Y LAVADO DE LA COLUMNA.

Antes de aplicar la simazina a las columnas, éstas se saturan aplicando a cada una de ellas 250 ml. de agua desionizada. Transcurridas 24 horas de libre drenaje, aplicamos 10 ml. de disolución de simazina disuelta en etanol

con concentración 100 p.p.m., la cual se corresponde con una dosis normal de campo de 5 Kg/Ha.

Veinticuatro horas después de la aplicación del herbicida a las columnas, se aplica un volumen de agua desionizada de 25 mL diarios recojiéndose los lixiviados a las 24 horas. La experiencia se siguió durante cuarenta y tres días.

III.7.3 EXTRACCIONES

Una vez concluida la experiencia de movilidad se desmontan las columnas y se recoge el contenido de cada anillo en placas de Petri las cuales se dejan secar al aire libre. Para la extracción de las muestras, que se realiza por duplicado, se molturan los contenidos de suelo de cada anillo, una vez secos, y se toman 50 g. de suelo por muestra a los que aplicaremos 50 ml. de metanol para la extracción de la simazina y de los productos de degradación que permanezcan el suelo. Las suspensiones se agitan durante 24 horas, se centrifugan y se analizan por H.P.L.C..

Con estos valores se obtienen posteriormente los porcentajes de simazina aplicada que permaneció en cada profundidad de los distintos suelos y que, junto a los valores de recuperación obtenidos en la experiencia de lavado, nos indicarán la cantidad de herbicida que se recupera en los lixiviados y en el suelo. El resto se asumirá degradado o adsorbido irreversiblemente.

III.8. BIOENSAYO

Con esta experiencia se pretende observar el efecto que produce la adición de enmiendas orgánicas sobre la bioefectividad del herbicida simazina aplicado en distintas dosis: dosis normal de campo (5 Kg/Ha), doble de dosis de campo (10 Kg/Ha), y mitad dosis de campo (2,5 Kg/Ha), comparándolas con un testigo en el que no se aplicó el herbicida .

Se utilizó el caso extremo de el suelo P.2 enmendado con una dosis alta de fertiormont sólido (20% en peso), la cual se corresponde con una aplicación mayor del doble de lo que normalmente se aplicaría en el campo. Las macetas en las que se desarrolló la experiencia eran de pequeño tamaño (50 cm²) en las cuales se preparó previamente un fondo con 160 gr de arena de mar gruesa estéril y se llenaron con 125 gr de suelo enmendado, realizándose triplicados para cada una de las dosis de herbicida, al igual que para el testigo. A continuación se procedió a saturar las macetas con agua destilada y se dejaron drenando libremente 24 horas. Se sembraron en cada una de las macetas quince semillas de una especie sensible a la simazina , en este caso la variedad comercial de tomate "Tres Cantos" de la marca comercial FITO. La aplicación del herbicida simazina se realizó mediante disoluciones de la misma en metanol a las distintas concentraciones requeridas. Para que la distribución del herbicida fuera homogénea, éste se aplicó a 20 gramos de suelo depositado en placas de Petri y se dejaron orear al aire libre para que el metanol de las disoluciones se evaporara. Una vez el suelo se hubo secado, se procedió a trasladarlo a cada una de las macetas en función de la dosis de herbicida utilizada.

El seguimiento de la experiencia se realizó en el laboratorio durante quince días, durante los cuales se mantuvo el suelo húmedo mediante

subirrigación y pulverización con agua de la superficie a fin de no favorecer al lavado del herbicida a través del perfil de la maceta.

III.9. MÉTODO DE ANÁLISIS DE SIMAZINA Y CARBONO ORGÁNICO DE LOS LIXIVIADOS.

El método analítico utilizado para la determinación de simazina fue la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (H.P.L.C). El cromatógrafo usado para la realización de los análisis, de marca comercial "MILLIPORE", consta de los siguientes módulos:

Waters 600E System controller, encargado de controlar el sistema.

Waters 996 Photodiode Array Detector, detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio.

Waters 717 Autosampler, inyector automático

El sistema es controlado desde un ordenador personal a través del programa "Millenium 2010 Chromatography Manager", y las condiciones de trabajo del cromatógrafo para la detección de la simazina fueron las siguientes:

Columna marca "Nova Pack" de 150 mm. de longitud y 3,9 mm de diámetro interior y con relleno de C18.

Temperatura máxima del horno 35 °C

Fase móvil constituida por un 30% de Acetonitrilo y un 70% de agua

Flujo: 1ml./ min.

Longitud de onda: 230 nm.

Volumen de inyección: 25 μ L.

Tiempo de análisis: 7 minutos.

Límite de detección: 0,1 μ M.

Para el análisis del carbono orgánico total (C.O.T.) de los lixiviados de las columnas se utilizó un analizador Dohrman DC-190 "Total Organic Carbon Analyzer". La técnica consiste en la medición del carbono total de la muestra (C.T.) por medio de una combustión de la muestra en un horno a $680 \pm 10^{\circ}\text{C}$. El CO_2 generado se mide con un detector infrarrojo (N.D.I.R.) no dispersivo. A continuación se mide el carbono inorgánico (C.I.), haciendo reaccionar la muestra con ácido fosforico. El CO_2 es cuantificado en el detector. La diferencia de ambos valores nos da la cuantía del carbono orgánico (C.O.) de la muestra. La determinación se realizó sobre muestras previamente diluidas.

Las condiciones de trabajo durante la realización de los análisis fueron las siguientes:

Patrón de calibrado para el análisis de Carbono total: Disolución de Ftalato Ácido de Potasio 1000 p.p.m.

Patrón de calibrado para el análisis de Carbono Inorgánico: Disolución de Na_2CO_3 100 p.p.m.

Temperatura del horno: $680 \pm 10^{\circ}\text{C}$

Volumen de inyeccion: 100 μ l

El análisis de carbono orgánico se realizó en le departamento de Tratamiento de Aguas Residuales (T.A.R.) de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de la Universidad de Sevilla.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN.

En este apartado se comentarán los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción y desorción que se realizaron con los distintos suelos enmendados.

En la Figura IV.1 se muestra la isoterma de adsorción de simazina en el suelo sin enmendar P.2. Observamos que la forma se corresponde con una isoterma tipo L, lo cual indica la existencia múltiples interacciones entre soluto y adsorbente, fuerte atracción entre las moléculas de soluto y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción (GILES y col., 1960).

En las Figuras IV.2, IV. IV.3 y IV,4 se muestran las isotermas de adsorción de simazina en el suelo P.2 enmendado con Fertiormont sólido (Figura IV.2) y con Residuo sólido urbano (Figura IV.3). Como se muestra en estas figuras, las isotermas de adsorción de los suelos enmendados son de tipo L-C. Las isotermas tipo C indican una mayor atracción entre el soluto y el adsorbente (suelo) que entre el soluto y el solvente (agua). Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de isotermas son las interacciones entre compuestos no iónicos, como la simazina, y superficies orgánicas, como las aumentadas en los suelos enmendados con residuos orgánicos (GILES y col.,1960). Si observamos los porcentajes de adsorción de simazina en los diferentes tratamientos que se obtuvieron con las distintas concentraciones iniciales utilizadas (C_i) (Tabla IV.1) , se aprecia, en general , un aumento de la adsorción en todos los suelos enmendados a medida que el valor de la

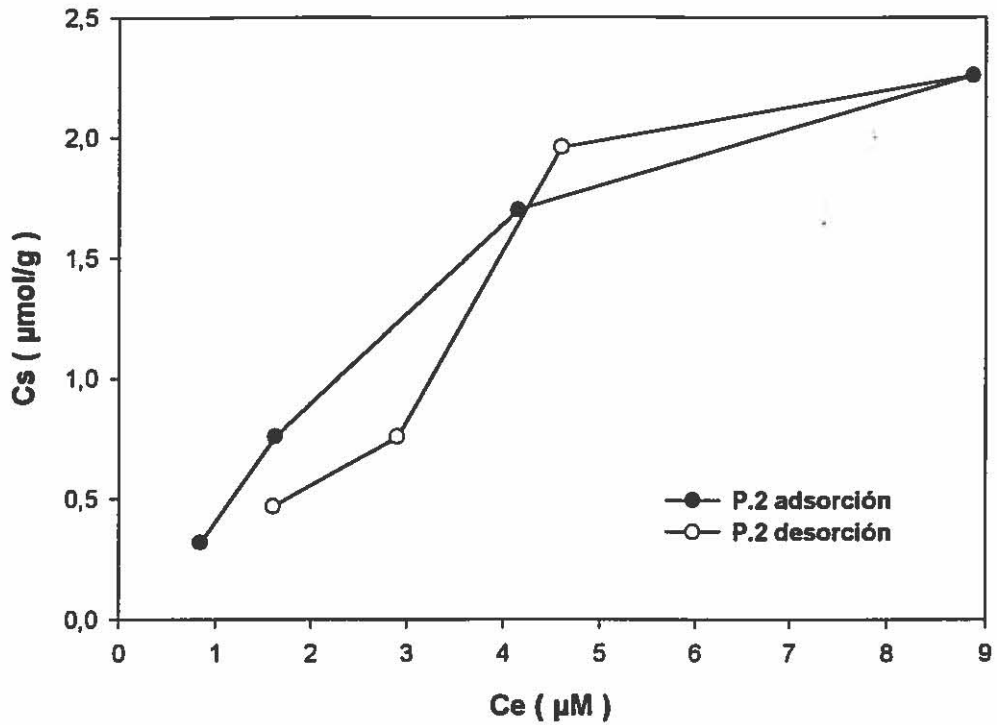


Figura IV.1 : Isothermas de adsorción y desorción de simazina en el suelo sin enmendar P.2

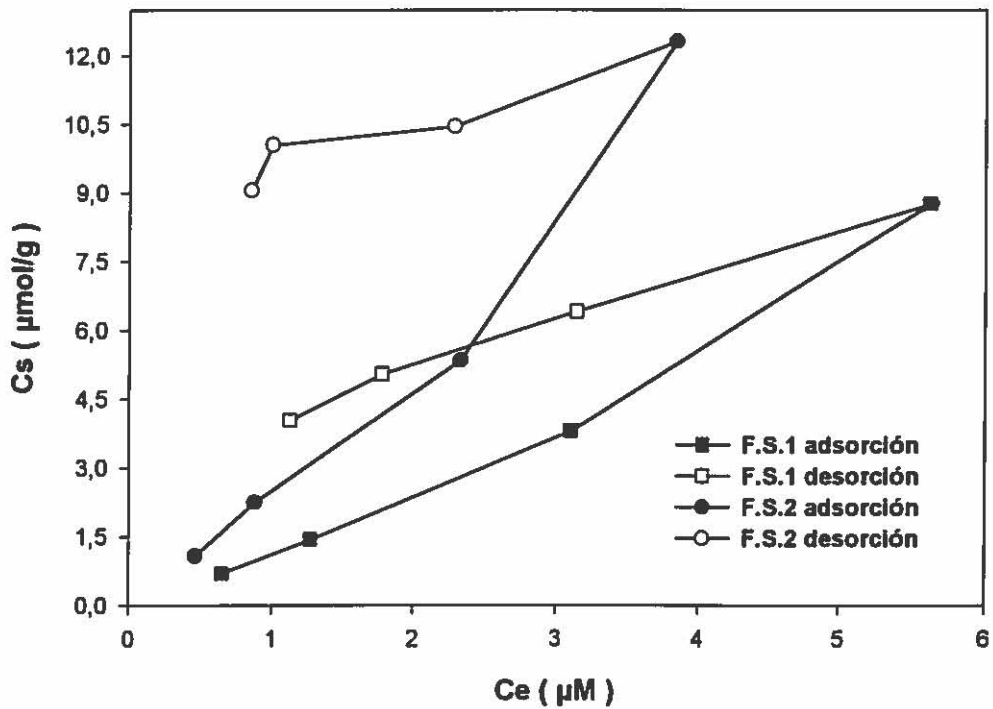


Figura IV.2 : Isothermas de adsorción y desorción de simazina en el tratamiento con la dosis alta de fertiormont sólido (F.S.2) y con la dosis baja (F.S.1)

