

Cod. Barras/ 247290

N.º R. ALEPH 1018811
N.º R. Bib. 5312
Signat. M/CI-40 Bonilla

**INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGIA
DE SEVILLA, IRNAS.**

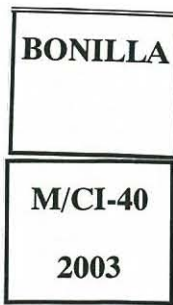
**DEPARTAMENTO DE
"BIOGEOQUIMICA Y DINAMICA DE CONTAMINANTES.
"GRUPO DE QUIMICA AMBIENTAL"**



**EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS SIMAZINA,
TERBUTILAZINA Y DIURON, APLICADOS A DOS TIPOS DE SUELO Y
LA INFLUENCIA DEL ALPERUJO EN DICHA MOVILIDAD. PERIODO
ENERO-JULIO DE 2003, IRNAS, SEVILLA, ESPAÑA.**

**TRABAJO DE CURSO.
XL CURSO INTERNACIONAL DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA**


POR: JACQUELINE BONILLA JACAMO.



Sevilla, Andalucía, España 2003

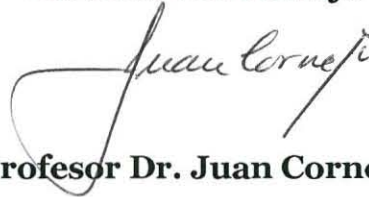
“EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS SIMAZINA, TERBUTILAZINA Y DIURON, APLICADOS A DOS TIPOS DE SUELO Y LA INFLUENCIA DEL ALPERUJO EN DICHA MOVILIDAD. PERIODO ENERO-JULIO DE 2003, IRNAS, SEVILLA, ESPAÑA”.

Alumna



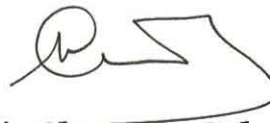
Lic. Jacqueline Bonilla Jácamo

Director del Trabajo



Profesor Dr. Juan Cornejo

Director del IRNAS



Dr. Luis Clemente Salas

Sevilla, España, 2003.

AGRADECIMIENTOS

A todos.

DEDICATORIA

*A mi Madre,
a
Sadia
y
Julio*

RESUMEN/ DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

El presente estudio trata sobre la movilidad de los plaguicidas Simazina, Terbutilazina y Diurón en columnas de suelo inalteradas, tratadas anteriormente con alperujo como enmendante propuesto para evaluar el movimiento de dichos plaguicidas; y determinar la capacidad que tienen, tanto de permanecer en el perfil del suelo como de mobilizarse a las fuentes de agua subterráneas, convirtiéndose en potencial contaminante tanto de las mismas como de las fuentes superficiales. Las columnas de suelo fueron obtenidas de la finca experimental La Hampa, ubicada en Coria del Río cercana la casco urbano de Sevilla. Es el sitio donde desde hace varios años se llevan a cabo estudios de investigación propias del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS. En cuanto a los estudios de movilidad de los plaguicidas en condiciones de laboratorio, se llevaron a cabo en uno de los invernaderos del IRNAS, durante un período de 7 meses.

El trabajo refleja la recolección de columnas de suelo inalteradas, la saturación de las mismas para determinar su porosidad, el proceso de riego, obtención, medición y análisis de los lixiviados, el método de análisis de las muestras en el cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) y los procesos de isotermas de adsorción y desorción.

Los resultados muestran que el aporte de materia orgánica a través del enmendante alperujo tiene un efecto positivo para la adsorción de los herbicidas bajo análisis. Por otro lado, existe una preferencia de los herbicidas terbutilazina y diurón por los 2 suelos utilizados, siendo simazina el que menos se retiene.

Este informe incluye 67 páginas, 3 cuadros, 21 gráficas, 6 fotografías, 12 anexos y 10 fuentes bibliográficas consultadas.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	3
DEDICATORIA.....	4
RESUMEN/ DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.....	5
INDICE	6
I. INTRODUCCION	7
II. OBJETIVOS	10
GENERAL.....	10
ESPECIFICOS.....	10
III. ANTECEDENTES	11
IV. JUSTIFICACION.....	14
V. MARCO TEORICO	16
5.1 SITIO DE ESTUDIO	16
5.2 ADICION DE ENMIENDAS ORGÁNICAS.....	17
5.3 ACERCA DEL ALPERUJO Y SU USO COMO ENMENDANTE.....	18
5.4 ACERCA DE LOS PLAGUICIDAS UTILIZADOS.....	20
5.4.1 DIURON.....	20
5.4.2 SIMAZINA.....	22
5.4.3 TERBUTILAZINA.....	24
5.5 ACERCA DE LOS SUELOS UTILIZADOS PARA LA INVESTIGACIÓN.....	26
5.6 COLUMNAS DE SUELO	27
5.6.1 Columnas de suelo empaquetadas a mano	27
5.6.2 Columnas de suelo inalteradas.....	27
5.7 ESTUDIO DE LA LIXIVIACION	28
5.7.1 Lixiviación de plaguicidas	28
5.7.2 Factores que influyen en la lixiviación de plaguicidas en el suelo.....	29
5.8 ANALISIS REALIZADOS Y TECNICAS UTILIZADAS	31
5.8.1 Adsorción/ Desorción.....	31
5.8.2 Isotermas de Adsorción/Desorción.....	32
5.8.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).....	34
VI. MATERIAL Y METODOS	36
6.1 PREPARACION DEL TERRENO.....	36
6.1.1 Microparcels, -MP-.....	36
6.1.2• Aplicación del alperujo.....	36
6.1.3• Aplicación de los herbicidas	37
6.2 RECOLECCION DE COLUMNAS DE SUELO DEL CAMPO.....	38
6.3 UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL INVERNADERO.....	39
6.3.1 Preparación de las columnas en el laboratorio	39
6.4 SATURACION DE LAS MUESTRAS	40
6.5 APLICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS	41
6.6 ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION.....	42
VII. RESULTADOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS	45
7.1.- Lixiviados de las columnas inalteradas.....	45
7.1.1 Simazina	45
7.1.2 Terbutilazina.....	47
7.1.3. Diurón.....	49
7.2.- Isotermas de adsorción/ desorción	53
7.2.1. Simazina	53
7.2.2. Terbutilazina.....	57
7.2.3 Diurón.....	60
VIII. CONCLUSIONES	62
IX. RECOMENDACIONES.....	63
X. BIBLIOGRAFIA.....	64