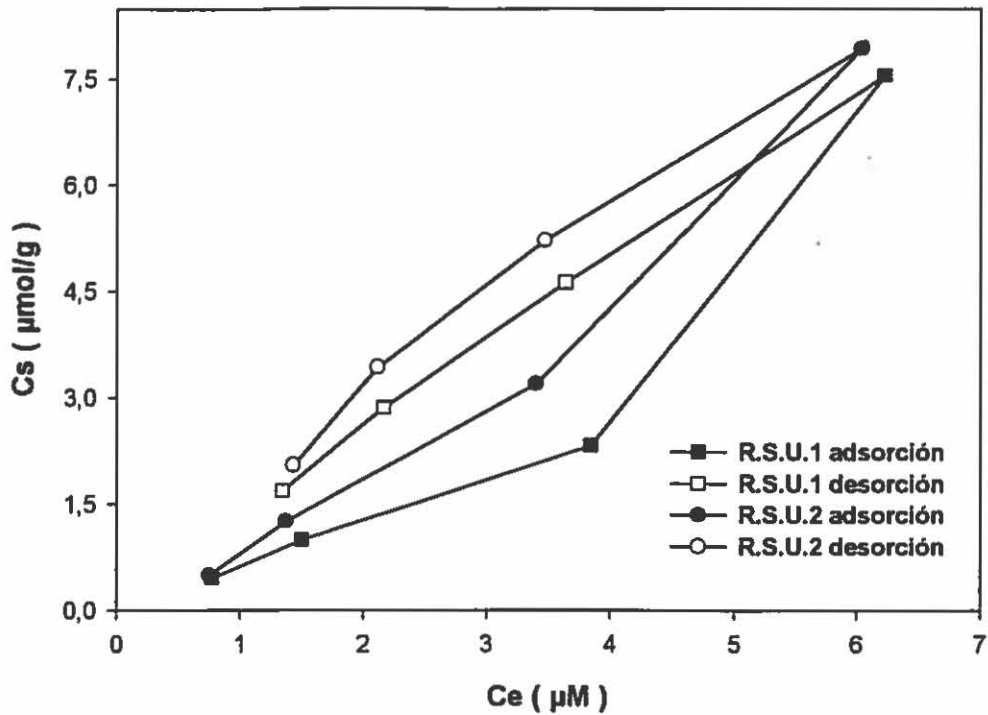


Figura IV.3 : Isothermas de adsorción y desorción de simazina en los tratamientos con la dosis alta de residuos sólidos urbanos (R.S.U.2) y con la dosis baja (R.S.U.1)

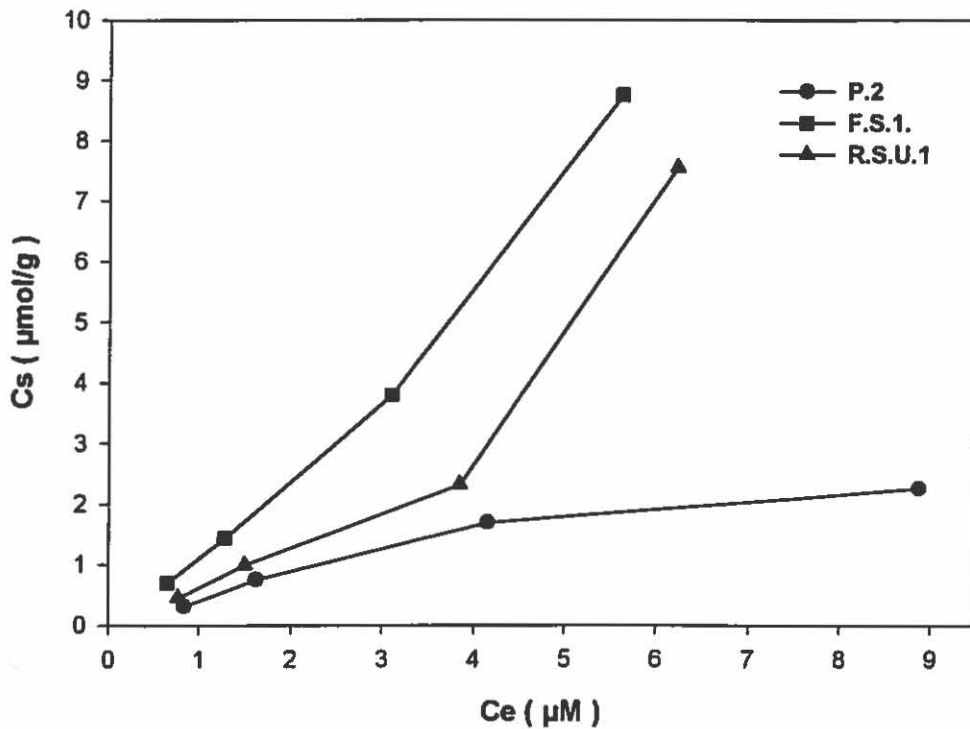


Figura IV.4 : Isothermas de adsorción de simazina en el suelo sin enmendar (P.2) y en los suelos con dosis bajas de los tratamientos con fertiorront sólido (F.S.1) y residuo sólido urbano (R.U.1)

concentración de equilibrio aumenta .Sólo en el caso del suelo orginal P.2 este porcentaje disminuye, presentando una adsorción del 11,3% a C_i igual a $10\mu\text{M}$,mientras que a $1\mu\text{M}$ presenta una adsorción del 16%. Esto es debido a la forma que presentan las isothermas de adsorción, que como se ha dicho anteriormente en el caso del suelo sin enmendar son de tipo L y en el caso de los suelos enmendados son de tipo L-C.

En la Tabla IV.2 se recogen los porcentajes de adsorción de simazina medios del suelo P.2 sin enmendar y de los distintos tratamientos con los que se enmendó. Se observa una mayor adsorción de simazina en todos los suelos enmendados en comparación con la adsorción que presenta el suelo P.2 sin enmendar, si bien la adsorción que presenta el suelo enmendado con Fertiormont sólido fue superior a la que se manifestó en el suelo enmendado con residuo sólido urbano. En este último caso y especialmente en el caso de la dosis baja (R.S.U.1) sólo se muestran una adsorción significativamente superior a la del suelo orginal P.2 a concentraciones de equilibrio altas, no así a concentraciones de equilibrio medias en las que la adsorción presentada era muy similar. En la Figura IV.4 se representan las isothermas de adsorción de los suelos enmendados con dosis bajas (10%), agronómicamente más significativas que las altas (20%), junto con las del suelo testigo P2, corroborando lo anterior. La simazina es un soluto no iónico y la adsorción se ve incrementada al aumentarse las superficies orgánicas mediante enmiendas de materia orgánica, ya que éste es uno de los componentes del suelo más importante en la adsorción de pesticidas no iónicos (CHIOU, 1989) y concretamente de herbicidas del grupo de las triazinas (GUO et al ,1991).

Se observa una mayor adsorción en los suelos enmendados con una dosis alta (F.S.2 ,R.S.U.2) que en las enmendadas con una dosis baja (F.S.1, R.S.U.1). EL porcentaje de adsorción media de simazina en el suelo sin

enmendar es del 16%, mientras que en el tratamiento con la dosis alta de fertiormont sólido (F.S.2) se triplica ,alcanzándose un 56%. El resto de valores duplican el valor obtenido en el suelo P.2 , llegando aproximadamente al 30%.

Tabla IV.1 : Valores experimentales de las isotermas de adsorción y porcentajes de adsorción del suelo sin enmendar (P.2) , del tratamiento con la dosis alta y baja de fertiormont sólido (F.S.2 y F.S.1), de la dosis alta y baja del tratamiento con residuo solido urbano (R.S.U.2 y R.S.U.1).

SUELO	C_i (μM)	C_e (μM)	C_s ($\mu\text{mol/g}$)	% Adsorción
P.2	1	0,84	0,32	16,0
	2	1,62	0,76	19,0
	5	4,15	1,70	17,0
	10	8,87	2,26	11,3
F.S.2	1	0,46	1,08	54,0
	2	0,88	2,24	56,0
	5	2,33	5,34	53,4
	10	3,84	12,32	61,6
F.S.1	1	0,65	0,70	35,0
	2	1,28	1,44	36,0
	5	3,10	3,80	38,0
	10	5,62	8,76	43,8
R.S.U.2	1	0,75	0,50	25
	2	1,37	1,26	31,5
	5	3,40	3,20	26,7
	10	6,03	7,94	39,7
R.S.U.1	1	0,77	0,46	33
	2	1,50	1,00	25
	5	3,84	2,32	23,2
	10	6,22	7,56	37,8

En vista a estos datos podemos establecer el siguiente orden de adsorción de los distintos tratamientos en cuanto a su porcentaje de adsorción media:

$$\mathbf{F.S.2 > F.S.1 > R.S.U.2 > R.S.U.1 > P.2}$$

Habría cabido esperar que el suelo enmendado con la dosis alta de residuo sólido urbano (R.S.U.2) hubiera presentado la mayor adsorción media de todos los suelos enmendados, ya que éste es el suelo que posee el mayor porcentaje de materia orgánica (3,77%), como ya se vió en el apartado de Materiales y Métodos, sin embargo presenta menor adsorción que el suelo enmendado con la dosis baja de Fertiormont sólido (F.S.1) que posee un 2,77% de materia orgánica y ligeramente superior a la que presenta el suelo enmendado con la dosis baja de residuo sólido urbano (R.S.U.1), con un porcentaje de materia orgánica del 3,02%. Estos resultados indican que la composición de la materia orgánica tiene un papel más relevante en la adsorción que el contenido total de la misma, de forma que, considerando un mismo tipo de residuo, sí hay un aumento en la adsorción al aumentar el contenido de materia orgánica, pero no existe una correlación positiva adsorción - contenido en materia orgánica.

Tabla IV.2 : Parámetros de las curvas de adsorción del suelo sin enmendar y de cada tratamiento.

SUELO	% M.O.	% Adsorción media	K_f	n_f	r²
P2	1,94	16	0,44	0,83	0,95
F.S.2	3,66	56	2,48	1,10	0,99
F.S.1	2,75	38	1,04	1,21	0,99
R.S.U.2	3,77	31	0,75	1,27	0,99
R.S.U.1	3,02	30	0,60	1,25	0,96

A partir de los valores experimentales obtenidos en las isothermas de adsorción de simazina en los distintos suelos que se recogen en la Tabla IV.1 se han calculado, ajustando las isothermas de adsorción a la ecuación logarítmica de Freundlich, los parámetros K_f y n_f de la ecuación. K_f es una medida de la capacidad de adsorción de un suelo y se corresponde con la cantidad de herbicida adsorbido cuando la concentración de equilibrio (C_e) es la unidad, expresándose en μmol de simazina adsorbida por gramo de suelo ($\mu\text{mol/g}$). El otro parámetro, n_f se corresponde con la intensidad de la adsorción. Estos parámetros junto con los coeficientes de correlación del ajuste se encuentran recogidos en la Tabla 2 y, al igual que se comentara antes, se observa un aumento de la capacidad de adsorción en los suelos enmendados con respecto al suelo original. Hay que señalar la similitud de los valores de K_f que presenta el tratamiento con la dosis alta de residuo sólido urbano (R.S.U.2) (0,75), con la que presenta la dosis baja del tratamiento con fertiormont sólido (F.S.1),(1,04). La mayor capacidad de adsorción se da en la dosis alta con Fertiormont sólido (F.S.2) con un valor de 2,48 y la menor la presenta el suelo P2 sin enmendar con 0,44. Cabe señalar también que en los suelos enmendados, los valores de n_f son mayores de 1, lo cual es debido, como se comentó anteriormente, a la diferente forma de la isoterma e indican una mayor intensidad de la adsorción.

Los distintos tratamientos y el suelo original P.2 fueron sometidos a un estudio de desorción de simazina que tuvo como punto de partida la concentración de equilibrio obtenida en la adsorción con la concentración inicial correspondiente a $10 \mu\text{M}$. Las isothermas de desorción de simazina en los suelos enmendados se muestran en las Figuras IV.2, IV.3 y IV.4, junto con sus respectivas isothermas de adsorción. En la Tabla IV.3 se muestran los porcentajes de desorción totales y los valores de n_f tras ajustar las isothermas de desorción a la ecuación de Freundlich. Los valores de n_f indican la pendiente de la isoterma. En la Figura 1 se puede observar que la desorción

de simazina del suelo original P.2 es muy reversible, como indican también el alto porcentaje de desorción y el valor de n_{fd} (desorción) similar al n_f (adsorción), lo cual indica que las pendientes son similares. También se observó una desorción reversible en el caso de R.S.U.2 y R.S.U.1: 74% en el caso de R.S.U.2 y 70 % en R.S.U.1. Los tratamientos que recibieron Fertiomont sólido presentaron desorciones más bajas (27% F.S.1 y 30% F.S.2).

El coeficiente de Histéresis (H) es una medida de la irreversibilidad de la adsorción. Según JAMET (1993) este coeficiente puede calcularse como:

$$H = n_{fd} / n_f \times 100$$

- Esto indica que mientras más parecidas sean las pendientes de las isothermas de adsorción y desorción mayor es el valor de H y más reversible es la adsorción.

En la tabla IV.3 se muestran los coeficientes de Histéresis y se corrobora que la simazina se desorbe más del suelo P.2 que de los suelos enmendados. Este resultado indica que la adsorción de simazina a la materia orgánica aportada con las distintas enmiendas es responsable de la irreversibilidad de la adsorción, especialmente la materia orgánica del Fertiomont sólido, que tiene una mayor capacidad de adsorción probablemente por estar mas humificada que la del Residuo sólido urbano.

La similitud en los valores de desorción existente entre los tratamientos que fueron enmendados con el mismo sustrato es debida a que poseen las mismas propiedades y debido a esto, a pesar de encontrarse en distintas proporciones se comportan de la misma forma. Estos resultados sugieren que la adsorción de simazina a la materia orgánica presente en el residuo

Fertiormont es através de enlaces más fuertes (adsorción química) que en el caso del R.S.U., en la que la adsorción debe tener lugar por interacciones físicas débiles (adsorción física), lo cual puede ser debido al diferente grado de alteración (humificación) de la materia orgánica.

Tabla IV.3 : Índices de Histéresis y porcentajes de desorción.

TRATAMIENTO	% Desorción	H	$n_{f(adsorción)}$	$n_{f(desorción)}$
P2	79	119,27	0,83	0,99
F.S.2	27	15,45	1,10	0,17
F.S.1	30	39,66	1,21	0,48
R.S.U.2	74	72,44	1,27	0,92
R.S.U.1	77	77,60	1,25	0,97

IV.2. DEGRADACIÓN.

En este apartado se comentará el efecto que la materia orgánica ejerce de manera indirecta sobre la degradación del herbicida simazina en los suelos enmendados con los distintos residuos orgánicos, al constituir el medio de desarrollo de la microorganismos responsable de la degradación del herbicida y al influir directamente sobre la capacidad de adsorción del pesticida, lo cual incide sobre la cantidad de simazina presente en la solución del suelo que es susceptible de ser atacada por microorganismos del suelo.

En la Figura IV.5 se muestran las curvas de disipación de simazina en los distintos suelos y en la Tabla IV.4 se recogen los valores de la vida media (T/2) de la simazina, expresada en días, en el suelo original P.2 y en los distintos suelos enmendados, junto con la constante de disipación y de los

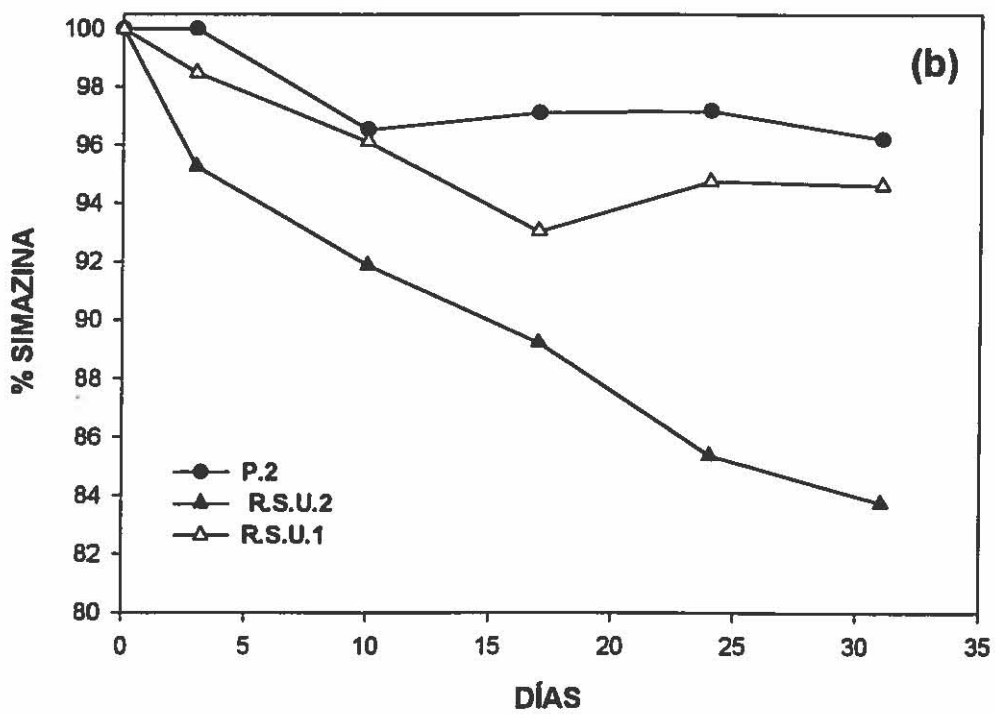
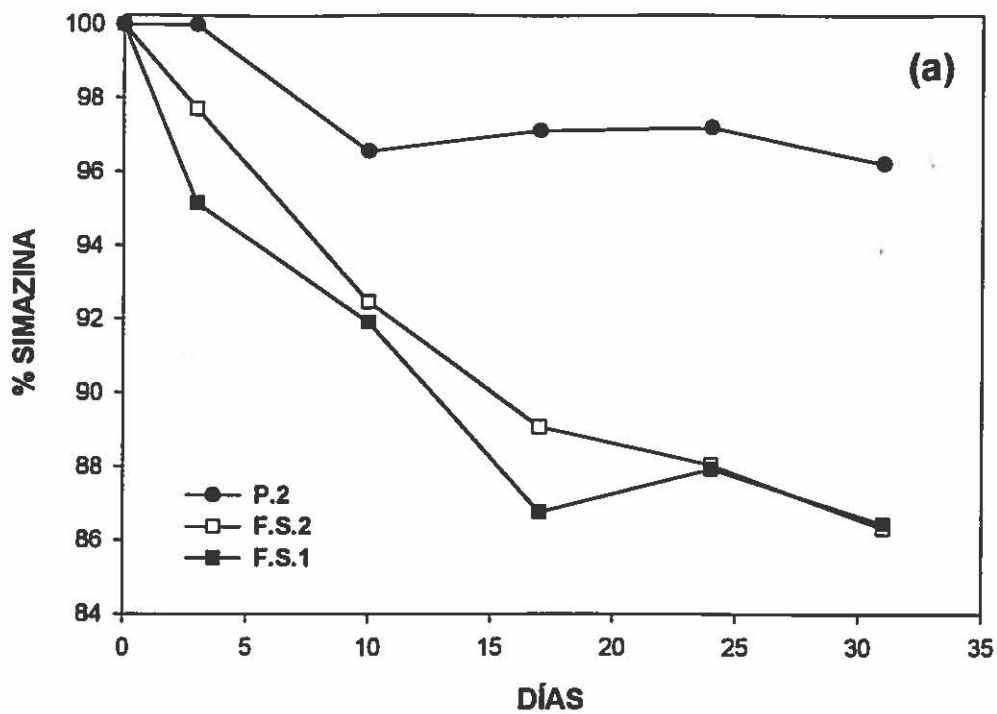


Figura 5 : Curvas de disipación de simazina en el suelo original P.2 y en los suelos enmendados: (a) con las distintas dosis de Fertiormont sólido (F.S.2, F.S.1);(b) con las distintas dosis de Residuo sólido urbano (R.S.U.2, R.S.U.1).

coeficientes de correlación r^2 obtenidos después de ajustar las curvas de disipación a una cinética de primer orden. Como puede observarse en esta Tabla y Figura, el suelo en el que la simazina presenta una mayor vida media es el P.2, con un valor de 582 días. Se observa que la menor persistencia ($T/2$) de simazina tiene lugar en los suelos enmendados con las dosis altas de residuo orgánico (F.S.2 y R.S.U.2), de mayor contenido en materia orgánica, si bien la vida media de simazina en el suelo enmendado con la dosis baja de Fertiorment es muy baja también (158 días). Esto puede ser debido al mayor contenido en materia orgánica soluble del residuo fertiorment, como se discutirá en la sección de movilidad.