I. INTRODUCCION

El presente estudio de investigación está enmarcado dentro del proyecto “*Uso del alperujo como enmendante de suelos para minimizar la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por el uso de plaguicidas en el olivar*”, llevada a cabo por el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, (IRNAS), bajo la responsabilidad del Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes; es un proyecto financiado por la Junta de Andalucía dentro del Programa Mejora de la Calidad de la Producción de Aceite de Oliva, del que es investigador responsable el Profesor Dr. D. Juan Cornejo.

La obtención del aceite de oliva constituye una actividad muy importante en el área mediterránea, siendo España el mayor productor de aceite de oliva del mundo, con una producción promedio de 670, 000 toneladas, es decir el 42% de la producción mundial, además, es el país que más está incrementando su producción hasta, aproximadamente, 8000.00ton/año (Fernández, 1999., citado en el sitio web www.fia.cl/temas/olivo/olivos5.htm).

Como todo cultivo en expansión requiere de grandes cantidades de controladores de plagas o plaguicidas en general. Una de las plagas que más atacan a este cultivo son las hierbas malas o malezas, cuyo principal problema es la competencia de nutrientes, lo que se traduce en la pérdida de calidad de olivos que una vez finalizado el proceso de explotación de la industria generaría grandes pérdidas, por lo que se previene y combate a tiempo con el uso de agroquímicos. Sin embargo, el uso, frecuencia, forma y tipo de agroquímicos causa inevitablemente algún (o varios) tipos de contaminación al ecosistema. Uno de los de mayor impacto es el de los sistemas acuáticos tanto superficiales como subterráneas.

A pesar de lo anterior, las prácticas productivas no tienden en general a modificar la forma y uso de los agroquímicos, por ello el uso de enmiendas se ha implementado en las últimas décadas para tratar de disminuir la contaminación producida por los agroquímicos. A este respecto han surgido numerosas investigaciones, cuyo resultado proponen el uso de diversas enmiendas como el compost de estiércol de ganado mayor y gallinaza, implementación de la lombricultura, lodos procedentes de potabilizadoras de agua, compostaje de basura orgánica urbana y agrícola y últimamente también el uso de los desechos de las industrias. Este último caso, especialmente la industria oleícola, en su proceso final genera el alperujo, el cual presenta varias ventajas como enmendante, principalmente por su valor como fertilizante mineral y orgánico en función de su composición química, por su bajo coste económico, por su localización de producción en las inmediaciones de los terrenos de aplicación, a la temporalidad de su obtención y a los inconvenientes que produce eliminarlos desde las almazaras (Ordoñez *et al.*, sin fecha).

Sin embargo las propiedades enmendantes del alperujo, no solo se deben ver desde el punto de vista fertilizante, sino y tal vez más importante, por su capacidad de retener compuestos orgánicos de síntesis como Simazina, Terbutilazina y Diurón, extensamente usados en este cultivo del olivar para el control de las malezas. La importancia de la retención de plaguicidas está estrechamente ligada a la naturaleza de los mismos, a las características del suelo donde se aplican y a las condiciones externas de laboreo, así como las condiciones climáticas que puedan influir en la permanencia o degradación de los plaguicidas. En este sentido, el alperujo como enmienda en los cultivos de olivar juegan un papel importante a la

hora de evaluar la permanencia de un determinado plaguicida, su avance por el perfil del suelo y por su potencial para contaminar las fuentes de agua subterráneas; o por el contrario de su inmovilidad en el perfil del suelo y su arrastre a las fuentes superficiales de agua.

Al respecto, se induce que la lixiviación es uno de los fenómenos más importantes que tiene que ver con el avance o el movimiento del plaguicida a través del perfil del suelo, por ello, para toda investigación en este sentido se debe tomar en cuenta a la lixiviación como agente de transporte para los plaguicidas, favorecida por la abundancia de agua de riego o lluvia y por la estructura del suelo. Por ello, estudiar este fenómeno y la influencia del enmendante es primordial para proponer las mejores experiencias a replicar en este campo y contribuir a optimizar las áreas de cultivo del olivar, sobre todo de los desechos que cada año generan en esta industria está entre los 3,500 000-4,000 000 de ton/año (Benítez Camacho et al., citado por Romero Quiles., 2001).

II. OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar la influencia de la aplicación de alperujo en la movilidad de los herbicidas Simazina, Terbutilazina y Diurón; a través del estudio de los procesos de lixiviación, adsorción- desorción y extracción, aplicados a dos tipos de suelos - cálcico y rojos -.

ESPECIFICOS

1. Estudiar la influencia del alperujo en el movimiento vertical de los herbicidas bajo análisis en suelo de tipo rojo y tipo cálcico.
2. Determinar la cantidad de plaguicida adsorbido por el suelo, analizando los lixiviados tanto de las columnas inalteradas como de las microparcelas en el campo.
3. Determinar la cantidad de plaguicida transportado por el agua a través del perfil del suelo por medio de las extracciones tanto de las columnas inalteradas como de las microparcelas.