Tabla IV.4 : Vida media ($T/2$) del herbicida simazina en el suelo original P.2 y en los suelos enmendados con los distintos residuos orgánicos y coeficientes de correlación del ajuste de las distintas curvas de disipación a una cinética de primer orden.

TRATAMIENTO	$T/2$	r^2
P2	578	0,68
F.S.2	146	0,94
F.S.1	158	0,83
R.S.U.2	147	0,99
R.S.U.1	381	0,66

IV.3. MOVILIDAD.

IV..3.1 CURVAS DE ELUCIÓN DE SIMAZINA.

En este apartado se comentarán los resultados de las experiencias de lixiviación obtenidos con los distintos suelos enmendados y con el suelo sin enmendar P.2. Las curvas de elución relativas muestran la concentración micromolar de simazina en los lixiviados frente a los días en los que se aplicó un volumen de agua de 25 mL, y las curvas de elución acumulativas expresan el porcentaje de simazina acumulado recuperado en los lixiviados respecto del total aplicado frente al tiempo.

La curva de elución relativa correspondiente al suelo sin enmendar P2 se representa en la Figura IV.6. La simazina empieza a detectarse en los lixiviados el sexto día de elución con 25 mL de agua desionizada (150 mL. de agua aplicada). La concentración del herbicida aumenta rápidamente hasta llegar a su máximo en el día doce en el que la concentración de simazina era de 6,37 μM , equivalente a un 3,2% de la simazina inicialmente aplicada . A partir de este día las concentraciones decrecen de manera gradual. Como se puede observar en esta Figura, la curva de elución no es simétrica. El hecho de que la curva de elución de simazina en el suelo P.2 no sea simétrica es debido a situaciones de no-equilibrio en la adsorción, es decir, a fenómenos de desorción (BRUSSEAU y RAO, 1989)

Las curvas de elución relativas de simazina en los suelos con dosis alta de fertiormont sólido (F.S.2) y la dosis baja (FS1) se recogen en la Figura IV.7. La simazina se detectó por primera vez al sexto día en F.S.1 (150 mL), al igual que en el caso del suelo P.2, presentando una concentración de 0,35 μM , la cual se corresponde con el 0,17% de la simazina aplicada. La aparición del herbicida en F.S.2.se produjo el noveno día (225 mL),con una concentración

de 0,02 μM equivalente a un 0,01% del total aplicado. A partir de estos días las concentraciones fueron incrementándose en F.S.2 muy lentamente sin alcanzar un máximo definido al final de la experiencia. Al final de la experiencia de lixiviación, la concentración de simazina fue próxima a 0,75 μM . En la dosis baja, las concentraciones registradas aumentan de forma más acelerada llegándose al máximo el día veintisiete (675 mL de agua aplicada) en el que los lixiviados mostraron una concentración de 1,91 μM . Cabe señalar también en la curva de elución de simazina en F.S.1 la presencia de un hombro con un máximo claramente definido el séptimo día (175 mL), del que se discutirá más adelante. En ningún caso los máximos alcanzan valores tan altos como los del suelo original. Las curvas de elución también son más anchas y asimétricas que las del suelo original. En el tratamiento con la dosis baja de fertiormont sólido se recuperó un 24,63 % de la simazina aplicada frente al 6,82 % recuperado con la dosis alta, como se puede ver en las curvas de elución acumulativas en la Figura 8. En ningún caso la recuperación fue tan alta como la del suelo P.2 (51,8%).

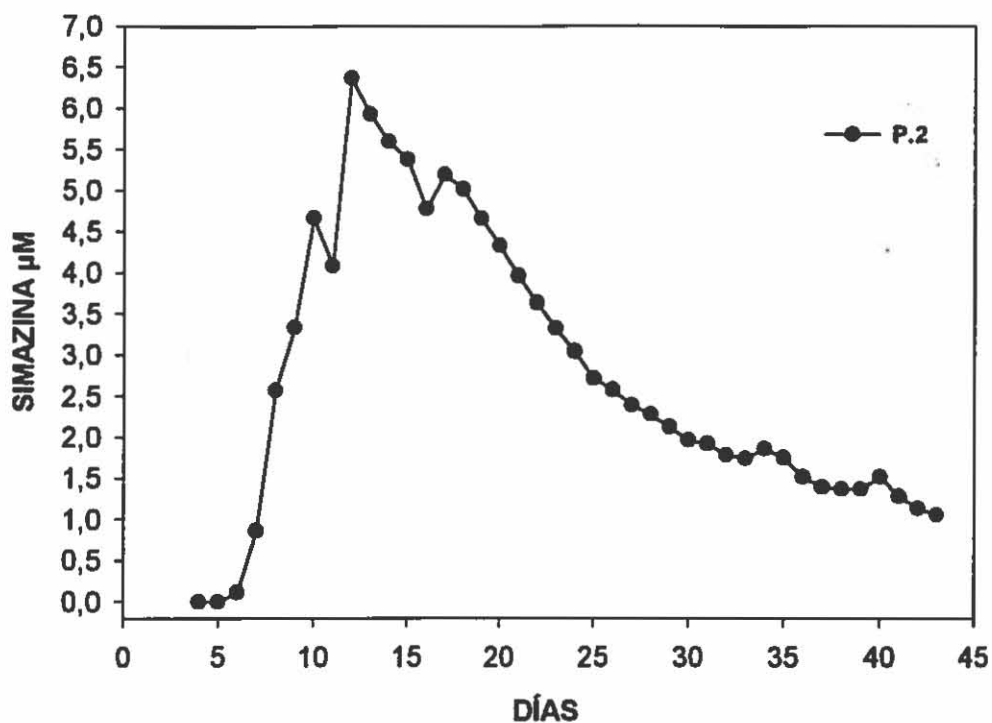


Figura IV.6: Curva de elución relativa de simazina en el suelo original P.2

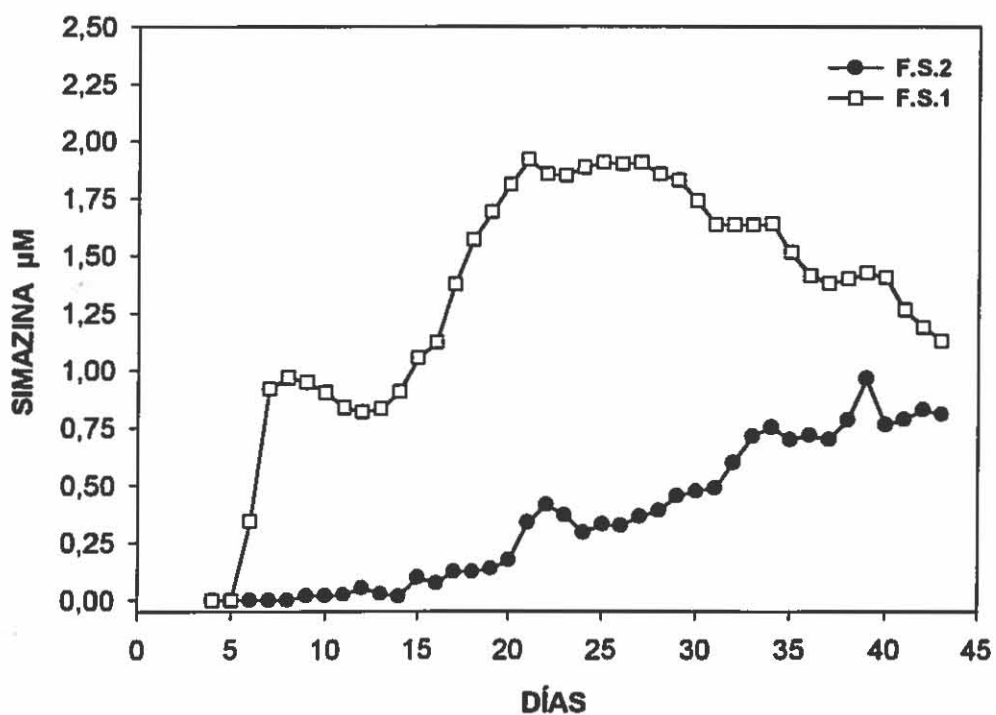


Figura IV.7: Curvas de elución relativa de simazina en los suelos enmendados con la dosis alta y baja de fertiormont sólido (F.S.2 y F.S.1).

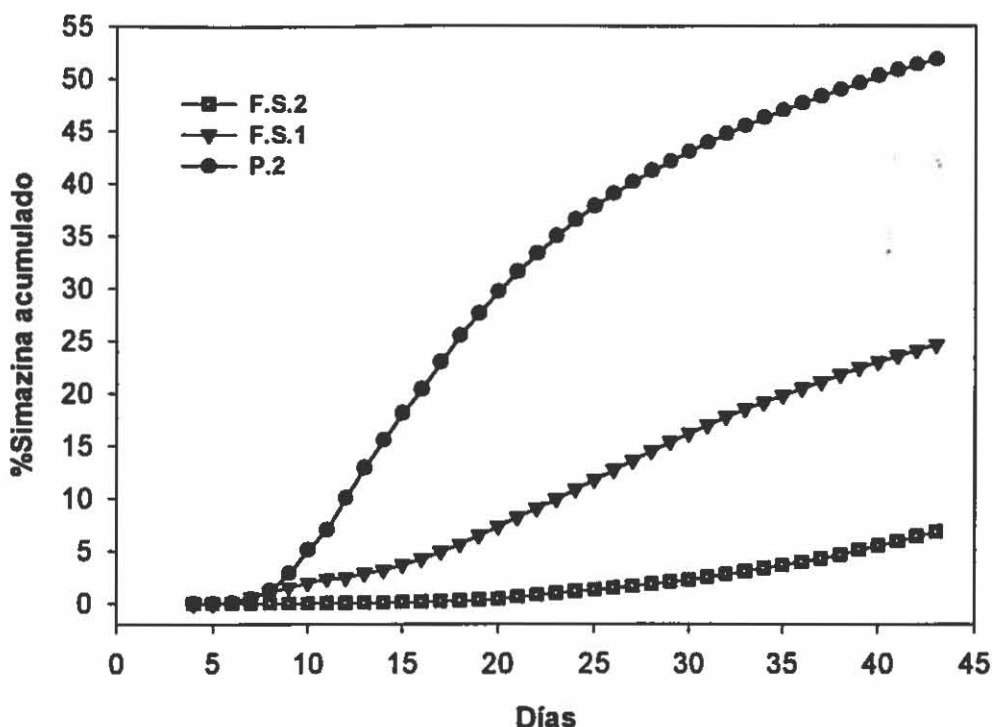


Figura IV.8:Curvas de elución acumulativas de simazina en el suelo original P.2 y en el suelo tratado con dosis alta y baja de fertiorment sólido (F.S.1 yF.S.2)

Los resultados de los tratamientos con R.S.U. se recogen en la Figura IV.9, en la que se representan las curvas de elución relativa de la dosis alta (R.S.U.2) y de la dosis baja (R.S.U.1). En el suelo enmendado con la dosis alta de residuo (R.S.U.2) el herbicida aparece el octavo día (200 mL de agua aplicada) mostrando una concentración de 0,23 μM que se corresponde con el 0,12 % del total aplicado. La concentración va en aumento hasta que en el día veintisiete (675 mL de agua aplicada) se recoge el máximo de simazina en los lixiviados, que muestran una concentración de 1,20 μM , equivalente al 0,60 % de la simazina aplicada. La posición de este máximo coincide con la posición del máximo en F.S.1, lo cual coincide con la similar adsorción de simazina medida en F.S.1 y R.S.U.2 (Tabla IV.2). En el caso de la dosis baja de residuo sólido urbano (RSU1) (Figura IV.9) se observó la presencia del herbicida a

partir del quinto día, y la concentración fue aumentando hasta alcanzar un máximo de 2,26 μM el día dieciocho (450 mL de agua aplicada), a partir del cual las concentraciones decrecieron de forma gradual. En este tratamiento con la dosis baja de residuo (R.S.U.1) se recuperó el 31,65% del herbicida aplicado, frente al 13,39% recuperado en la dosis alta (R.S.U.2) (Figura IV.10), siendo el porcentaje de recuperación más alto de todos los suelos tras el presentado por el suelo sin enmendar (51,82%), como se puede observar en la Figura IV.11, donde se reúnen las curvas de elución acumulativas de simazina en el suelo P.2 y en los suelos enmendados con dosis bajas de los distintos residuos

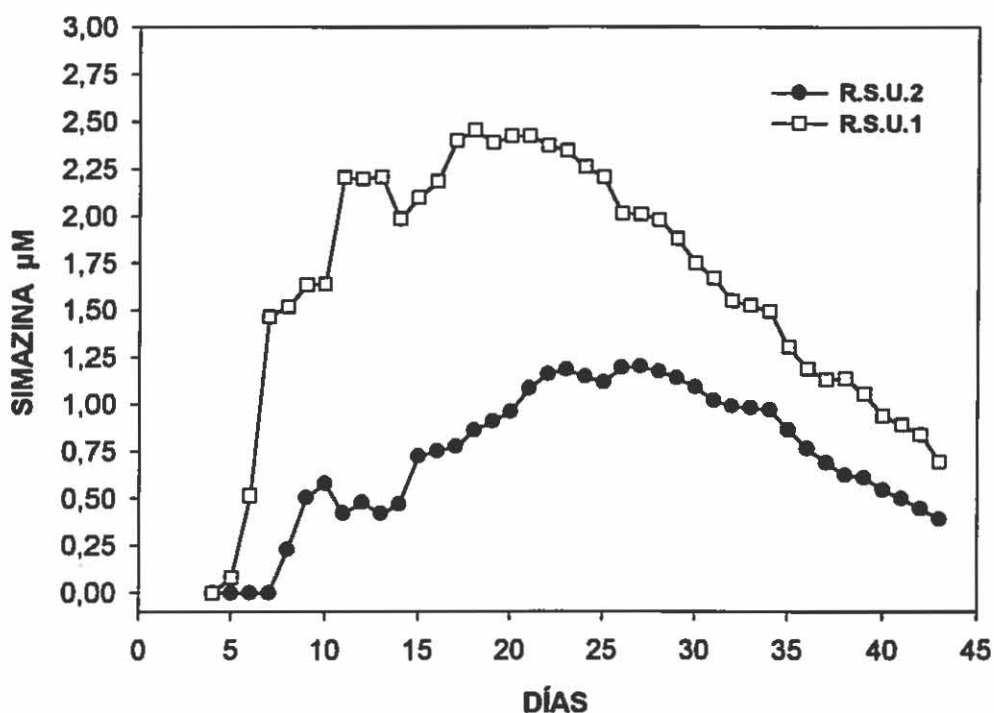


Figura IV.9: Curvas de elución relativa de simazina en los suelos enmendados con la dosis alta de residuo sólido urbano (R.S.U.2) y la dosis baja(R.S.U.1).

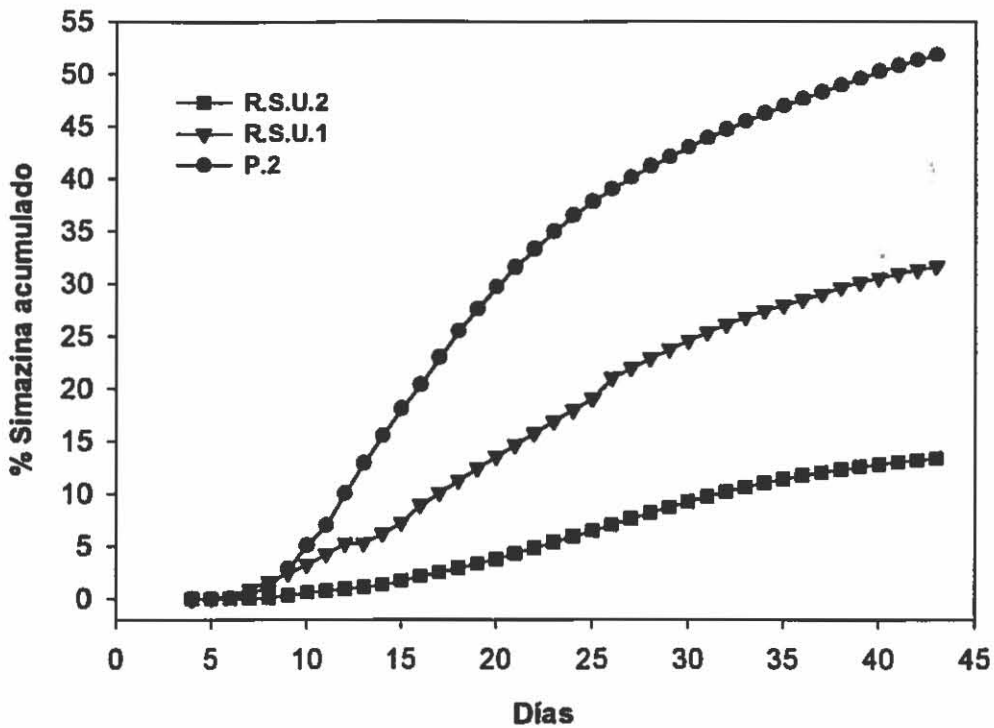


Figura IV.10:Curvas de elución acumulativas de simazina en el suelo original P.2 y en los suelos enmendados con dosis alta de residuo sólido urbano (R.S.U.2) y la dosis baja (R.S.U.1).

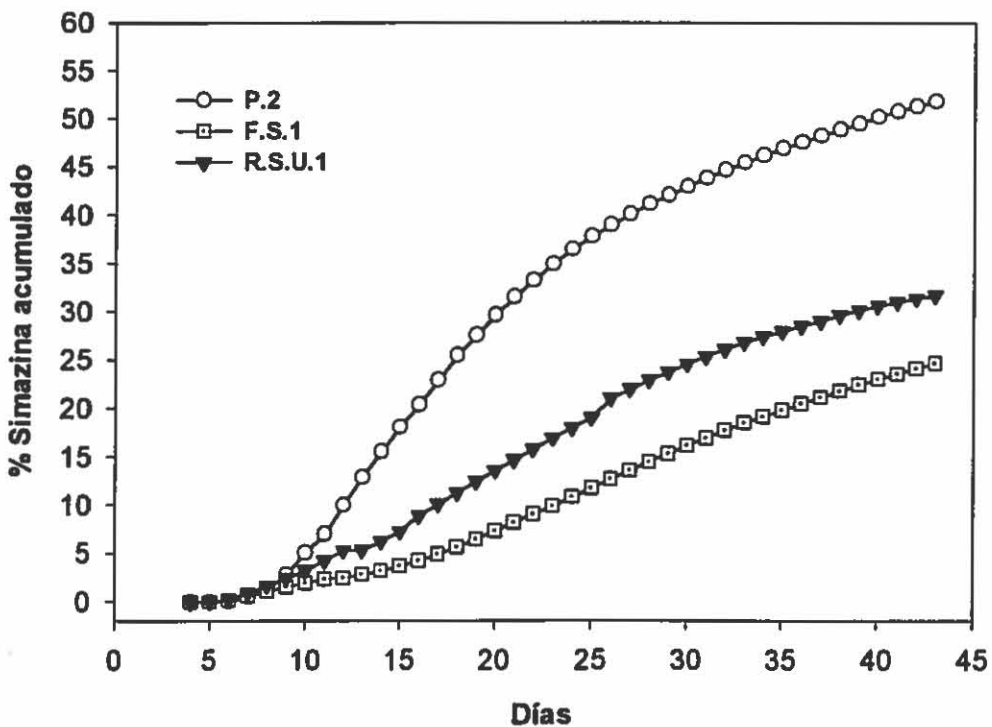


Figura IV.11 :Curvas de elución acumulativas de simazina en el suelo original P.2 y en los suelos enmendados con dosis bajas de fertiormont sólido (F.S.1) y de residuo solido urbano (R.S.U.2)

Las diferencias observadas en cuanto al inicio del lavado del herbicida, la aparición del máximo, la forma de las curvas de elución y la cantidad de herbicida lixiviado suelen ser debidas a propiedades físicas del suelo, como la porosidad, y a procesos de adsorción y degradación. La anchura de las curvas de elución está asociada a fenómenos de difusión en el interior de los poros de menor tamaño, lo cual produce una disminución en la velocidad del flujo y un ensanchamiento de la curva de elución (COX et al.1997).

En nuestro caso, estudios con porosimetría de mercurio de los agregados del suelo original P.2 y de los suelos enmendados con las dos dosis de R.S.U y Fertiomont sólido no indican diferencias significativas en la porosidad en el rango de macroporos y mesoporos (4×10^4 - 3,7 nm) según la I.U.P.A.C.(1972), que es el rango de poros que se mide mediante porosimetría de mercurio (CELIS,1996). Como puede observarse en las figuras IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 y IV.16, el volumen acumulado de poros es similar en todos los suelos enmendados y en el suelo original P.2, al igual que sucede en la distribución según el radio de poros. Por lo tanto las diferencias en las curvas de elución sólo son atribuibles a la capacidad de adsorción y de desorción de cada suelo y a procesos de degradación.

La alta capacidad de adsorción de un suelo influye notablemente en la movilidad de los herbicidas y por lo tanto en el tiempo de permanencia del herbicida en el interior de la columna: a menor adsorción, antes aparece la simazina en los lixiviados y antes aparece el máximo de la curva de elución. Estos resultados se ven corroborados por los resultados obtenidos en los estudios de adsorción, ya que el orden de aparición de los máximos de las curvas de elución es inverso al de los valores de K_r : P.2 < R.S.U.1 < R.S.U.2 = F.S.1 < F.S.2.