III. ANTECEDENTES

En los últimos años se está prestando mucha atención a la influencia de las prácticas culturales en la conservación de los recursos suelo y agua. La adición de enmiendas y residuos orgánicos a los suelos es una práctica común que además de mejorar las propiedades físicas y nutricionales del suelo, suponen para los residuos, una vía ecológica de eliminación (Piccolo y Mbagwu, 1994; Crohn, 1996). Sin embargo, ésta práctica no tiene en cuenta los efectos que tienen sobre otros compuestos utilizados en la agricultura como son los plaguicidas, teniéndose en cuenta aspectos como los nutricionales, físicos, la posibilidad de lixiviación de nitratos o de contaminación por metales pesados. Existe por lo tanto una necesidad de determinar el efecto que estos métodos, diseñados para el control de la degradación física de los suelos, así como para el mantenimiento (enriquecimiento) de su fertilidad, tienen en el control de la degradación química del suelo y en la contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

En el caso de la producción del aceite de oliva, el residuo líquido conocido como alpechín se ha venido aplicando al suelo como enmendante como vías alternativa a su vertido incontrolado al medio, siendo su efecto sobre la evolución de nutrientes (Pérez y Gallardo-Lara, 1987), germinación de semillas (Pérez et al., 1986), producción y propiedades agronómicas (López et al., 1992, 1996) ampliamente estudiado. En 1997, Cox, et al, 1997., estudió la irrigación con alpechín, aplicado durante tres años al suelo de una finca experimental y su influencia en la porosidad del suelo y en la lixiviación de los herbicidas Clopiralida y Metamitrona. Según Cox, et al, 1997, y retomado por Jonge et al, 2000; existe una relación entre porosidad y adsorción/movilidad/degradación. La porosidad va a determinar la retención y liberación de plaguicida de la matriz del suelo a los poros conductores y por tanto su transporte a aguas

superficiales y subterráneas. Por otra parte, la abundancia de poros pequeños puede reducir la biodisponibilidad al proteger al plaguicida por la acción de las bacterias más pequeñas (Scow y Alexander, 1992). La adición de alpechín, alperujo u otros subproductos orgánicos de diversa procedencia (agrícola, urbana o industrial) puede ejercer a medio y largo plazo alteraciones de la textura del suelo y en consecuencia de la fertilidad física del mismo, como consecuencia, entre otros factores, del cambio de porosidad y agregación de los coloides del suelo. Debido a la importancia que tiene la prevención de la contaminación de los acuíferos, el estudio de la determinación e influencia de la porosidad y superficie de suelos es igualmente importante para llegar a propuestas para el uso de herbicidas en el olivar tomando en cuenta los cambios que se dan tras la aplicación de alperujo al suelo.

La adición de enmiendas orgánicas es una práctica cultural muy extendida en España y otros países de clima mediterráneo, donde los suelos se caracterizan en general, por su bajo contenido en materia orgánica, debido a su vez, por el predominio de los procesos de mineralización frente a los de humificación. Esta práctica, al aumentar el contenido en materia orgánica del suelo, puede dar lugar a un incremento en la adsorción de compuestos orgánicos como los plaguicidas (Cox et al, 1997; Fernández et al, 2000), ya que la materia orgánica es uno de los principales componentes del suelo en lo que respecta a la adsorción. Esto ha sido también observado por diversos estudios realizados en el Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes del IRNAS (Chiou, 1989) y por otros autores (Gou et al.,1993; Arrienzo et al.,1994; Barriuso et al.,1996; Cox et al., 1997, 1999; Sánchez -Camazano et al., 2000). Sin embargo, la adición de enmiendas o residuos orgánicos al suelo lleva consigo la incorporación, en mayor o menor cantidad dependiendo de la enmienda, de materia orgánica soluble (MOS). La MOS se ha visto

que puede movilizar los plaguicidas en el suelo a través de interacciones en solución, fenómeno llamado "transporte facilitado" (Lee et al., 1990 Businelli,1997; Celis et al.,1998). Por su parte investigadores del Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes del IRNAS han puesto de manifiesto que el efecto de la adición de enmiendas orgánicas, en particular el efecto de la MOS es altamente dependiente no solo de su naturaleza misma y del plaguicida en cuestión, sino también del suelo en el que se aplica la enmienda, ya que ésta puede adsorberse a los mismos sitios de adsorción que las moléculas de plaguicida dando lugar a *adsorción competitiva* y por tanto a una mayor biodisponibilidad de los mismos (Businelli, 1997). La existencia de éstos dos fenómenos rompe con la idea generalizada de que el incremento en MO tras la adición de enmiendas y residuos orgánicos reduce la biodisponibilidad y el riesgo de contaminación de aguas.

Un mayor conocimiento de la naturaleza del alperujo, en particular del componente soluble, y de las posibles interacciones tanto con los plaguicidas como con los componentes activos de los suelos es, por tanto, fundamental a la hora de predecir el efecto que tiene sobre compuestos como los herbicidas utilizados en el cultivo del olivar. Este tipo de interacciones en las que esta implicada la MOS afectan a la adsorción, biodisponibilidad y movilidad de herbicidas, en mayor o menor medida, dependiendo de la fracción de MOS del alperujo asociado al herbicida y de la cantidad de MOS adsorbida a los coloides del suelo. El desarrollo de técnicas que permitan obtener una estimación cuantitativa del fenómenos es por lo tanto fundamental.

IV. JUSTIFICACION

Las propuestas de posibles usos del residuo de la fabricación de aceite de oliva conocido como alperujo son, fundamentalmente, su destino como fuente de energía, el cual conlleva costes económicos por el secado previo del residuo, y su uso como enmendante debido a su alto contenido en materia orgánica. El presente trabajo de investigación expone una serie de estudios que pretenden justificar el uso de alperujo para otros fines distintos a los actuales, como es la retención de plaguicidas añadidos al suelo y evitar o retrasar su movilidad hacia aguas subterráneas o superficiales, a la vez de mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo.

El uso de herbicidas en el olivar es hoy es día un hecho que hay que tener presente por la repercusión que pueden tener debido a su movilidad en diferentes compartimentos como son el suelo y las aguas superficiales y subterráneas, algunas de las cuales son utilizadas para uso doméstico y otras para riego del propio olivar y de otros cultivos. El olivar en Andalucía se encuentra en un alto porcentaje, en zonas de ligera a media pendiente (3-20%), lo que tras episodios abundantes de lluvia, lleva consigo escorrentías que pueden transportar importantes cantidades de herbicidas, especialmente si ello ocurre en un período corto de tiempo tras la aplicación de los mismos. Por otro lado, la naturaleza de muchos de los suelos de olivar pueden dar lugar a procesos de percolación o lixiviación de los agroquímicos que afectan a las capas friáticas. La posible retención de ciertos plaguicidas por residuos aplicados al suelo como el alperujo podría minimizar estos impactos. La importancia que puede suponer este nuevo uso es difícil de evaluar, pero solo hay que pensar en el ahorro en procesos de descontaminación de aguas subterráneas y superficiales (ríos, lagos y pantanos).

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, la presente investigación incidiría en el estudio de la mejora actual del aprovechamiento de un residuo de la industria del aceite del olivar, además de mejorar la estructura del suelo, disminuyendo los procesos de erosión.

V. MARCO TEORICO

5.1 SITIO DE ESTUDIO

El sitio de estudio corresponde a una finca experimental llamada "La Hampa", ubicada en el Km. 12,4 carretera 660, Sevilla, Puebla del Río, término de Coria del Río, con una extensión de 40 hectáreas. En ella se han realizado estudios que han acumulado a la fecha cantidad de experiencias de campo.

La finca experimental La Hampa es un apoyo básico para los proyectos de investigación de los Departamentos del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS, en especial el de Sostenibilidad del Sistema Suelo- Planta- Atmósfera, Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes y el de Biología vegetal.

Foto N°1: vista de la finca experimental La Hampa.



Las características de sus suelos son especialmente interesantes para llevar a cabo estudios de investigación donde se requieran de al menos 2 tipos diferentes de suelos propios del clima mediterráneo.

En general, la utilidad de La Hampa se resume en su cercanía al IRNAS, su infraestructura, variedad de suelos y sistemas de riego, su capacidad para sostener múltiples cultivos anuales y arbóreos y la especialización de su personal.

5.2 ADICION DE ENMIENDAS ORGÁNICAS

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

La adición de enmiendas orgánicas es una práctica muy extendida en España, al igual que en otros países mediterráneos, donde los suelos se caracterizan por poseer bajo contenido en materia orgánica (MO). La utilización de enmiendas, aumenta el contenido de MO y estimula la acción microbiana, por lo que aumenta la adsorción y biodegradación de compuestos orgánicos como los plaguicidas, reduciendo la lixiviación y el posible peligro de contaminación de aguas subterráneas (Crepeau y col., 1991; Cox y col., 1997 y 1999). Sin embargo, como ya se ha mencionado, al adicionar enmiendas orgánicas se altera el contenido en MOS, lo que puede inducir a un “transporte facilitado” de los plaguicidas. También se ha mencionado, que el efecto de una adición de enmiendas, específicamente de MOS es dependiente del plaguicida, de la naturaleza de la MOS y del suelo donde se aplica. Una alteración de los componentes del suelo tras la aplicación de una enmienda orgánica (MOS), produce interacciones que pueden afectar la adsorción, la biodisponibilidad y el movimiento de un plaguicida a través del perfil del suelo. (Businelli., 1997; Celis et al., 1998 y Cox et al., 2000).

5.3 ACERCA DEL ALPERUJO Y SU USO COMO ENMENDANTE

Para comprender el término alperujo es necesario explicar el proceso de extracción por el cual pasan los frutos del olivar para la obtención del aceite y sus consecuentes desechos –orujo, alperujo y alpechín- que nos ocupan en este estudio.

Tradicionalmente, el proceso de elaboración del aceite de oliva se caracterizaba por una serie de etapas: recolección del fruto; las operaciones previas (recepción, limpieza y almacenamiento del fruto); preparación de la pasta (molienda, batido); separación de fases; almacenamiento y conservación y el envasado. Lo que realmente diferencia a los distintos sistemas de elaboración es el proceso de separación de fases. Existen dos métodos fundamentales: el de presión y el de centrifugación.

La almazara es el lugar donde se prensan las aceitunas. Antes de iniciar el prensado se pasa por una selección de los frutos, primeramente separando los que son obtenidos directamente del árbol de los recogidos del suelo, también se separan los que han sufrido golpes o han quedado afectados por plagas. Esta es la primera selección que va a repercutir directamente en la calidad del aceite obtenido.

Luego las aceitunas pasan por un proceso de limpieza donde se despojan de hojas, ramas, piedras o cualquier otro elemento procedente de la recolección. Seguidamente pasan a una limpieza más profunda, mediante un sistema de cribas que elimina el barro y cualquier impureza. Una vez limpias las aceitunas se someten al pesaje, donde se determina su cantidad y producción, dando una noción aproximada de la calidad del aceite que se obtendrá si se procede de inmediato a prensarlas, se realiza aleatoriamente

mediante un dispositivo mecánico que va recogiendo muestras del producto para someterlo a unos análisis químicos que determinarán su calidad y su riqueza aproximada en aceite

En los molinos de martillo se tritura la aceituna rompiendo los tejidos donde se aloja la materia grasa, la pasta resultante pasa a las termobatidoras; éstas suelen poseer varios cuerpos de batido comunicados entre sí, con lo que se consigue una masa homogénea con una temperatura recomendada de 25° C para obtener aceites de calidad. En algunas ocasiones, y debido a la naturaleza o variedad del fruto, es necesario la utilización de un coadyuvante, el talco, que congrega las pequeñas gotas de aceite facilitando su extracción.