Una vez finalizada la experiencia de lixiviación, las columnas fueron separadas en sus distintos anillos y el suelo extraído con metanol como se describe en la sección de Materiales y Métodos. En la Tabla IV.5 se resumen las cantidades extraídas para cada suelo junto con las cantidades lixiviadas y el total recuperado en la lixiviación más la extracción

Se observa que en los suelos enmendados se extraen mayores cantidades de simazina que en el suelo original, debido a la mayor adsorción. Lo que no se recupera en la extracción con metanol y en los lixiviados se asume que está adsorbido irreversiblemente o que se ha degradado, o ambos. Las mayores cantidades recuperadas en la extracción del suelo se corresponden con la dosis baja de residuo, lo cual se puede atribuir a una mayor degradación de simazina en los suelos enmendados con dosis alta debido al mayor contenido de materia orgánica. La mayor recuperación de simazina en el suelo R.S.U.1 (42,94 %) estaría de acuerdo con la mayor vida media (381 días) en comparación con el resto de los suelos enmendados, sin embargo la alta recuperación de simazina en F.S.1 (37,8%) no parece tener relación con la vida media de 158 días obtenidos en la experiencia de incubación. Esto puede ser debido a que las condiciones de saturación de la columna de suelo afectan a los procesos de biodegradación de simazina en comparación con la incubación del suelo a un contenido de humedad del 16%.

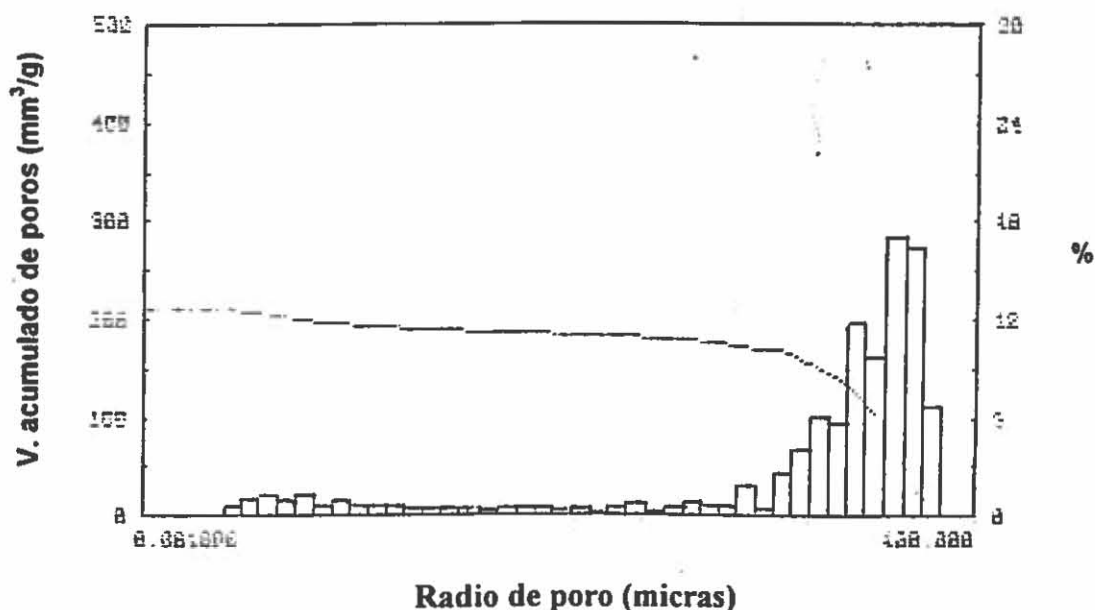


Figura IV.12 : Distribución de tamaño de poros y volumen de poros acumulado del suelo original P.2.

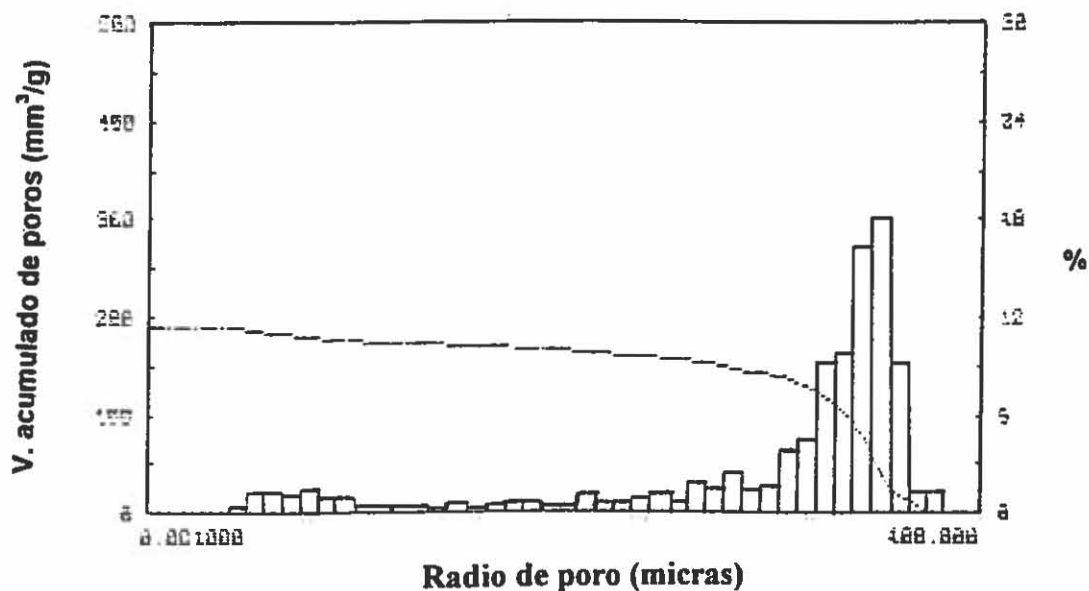


Figura IV.13: Distribución de tamaño de poros y volumen de poros acumulado del suelo enmendado con la dosis alta de fertiormont sólido (F.S.2).

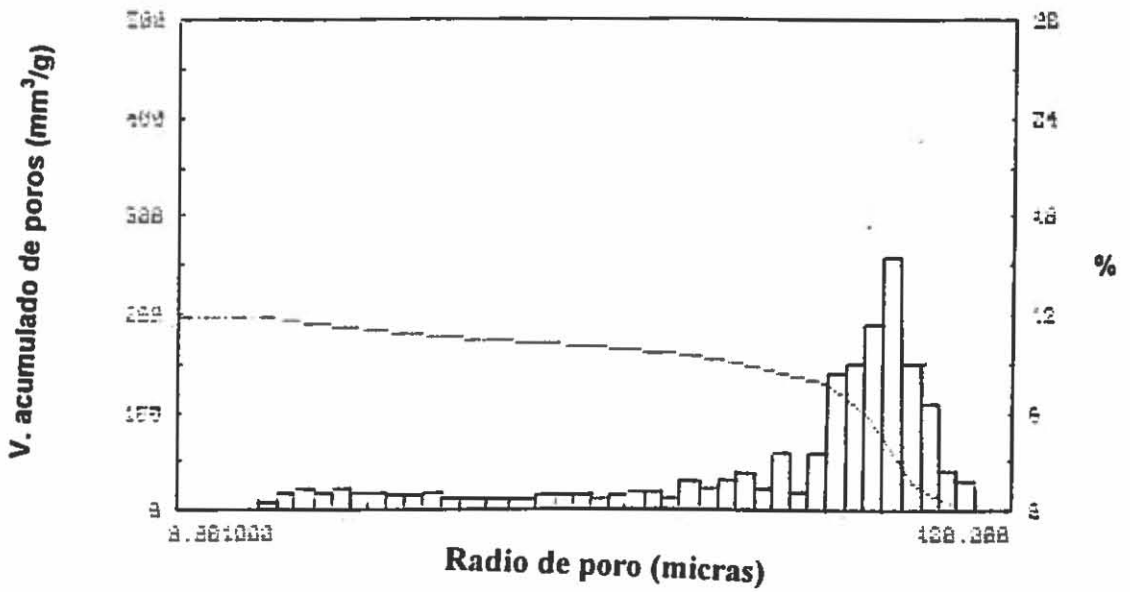


Figura IV.14 : Distribución de tamaño de poros y volumen de poros acumulado del suelo enmendado con la dosis baja de fertiormont sólido (F.S.1).

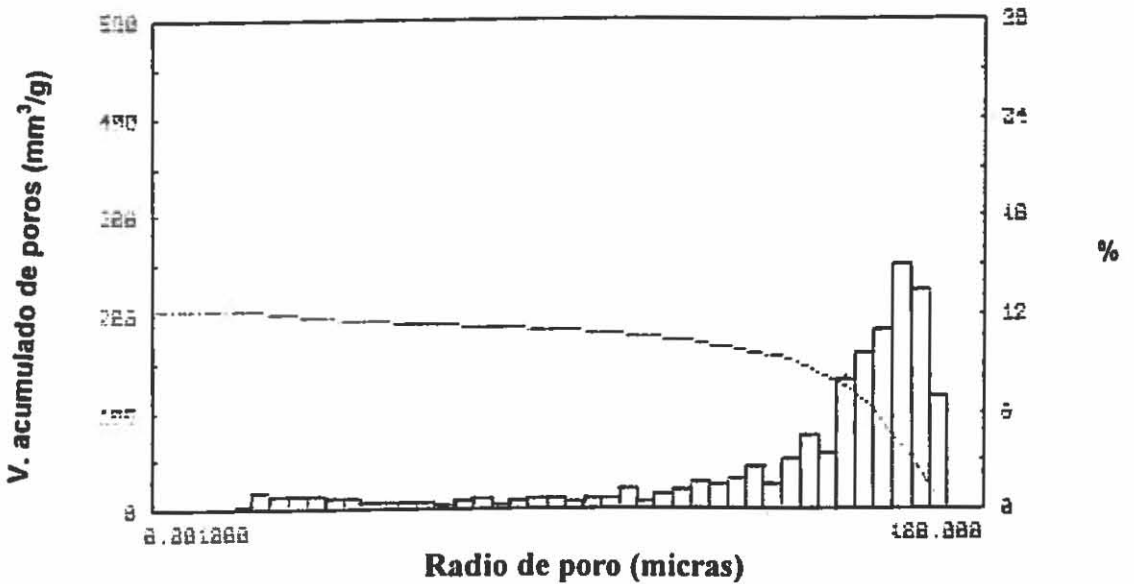


Figura IV.15: Distribución de tamaño de poros y volumen de poros acumulado del suelo enmendado con la dosis alta de residuo sólido urbano (R.S.U.2)

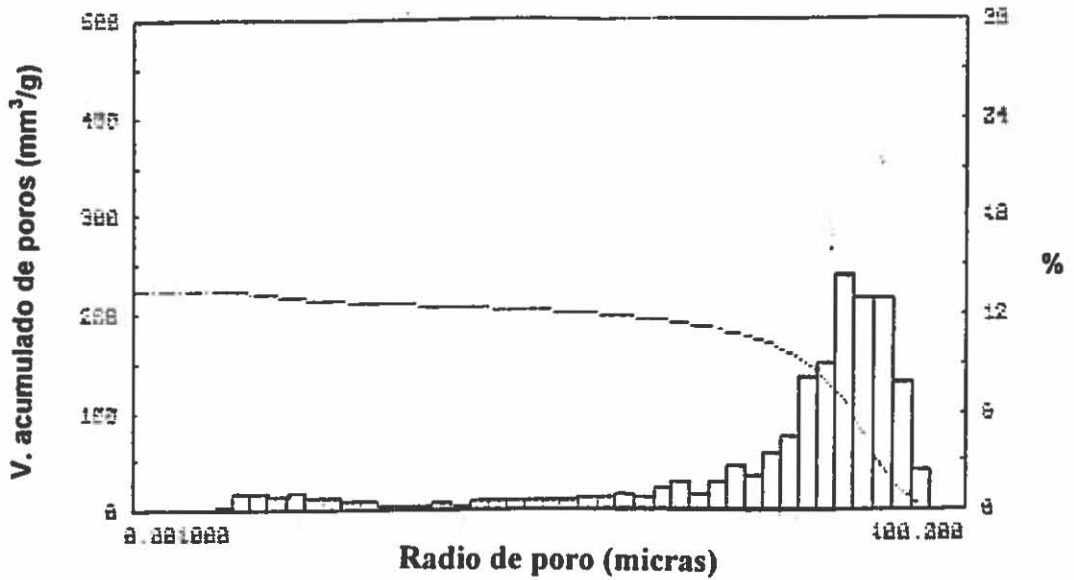


Figura IV.16: Distribución de tamaño de poros y volumen de poros acumulado del suelo enmendado con la dosis baja de residuo sólido urbano (R.S.U.1)

Tabla IV.5: Simazina extraída con metanol en función de la profundidad expresada como porcentaje de la simazina total aplicada a cada suelo y porcentajes de simazina recuperada durante el periodo de lixiviado.