(tomado del sitio web: [Torredonjimeno.net](http://torredonjimeno.net).

<http://212.73.32.210/hosting/000dd/torredonjimeno/almazara.htm>).

En función de los productos generados en la extracción del aceite de oliva, se pueden clasificar las almazaras en dos grupos:

- Almazaras de 3 fases: se caracterizan por generar el aceite y dos subproductos; el **ALPECHIN** (líquido acuoso) y el **ORUJO** (subproducto sólido constituido por restos de hueso y pulpa de aceituna). La cantidad de alpechín generado depende del sistema de extracción y oscila entre 0,5 y 1,4 litros por kg de aceituna procesada.
- Almazaras de 2 fases: se distinguen de las anteriores por no generar alpechín ya que éste queda embebido en el orujo, llamándose entonces a ese producto **ALPERUJO**. Este sistema no se desarrolló hasta inicios de los años noventa. (Sierra L, et al., 2000).

Para obtener el alperujo utilizado en el presente estudio, se caracterizaron diversos residuos provenientes de varias almazaras, se analizaron por diversas técnicas para escoger el más adecuado. Los

resultados que arrojaron los análisis de alperujo se presentan a continuación.

Tabla Nº.1: Resultados del análisis de varios alperujos. Primera Memoria, proyecto CAO-01-010.

Parámetro	A húmedo	A seco (sin extraer)	A seco (extraído)	unidades
pH (1/5)	5.09	9.40	5.88	
COT	50.90	50.10	50.40	%
C/N	58.00	56.00	52.00	
CHS	93.70	47.80	56.10	mg kg ⁻¹
EHT	15.20	14.40	12.70	%
AH	3.91	5.07	2.20	%

MO: Materia orgánica; CHS: carbono hidrosoluble; EHT: extracto húmico total; AH: ácido húmico.

La columna sombreada del cuadro anterior muestra los resultados del análisis para el alperujo utilizado en el presente estudio.

5.4 ACERCA DE LOS PLAGUICIDAS UTILIZADOS

Los tres plaguicidas utilizados en el estudio son herbicidas escogidos por ser propios del cultivo del olivar. La descripción química –física y usos prácticos se describen a continuación:

5.4.1 DIURON

Descripción: Herbicida derivado de la Urea.

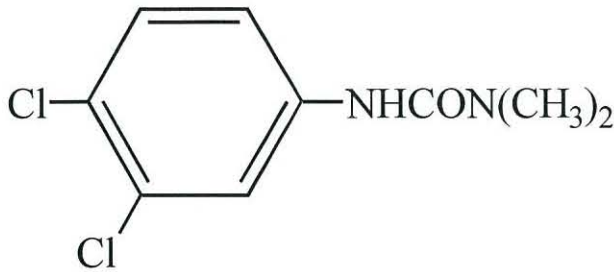
Nomenclatura:

N. Común: Diurón

N. IUPAC: 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea.

N. Químico Corto: N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea.

Estructura Química



Propiedades Químico-Físicas:

Fórmula molecular: C₉H₁₀Cl₂N₂O.

Peso Molecular: 233.1g/ml

Forma: es un Cristal incoloro

Solubilidad en agua: 36.4mg/l a 25°C, escasamente soluble en hidrocarburos.

Estabilidad: estable a temperatura normal, pero hidroliza a altas temperaturas. Es hidrolizada tanto por ácidos como por alcalinos.

Punto de fusión: de 158-159°C.

Presión de Vapor: 1.1x10⁻³ mPa a 25°C.

Densidad: 1.48 g/l.

Comercialización

Historia: Es un herbicida descrito por H.C Bucha & C. W. Todd, 1951. Fue introducido por E.I du Pont de Nemours Co.

Manufactura: Ancom; Aventis; Bayer; Cedar; Crystal; Defensa; Drexel; EMV; Griffing; Hodogaya; Makhteshim-Agan; Nufarm Ltd; Sanachem; United Phosphorus.

Aplicación

Bioquímica: Es un inhibidor de la fotosíntesis al nivel del transporte electrónico.

Modo de acción: Es un herbicida sistémico, absorbido principalmente por las raíces, actúa por traslocación acropétala del xilema.

Usos: Total control de malezas y musgos en toda el área del cultivo, usando de 10-30kg/ha. Realiza un control selectivo de la germinación de las hierbas eliminándola de los siguientes cultivos: espárragos, árboles frutales, cítricos, viñedos, olivar, piña, banano, caña de azúcar, algodón, pimienta, alfalfa, leguminosas forrajeras, cereales, maíz, sorgo y cultivos perennes.

Fitotoxicidad: los residuos fitotóxicos desaparecen considerablemente al cabo de una estación.

Tipos comerciales de formulación:

Direx:	Griffin
Karmex:	Griffin
Cekuron:	Cequisa
Diurex:	Makhteshim-Agan
Dinex:	Crystal, Cedar
Inquirón:	Inquiport
Sadiuron:	EMV
Sanuron:	Sanachem
Sedurón:	Aventis
Unidrom:	Unicrop.

5.4.2 SIMAZINA

Tipo: Herbicida derivado de los compuestos heterocíclicos, del grupo de las triazinas.

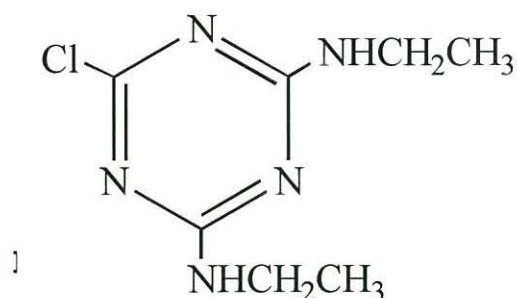
Nomenclatura:

N. común: Simazina

N. IUPAC: 6-cloro-N²,N⁴-dietil-1,3,5- triazina-2,4-diamina.

N. Químico corto: 6-cloro N,N'-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

Estructura Química:



Forma molecular: C₇H₁₂CLN₅

Forma: Polvo incoloro

Peso Molecular: 201.7g/ml

Punto de Fusión: 225-227°C

Presión de Vapor: 2.94x10⁻³mPa a 25°C.

Densidad: 1.33g/l a 22°C

Solubilidad en agua: 6.2mg/l a pH7 y 20°C.

Estabilidad: estabilidad relativa a pH neutro. Estabilidad media a pH débilmente ácido y débilmente básico. Hidroliza rápidamente por ácidos y bases fuertemente concentrados.

Comercialización:

Historia: herbicida reportado por A. Gast et al., 1956. Introducido por J.R Geigy S.A (ahora Protección de Cultivos Novartis A.G).

Manufactura: Drexel; Makhteshim-Agan; Novartis; Oxon; Rallis; Sanachem.

Aplicación:

Bioquímica: Es un inhibidor de la fotosíntesis al nivel del transporte electrónico. El maíz es tolerante a las triazinas y se le atribuye a una conjugación con glutamato.

Modo de acción: Herbicida sistémico selectivo, absorbido principalmente por las raíces, pero también por el follaje, con traslocación acropétala del xilema, acumulándose en los meristemas apicales.

Usos: controla la mayor parte de la germinación de las hierbas anuales y elimina ampliamente las malas hierbas de pomelo, frutas de hueso, arbustos y frutas de caña, cítricos, viñedos, fresas, nueces, olivar, piña, campos de judías, judías francesas, guisantes, maíz, maíz dulce, espárragos, alfalfa, lúpulos, aceite de corza (semilla),

caña de azúcar, cacao, café, palma de aceite, té, caucho, césped y plantas ornamentales. Aplicados a razón de 1.5kg/ha.

Fitotoxicidad: fitotóxico para un número de cultivos, incluyendo tabaco, tomate, cucurbitaceas, arroz, soya, lechuga, trébol, avena y varios vegetales como: espinacas, cebolla, zanahoria, crucíferas, etc.

Tipos comerciales de formulación:

Gesatop:	Novartis
Princep:	Caliber, Novartis
Princep:	(USA), Novartis
Amizina:	Sipcam
Luserb:	Caffaro
Sanasim:	Sanachem
Simanex:	Makhteshim-Agan
Simatylone:	LA (Agriphar)
Tafazine:	Rallis

5.4.3 TERBUTILAZINA

Tipo: Herbicida derivado de los compuestos heterocíclicos, del grupo de las triazinas.

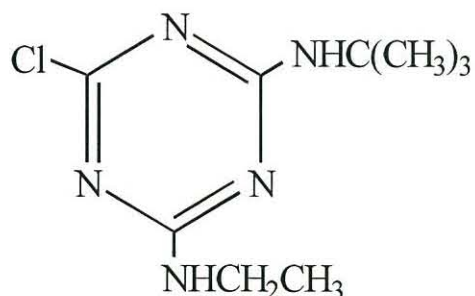
Nomenclatura:

N. común: Terbutilazina

N. IUPAC: N²-terbutil-6-cloro -N⁴-etil-1,3,5- triazina-2,4-diamina.

N. Químico corto: 6-cloro -N¹-(1,1-dimetil)-N-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

Estructura Química:



Propiedades Químico- Físicas:

Fórmula Molecular: C₉H₁₆CLN₅

Forma: Polvo incoloro

Peso Molecular: 229.7 g/ml

Punto de fusión: 177-179°C

Presión de Vapor: 0.15 mPa a 25°C.

S.g/Densidad: 1.88 a 20°C

Solubilidad en agua: 8.5mg/l a pH7 y 20°C.

Estabilidad: estable a pH neutro. Estabilidad media a pH débilmente ácido y débilmente básico. Hidroliza a pH medio (ácido y alcalino).

Comercialización:

Historia: herbicida descrito por A. Gast y Frankhauser, 1966. Introducido por J.R Geigy S.A (ahora Protección de Cultivos Novartis A.G).

Manufactura: Makhteshim-Agan; Novartis; Rallis; Sanachem.

Aplicación:

Bioquímica: Es un inhibidor de la fotosíntesis al nivel del transporte electrónico. El maíz es tolerante a las triazinas y se le atribuye a una conjugación con glutamato.

Modo de acción: Herbicida sistémico selectivo, absorbido principalmente por las raíces.

Usos: herbicida de amplio espectro en el control pre y post emergencia de la maleza del maíz, el sorgo, arboles frutales, cítricos, viñedos, olivar, judías, guisantes, caña de azúcar, cacao, café, palma de aceite, caucho, papas, y arboles forestales y plantas medicinales.

Fitotoxicidad: fitotóxico en algunas plantas anuales y plantas acuáticas.

Tipos comerciales de formulación:

Folar: Novartis

Gardoprim: Novartis

Click: Sipcam

Tyllanex: Makhteshim-Agan SIMAZINA

5.5 ACERCA DE LOS SUELOS UTILIZADOS PARA LA INVESTIGACIÓN

En la finca experimental ya estaban clasificados los suelos por estudios anteriores, a partir de esta información y previa clasificación se determinó que existen dos tipos de suelos muy próximos entre sí, los tipo cálcico y los tipo rojo, ambos se describen a continuación en base a su contenido en materia orgánica, minerales y estructura.

Los suelos seleccionados para el presente estudio, pertenecen al tipo Xerochrept y Calcixerept. Las características se representan en la siguiente tabla.