SUELOS	P.2	F.S.2	F.S.1	R.S.U.2	R.S.U.1
TOTAL					
EXTRAIDO	0,40%	3,70%	13,20%	3,09%	11,29%
LIXIVIADO	51,82%	6,82%	24,63%	13,39%	31,65%
TOTAL	52,22%	10,52%	37,8%	16,48%	42,94%

IV.3.2 CURVAS DE ELUCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO.

Se ha realizado un seguimiento del contenido de carbono orgánico en solución de los lixiviados en los tratamientos en los que se aplicó una dosis baja de residuo orgánico.

En las Figuras IV.17y IV.18 se muestran las curvas de elución de simazina en los suelos enmendados con F.S.1 y R.S.U.1 respectivamente, junto con las curvas de elución de C.O. en los dos suelos. Tanto en el tratamiento con la dosis baja de Fertiormont sólido (F.S.1) como con la dosis baja de residuo sólido urbano (R.S.U.1) las concentraciones de C.O. fueron aumentando progresivamente hasta llegar al máximo a partir del cual las concentraciones de carbono orgánico vuelven a disminuir. Este tipo de curva es producido por la solubilización progresiva de la materia orgánica a medida que se aplica el agua a las columnas. En el caso del tratamiento F.S.1, el máximo se registró el sexto día, en el que la concentración de carbono orgánico de los lixiviados fue de 18.000 ppm. A partir de este momento las concentraciones disminuyeron drásticamente hasta que el día catorce la concentración registrada fue de aproximadamente de 1.000 ppm. El máximo del tratamiento con R.S.U.1 apareció el séptimo día con una concentración de 13.500 ppm, menor que en F.S.1,y al igual que en el otro tratamiento también se produjo un descenso rápido de la concentración de carbono orgánico hasta llegar a 1.600 ppm en el decimo cuarto día.

En el caso del tratamiento con la dosis baja de fertiormont sólido (F.S.1) (Figura IV.17), la concentración de simazina aumenta a medida que lo hace la concentración de carbono en los lixiviados, al igual que sucede en el tratamiento con la dosis baja de residuo sólido urbano (R.S.U.1) (Figura IV.18). En estos tratamientos las máximas concentraciones de simazina se recogen una vez la concentración de carbono orgánico ha descendido desde la

aparición del máximo de carbono orgánico., sin embargo en ambos tratamientos , pero especialmente en el caso de F.S.1 (Figura IV.17), la curva de elución presenta un hombro coincidente prácticamente con el máximo de C.O. de los lixiviados. Esto indica que la lixiviación de simazina puede verse inicialmente facilitada debido a este alto contenido en C.O., el cual facilitaría el transporte de simazina aumentando su solubilidad en agua a través de interacciones simazina-materia orgánica soluble (RAO y col. 1985 ; SANTOS-BUELJA y col., 1992; COX y col., 1997)). Este fenómeno de transporte facilitado es de gran importancia sobre todo en caso de solutos que presenten poca solubilidad en agua.

Por otra parte, el mayor contenido en C.O. soluble de F.S.1 también podría explicar, en parte, la menor vida media en la incubación de simazina en F.S.1 en comparación con R.S.U.1, debido a que un aumento en C.O. soluble da lugar a un aumento de la biomasa microbiana y por tanto en la degradación del herbicida (DORAN, 1987).

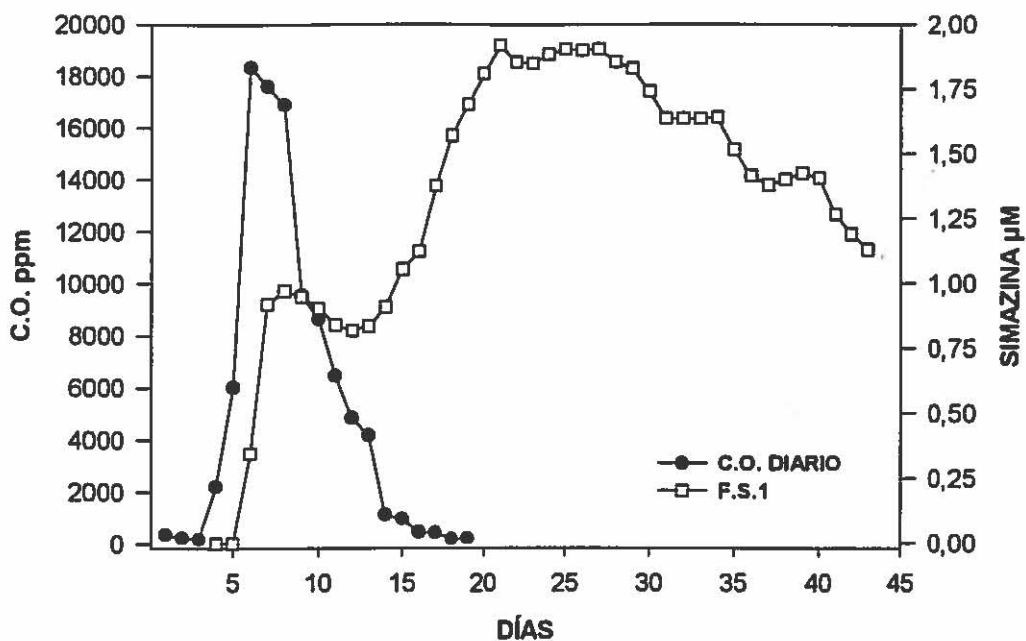


Figura IV.17: Curvas de elución relativas de C.O y de simazina del suelo enmendado con la dosis baja de fertioprmtont sólido.

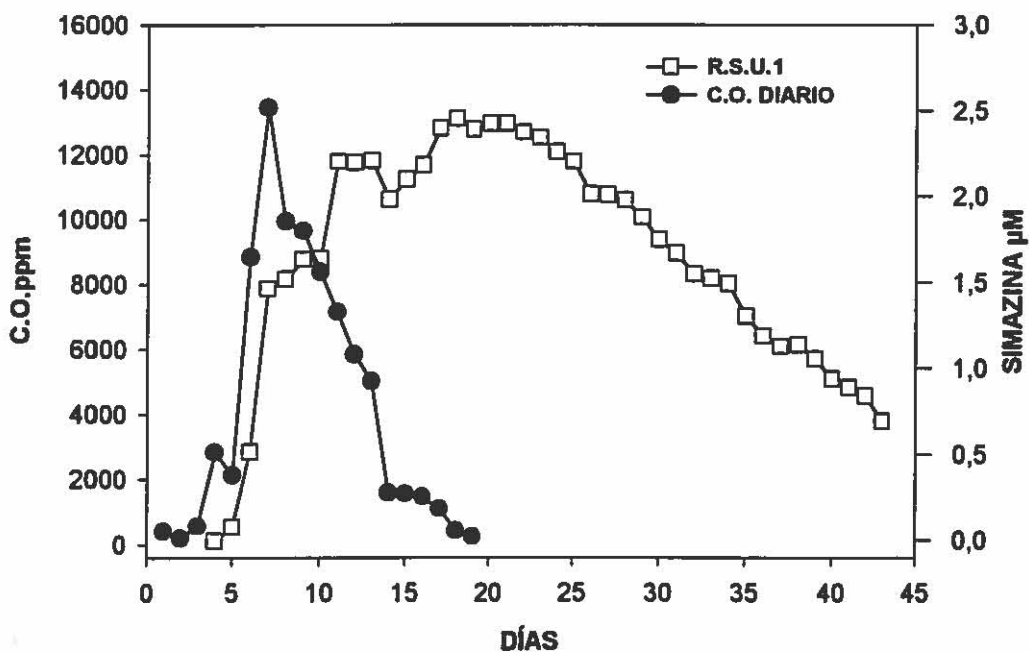


Figura IV.18: Curvas de elución relativas de C.O y de simazina del suelo enmendado con la dosis baja de residuo sólido urbano.

IV.4. BIOENSAYO.

Se ha realizado un bioensayo en el caso extremo de una aplicación de residuos orgánicos a la dosis de 20% en peso (la dosis normal de aplicación oscila entre un 3% y un 10% en peso). Los resultados del bioensayo se encuentran en la Tabla IV.6. Debido a que el herbicida simazina actúa a nivel de la fotosíntesis inhibiendo el transporte de electrones, hemos considerado como "efecto del herbicida" el porcentaje de las plantas germinadas que han muerto tras presentar la plántula color antociánico.

Como se puede observar en la Tabla IV.6, el herbicida sólo es efectivo a dosis de simazina de 10 Kg/Ha, inhibiendo la fotosíntesis del 100% de las plantas germinadas. La bioefectividad del herbicida se ve notablemente reducida con la adición del residuo orgánico hasta el punto de no tener efecto sobre las plantas a una dosis de campo relativamente superior a la utilizada habitualmente, la cual oscila en el primer año de aplicación y según las distintas especies de cultivo entre 1,5 y 4,5 Kg / Ha.

Tabla IV.6 : Bioensayo con tomate (*Solanum lycopersicum* L.) sobre suelo P.2 enmendado con la dosis alta de fertiormont (20% en peso)

Dosis herbicida	Replicado	%Germinación	Efecto del herbicida
0 Kg/Ha	A	20	0%
	B	13	0%
	C	13	0%
2,5 Kg/Ha	A	27	0%
	B	7	0%
	C	20	0%
5 Kg/Ha	A	27	0%
	B	47	0%
	C	27	0%
10 Kg/Ha	A	47	100%
	B	20	100%
	C	20	100%

0 Kg/Ha = Sin herbicida

2,5 Kg/Ha = Mitad de la dosis de campo

5 Kg/Ha = Dosis de campo

10 Kg/Ha = Doble de la dosis de campo

Estos resultados no obstante hacen pensar que a dosis más bajas de residuo, probablemente el 10%, se podría disminuir la lixiviación pero sin anular el efecto del herbicida.