Tabla Nº 2: Análisis de los suelos de la finca La Hampa, tomadas del horizonte superficial de 0-30cm. Primera memoria Proyecto COA-01-010.

Variable	Suelo CAO-1 Tipo Xerochrept	Suelo CAO-2 Tipo Xerochrept	Suelo CAO-3 Tipo Calcixerept	Suelo CAO-4 Aquic Haploxerept
Ind.estruct	Subangular	Subangular	Subangular	Migajosa
% Arcilla	30.04	27.80	18.80	30.70
% Limo	31.51	26.57	8.80	16.80
% Arena	38.45	45.63	72.40	52.50
% MO	1.16	0.77	0.64	1.27
Densidad	1.54	1.49	1.40	1.42

En el cuadro anterior se muestran sombreados los análisis correspondientes a los 2 tipos de suelo utilizado en el presente estudio. El primero de izquierda a derecha corresponden al suelo tipo cálcico y el siguiente al suelo tipo rojo.

5.6 COLUMNAS DE SUELO

En la actualidad es el método más utilizado para evaluar la movilidad de los plaguicidas en el suelo en condiciones de laboratorio. Consiste en determinar el movimiento vertical del plaguicida en columnas de suelo tras la aplicación del plaguicida en la superficie de la columna. Con esta técnica se puede estudiar la movilidad relativa de distintos plaguicidas en un mismo tipo de suelo, la movilidad de un mismo plaguicida en distintos tipos de suelos, la influencia distintas prácticas culturales de laboreo, la influencia de flujo saturado-flujo insaturado en la movilidad y muchos más. (Weber y Col., 1980). Básicamente existen dos tipos de columnas: las empaquetadas a mano y las de columnas de suelo sin alterar:

5.6.1 Columnas de suelo empaquetadas a mano

Suelen utilizarse anillos de PVC de diámetro variable (5-10cm) que se pegan con silicona formando una columna de la longitud deseada que se rellena con el suelo, generalmente molido y homogenizado. Tienen como ventaja la reproductividad de los resultados y con ellas se suele estudiar la influencia de las propiedades físico- químicas de los suelos en la movilidad del plaguicida y, también comparar la movilidad de los distintos plaguicidas en las mismas condiciones (Weber y Miller, 1989).

5.6.2 Columnas de suelo inalteradas

Suelen usarse columnas de acero o de PVC de diámetro variable que poseen la parte inferior cortante para facilitar su introducción en el suelo. Este experimento tiene la ventaja de que se mantiene la estructura original del suelo y, por tanto el flujo es más realista. 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).

Foto Nº 2: Columna inalteradas utilizada en el estudio.



5.7 ESTUDIO DE LA LIXIVIACION

El estudio de la movilidad de los plaguicidas se puede realizar mediante experimentos de laboratorio o de campo. Los estudios de campo reflejan situaciones reales, pero a parte de su mayor complejidad, los principales inconvenientes son la recolección de los lixiviados, la posible dilución de éstos por

aguas circundantes a la zona de estudio, el movimiento del agua fuera de los puntos de muestreo y la profundidad a la que se realizan los mismos (Leake, 1991). Los estudios de laboratorio pueden no ser totalmente representativos de condiciones reales, pero en ellos se controlan perfectamente todos los factores que influyen en el experimento y, por tanto, son muy convenientes a la hora de evaluar los efectos de parámetros individuales.

5.7.1 Lixiviación de plaguicidas

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

posibilidad de contaminación de un acuífero, depende fundamentalmente del balance entre la velocidad de transporte vertical del plaguicida y de su degradación a través del suelo, así entre mayor sea la degradación del plaguicida con respecto a la percolación, menor será el riesgo de contaminación de los acuíferos subterráneos (Bowman, 1989).

5.7.2 Factores que influyen en la lixiviación de plaguicidas en el suelo

5.7.2.1 Adsorción por los coloides del suelo

La adsorción del plaguicida por los coloides del suelo es el principal proceso que retarda su movimiento a través del perfil del suelo, ya que si los plaguicidas se encuentran adsorbidos no pueden ser arrastrados en disolución por las aguas de lluvia o de riego (Rao et al., 1985). De la misma manera si el plaguicida tiene una gran solubilidad en agua, la lixiviación será mayor (Cohen et al., 1984). Por lo tanto se puede afirmar que la movilidad del plaguicida, en general, es proporcional a su solubilidad, e inversamente proporcional a la adsorción (Ekler et al., 1986). En los horizontes más superficiales a la materia orgánica del suelo suele ser el factor determinante de la adsorción de plaguicidas, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación, mientras que, a medida que va aumentando la profundidad, son los minerales de la arcilla y los óxidos metálicos los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Beck y Col., 1993).

5.7.2.2 Estructura del suelo

La estructura del suelo consiste en una matriz de diversas características en las que se incluyen los conductos animales, canales de raíces, roturas y fisuras formadas por efecto del agua, por contracción y expansión del suelo, congelamiento y deshielo, y

conductos formados por los movimientos –erosión– del agua. En 1988, Nicholls demostró que estas características estructurales denominadas poros (microporos, mesoporos y macroporos), ejercían una gran influencia en el flujo del agua y en el lavado de nutrientes en el suelo. A través de estos conductos el agua se mueve a distinta velocidad, dependiendo del tamaño del poro, interaccionando con las partículas del suelo de forma débil y pudiendo alcanzar horizontes superficiales, ya que el subsuelo es demasiado denso para soportar tal estructura. En los suelos arenosos los plaguicidas no se mueven por estas rutas ya que la estructura es muy débil. El movimiento se debe a la alta porosidad y permeabilidad. Si además el contenido en materia orgánica es bajo, el riesgo de contaminación es alto.