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES.

Los resultados de este trabajo han puesto de manifiesto que la adición de residuos orgánicos al suelo reduce la lixiviación de herbicidas debido a que favorece los procesos de adsorción, que retrasan el movimiento del herbicida respecto del movimiento del agua, y los procesos de degradación, que limitan la cantidad de herbicida disponible para ser lixiviada.

Esto puede ser ventajoso a la hora de evitar la contaminación de las aguas subterráneas, si bien puede tener un efecto negativo en la bioefectividad del herbicida a dosis elevadas de enmienda orgánica, ya que, al favorecer la adsorción de herbicidas, la concentración del producto fitosanitario en la solución del suelo puede ser demasiado baja para ser efectiva. Lo ideal es llegar a una dosis de aplicación que, además de fertilizar el suelo y de no requerir mayores dosis de herbicida, limite su lixiviación.

La aplicación de dosis elevadas de enmiendas orgánicas se traduce en un efecto de inhibición de la bioefectividad del herbicida. Esta dosis elevada podría tener aplicación en la reducción de los efectos perniciosos derivados de dosis erróneas y aplicaciones en la corrección de efectos sobre especies de cultivo sensibles al herbicida.

VI. BIBLIOGRAFÍA

VI. BIBLIOGRAFÍA.

- ARIENZO, M.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.; SÁNCHEZ MARTÍN, M.J. y CRISANTE, J. 1994. Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils . Chemosphere 29:1245-1252.**
- BEST, J.A. y WEBER, J.B. 1974. Dissapareance of S-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach. Weed Sci.22: 364-373.**
- BOWMAN, B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. Environ. Toxicol. Chem. 8, 485-491.**
- BRUSSEAU, M.L. y RAO, P.S.C. 1989. Sorption non ideality during organic contaminant transport in porous media. Critical Reviews in Enviromental Central N°19 :33-99**
- CALVET, R.; TERCE, M. y ARVIEU, J.C. 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. Agron. 31 (1-4),33-38**
- CHENG, H.H. y LEHMAN, R.G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. Weed Sci. 33 (2), 7-10.**
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E. y SCHENEDDING, D.W. 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. Environ. Sci. Technol. 17: 227-231.**

- CHIOU, C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. Pp1-29. In: Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Science Society of America Special Publication N° 22
- CHIOU, C.T. y SHOUP, D.T. 1989. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Enviro. Sci. Technol.*, 16: 4-10
- CLARK, A. 1974. The chemisorptive bound: Basic concepts. Academic Press, New York, London
- COSTA, F.; GARCÍA C.; HERNÁNDEZ, T. y POLO, A. 1991. Residuos orgánicos urbanos. Manejo y Utilización. De. C.E.B.A.S..C.S.I.C. Murcia.
- COX, L. 1994. Comportamiento de los herbicidas tiazafluron, clopyralida y metamitron en sistemas suelo-agua. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla.
- COX, L.; WALKER, A. y WELCH, S.J. 1996. Evidence of accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticide Sci.* 48:253-260.
- COX, L.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J. y MANSOUR, M. 1996. Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soil components. *Chemosphere* 33: 2057-2064.
- COX, L.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; BECKER, A. y CORNEJO, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill waste water. *Agriculture, Ecosystem & Environment* 65:151-161.

- DE BERTOLDI, M.; VALLINI, G. y PERA. 1985 Technology aspects of composting including modelling and microbiology. En: "Composting of Agricultural and other wastes. De: JKR Gasser. Elsevier Applied Science Publishers. Bruselas. Pp 27-40
- DI, H.J.; AYLMOORE, L.A.G. y KOOKANA, R.S.. 1998. Degradation rates of eight pesticide in surface and subsurface under laboratory and field conditions. *Soil Sci.* 163, N° 5: 404-411
- DORAN, J.W. 1987. Microbial biomass and mineralizable nitrogen distribution in no-tillage and plowed soils. *Biol. Fert. Soils* 5, 68-75.
- FERNÁNDEZ MARCOS, BUURMAN, P. y MEIJER, E. 1998. Role of organic matter and sesquioxides on variable charge of three soils from Galicia, Spain. *Communications in Soil Soil Science and Plant Analysis*, 29: 2241-2458.
- GARCÍA, C. 1984. *Abonos Orgánicos IV Compost, Catálogo General de Productos.* Jogamar, SL. Móstoles. Madrid.
- GERBER, H.R.; ZIEGLER, P. y DUBACH, P. 1970. Leaching as a tool in the evaluation of herbicides. *Proc. Br. Weed Control Conf.* 10:118-125.
- GILES, C.H.; MACEWAN, S.N.; NAKHWA, S.N. Y 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 area in solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993

- GUO, L., BICKI ,T.J. y HINESLY ,T.D. 1991.Effect of carbon-rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy ,coarse textured soil. Environ. Toxicol. Chem.10:1273-1282
- GUO, L.; BICKI ,T.J. ; FELSOT ,A.S. y HINESLY ,T.D.1993 .Sorption and movement of alachlor in soil modified by Carbon-rich waste. J. Environ.Qual. 22: 186-194
- HELLING, C.S. y TURNER, B.C. 1968. Pesticide mobility determination by soil thin-layer chromatography. Science 162: 562-563
- HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J.L. 1986. Adsorción-desorción de hidracida maléica por suelos. En: "Plaguicidas en el suelo". Monografías del Medio Ambiente N°4.: 85-96. De Junta de Andalucía.
- HERMOSIN,M.C. y CORNEJO, J. 1989. Assesing factors related to pesticide adsorption by soils.Toxicol. and Environ. Chem. 25: 45-55
- HERRCHEN, M.; KORDEL, W.; KLEIN, W. y HAMM, R.T. 1990. Lysimeter studies of the experimental insecticide BAS 263 I. J. Environ. Sci. Health B.25 (1): 31-53.
- I.U.P.A.C., 1972.Manuals of symbols and technology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 31, 578.
- JAMET , P. 1993 .Enviromental fate of pesticides. Behaviour of pesticides in soil .International Journal for Food, Chemicals ,Pharmaceuticals , Cosmetics as linked to Agriculture Through Advanced Technology, May/June , 19-21

- JACKSON, M.L. 1975. Soil Chemical Analysis Advanced Course (2nd Edition)
M.L. Jackson (ed.), Madison, WI.
- KANAZAWA, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for
pesticide adsorption and their physico-chemical properties. Environ.
Toxicol. Chem. 8: 477-484.
- KHAN, S.V., 1972. Adsorption of pesticides by humic substances. a Review
Environ. Lett. 3:1-12
- LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; STENHEIMER, T.R. y DOWDY, R.H.
1994. Sorption of atrazine on soil clay components. Environ. Sci.
Technol., 26:1054-1061
- LEAKE, C.R. 1991. Lysimeter studies. Pestic. Sci. 31, 363-373.
- LIÑAN, C. 1994. VADEMECUM de productos fitosanitarios y nutricionales.
C. Liñan (ed.), Madrid.
- MAQUEDA, C.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L.; MORILLO, E. y JUSTO, A. 1986
Interacción del herbicida clordimeform con ácidos húmicos y fúlvicos de
diferentes suelos. En: "Plaguicidas en el suelo". Monografías del Medio
Ambiente N°4.: 115-116. De Junta de Andalucía.
- MILLER, F.C., MACGREGOR, S.T.; PSARIANOS, K.M.; CIRELLO, J. y
FINSTEIN, M.S. 1982. Direction of ventilation in composting wastewater
sludge. De: J. Water Pollut. Control fed. 54 (1): 111-113

- NAVARRO BLAYA, S. 1986. Dinámica de los plaguicidas en el suelo.
En: "Plaguicidas en el suelo". Monografías del Medio Ambiente N°4: 11-42. De Junta de Andalucía.
- PELLIZZETI, E.; CARLIN, V.; MAURINO, V.; MINERO, C.; DOLCI, M. y MARCHESINI, A. 1990. Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes. Soil Sci. 150, N°2: 523-526.
- PETERSON, L.W.; MOLDRUP, P.; JACOBSEN, O.H. y ROLSTON, D. E. 1996. Relation between specific surface area and soil physical and chemical properties. Soil Sci. 161, N° 1, pp 9-21
- RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G.; KILEREASE, D.P. y NKEDI-KIZZA, P. 1985. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: Model development and preliminary evaluation. J. Environ Qual. 14 :376-381
- RHODES, R.C.; BELASCO, I.J. y PEASE, H.L. 1970. Determination of mobility and adsorption of agrochemicals in soils. J. Agr. Food Chem. 18, N° 3: 524-528
- SANTOS-BUELGA, M.D.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. 1992. Effect of dissolved organic matter on the adsorption of ethofumate by soils and their components. Chemosphere 25: 727-734
- SCHNITZER, M. YKHAN, S.V. 1972. Humic substances in the environment. Ed. Dekker, N.Y.

- SENESI, N.; BRUNETTI, G.; La CARA, P. and MIANO, T.M. 1994. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and no amended soils. *Soil Sci.* 157 No 12:176-184.
- SPENCER, W.F. 1982. Review: Behaviour of organic chemicals at soil, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environmental Toxicol. Chem.* 1, 17-26.
- STEVENSON, F.J. 1982. *Humus Chemistry*. John Wiley (ed.) N.Y.
- STOCKINGER, K.R.; PERRIER, E.R. y FLEMING, W.D. 1965. Experimental relations of water movement in insaturated soils. *Soil Sci.* 100: 124-129.
- THOMAS, R.G. 1982. Volatilization from soil. En: "Handbook of Chemical Property Estimation Methods", W.J. Lyman, W.P. Reehl and Rosenblatt (eds.). Cap 16, pp1-50. Mc Graw Hill, New York.
- WASHBURN, E.W. 1921. Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* 7, 115-116
- WEED, S.B. and WEBER, J.B. 1974. Pesticide- Organic Matter interactions In: *Pesticides in Soil and Water*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, U.S.A.
- WEBER, J.B, SWAIN, L.R.; STREKH.J. y SARTORI, J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En : "Research Methods in Weed Science", N.D. Camper (ed.), pp. 189-200. Southern Weed Science Society, Champaign, IL.

WEBER, J.B y WHITACRE, D.M. 1982. Mobility of herbicides in soil columns under saturated and insaturated-flow conditions. *Weed Science* 30: 579-584. WORTHING, C.R. y HANCE, R.J. 1991. *The Pesticide Manual*. BCPC, Surrey, U.K..

WEBER, J.B y MILLER, C.T. 1989. Organic chemical movement over and through soil. En : "Reactions and movement of organic chemicals in soils", B.L. Sawhney y K. Brown (eds.), pp. 305. American Society for Agronomy, Madison, WI.

XIE, H.; GETZOLF, T.F. and RICE, J.A. 1997. Fractionation of pesticide residues bound to humin. *Soil Sci.* 162 N°6: 421-429.