5.7.2.3 Características físico- químicas del plaguicida

Las principales características del plaguicida que van a influir en la lixiviación a través del perfil del suelo son: su ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y la naturaleza lipofílica (Weber et al., 1980, citado por Fernández, M. C., 2001). Los herbicidas con propiedades básicas tales como los herbicidas derivados de las triazinas, como la simazina y terbutilazina, presentan una movilidad de baja a moderada, dependiente del pH del suelo: teniendo en cuenta que existe una relación inversa entre pH y la adsorción, de manera que la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que en condiciones ácidas.

5.7.2.4 Intensidad y frecuencia del agua de lluvia o riego

La intensidad y frecuencia del agua aplicada, ya sea de forma natural o riego, es un factor de gran importancia en lo que se refiere a persistencia y lixiviación de plaguicidas en el suelo.

Durante el invierno la lixiviación se ve favorecida por la cantidad y frecuencia de precipitación. Al contrario, en el verano la lixiviación se

limita ya que la evapotranspiración superior a la precipitación. Por lo anterior, es lógico suponer que tanto la movilidad como el subsecuente riesgo de contaminación de las fuentes de agua del subsuelo se ve más favorecido en los períodos de estación lluviosa que en los períodos secos, ya que en ésta última, además se puede producir la degradación biológica a causa de las altas temperaturas que acompañan las estaciones secas del verano.

(tomado de Nichols, 1988).

5.8 ANALISIS REALIZADOS Y TECNICAS UTILIZADAS

5.8.1 Adsorción/ Desorción

El proceso de adsorción es el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de ésta última (Osgerby., 1970). El material adsorbido a la fase sólida se denomina adsorbato, y puede ser tanto una especie iónica como una molécula neutra, a la fase sólida se conoce como adsorbente. Este proceso se puede llevar a cabo tanto en los macroporos como en los microporos del suelo (Calvet., 1989). Los procesos de adsorción ocurren frecuentemente entre la fase sólida y la solución del suelo, esto es debido a que los coloides del suelo están rodeados una fina película de agua, y solo en condiciones extremas de aridez se produciría la adsorción sólido-gas (Pignatello, 1989). El fenómeno de adsorción de plaguicidas en el suelo viene dado por la atracción molecular entre los plaguicidas y los componentes minerales y orgánicos del suelo (Calvet, 1989), de este modo, el concepto adsorbente- adsorbato puede ser aplicado a los plaguicidas, que actuarán como adsorbatos, y los componentes del suelo como adsorbentes.

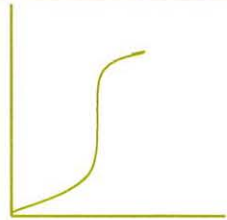
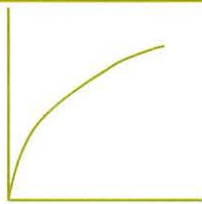

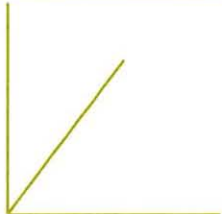
El proceso por el cual las moléculas adsorbidas vuelven a la solución del suelo o a su fase gaseosa se denomina desorción, que puede ser total siendo así una adsorción reversible (Wauchope y Millers., 1985) o parcial siendo una desorción más o menos irreversible (Koskinen y Cheng., 1993; Cox y col., 1994).

Los procesos de adsorción- desorción son de gran importancia desde el punto de vista del destino final del plaguicida en el medio ambiente, de su efectividad biológica y de la persistencia en el suelo, ya que determinan en gran medida la cantidad de plaguicida disponible para procesos de transporte como la lixiviación, escorrentía y volatilización, así también como los procesos de degradación (Osgerby, 1970; Bailey y White, 1970; Calvet, 1989).

5.8.2 Isotermas de Adsorción/Desorción

El estudio de la adsorción se realiza mediante las isotermas de adsorción, que se construyen representando la cantidad adsorbida (C_s) por el suelo frente a la concentración de plaguicidas en la solución de equilibrio (C_e), para lo cual se hace interaccionar una determinada cantidad de suelo con un volumen determinado de disolución de un plaguicida a distintas concentraciones, hasta que la concentración de la fase líquida se mantenga constante o en equilibrio. Según Calvet., 1989, la forma de la isoterma es una característica importante ya que proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción. Anteriormente en 1960, Giles y col., definieron que existen 4 tipos de curvas, las cuales se describen a continuación:

Gráfico N°1: Tipos de isotermas de adsorción, según Giles y col., 1960.

ISOTERMA	DESCRIPCION	FORMA
Tipo S	indican una interacción específica entre soluto y adsorbente. La adsorción aumenta inicialmente a medida que aumenta la concentración de soluto, lo que sugiere que las moléculas adsorbidas favorecen la adsorción del resto de moléculas de soluto	
Tipo L:	indican una fuerte atracción entre las moléculas de soluto y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. A medida que aumenta la adsorción la disponibilidad de sitios de adsorción disminuye.	
tipo H:	es un caso especial de las isotermas tipo L y se observan cuando existe una alta afinidad entre la superficie adsorbente y el soluto.	
Tipo C:	representa una constante partición del soluto entre la solución y el adsorbente. La adsorción es siempre proporcional a la concentración de la solución, lo que indica que a medida que el soluto se adsorbe van apareciendo menos sitios de adsorción.	

Las isotermas de adsorción se suelen ajustar a la ecuación empírica de Freundlich ya que responde bastante bien a los resultados experimentales, además no impone cualquier tipo de límites en la adsorción. Es una ecuación de tipo logarítmico que relaciona la cantidad de plaguicida adsorbido con la cantidad en solución en condiciones de equilibrio:

$$C_s = K_f \times C_e^{n_f}$$

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

Donde:

C_s= cantidad de plaguicida adsorbido

C_e= concentración de plaguicida en equilibrio

K_f y **n_f**= constantes

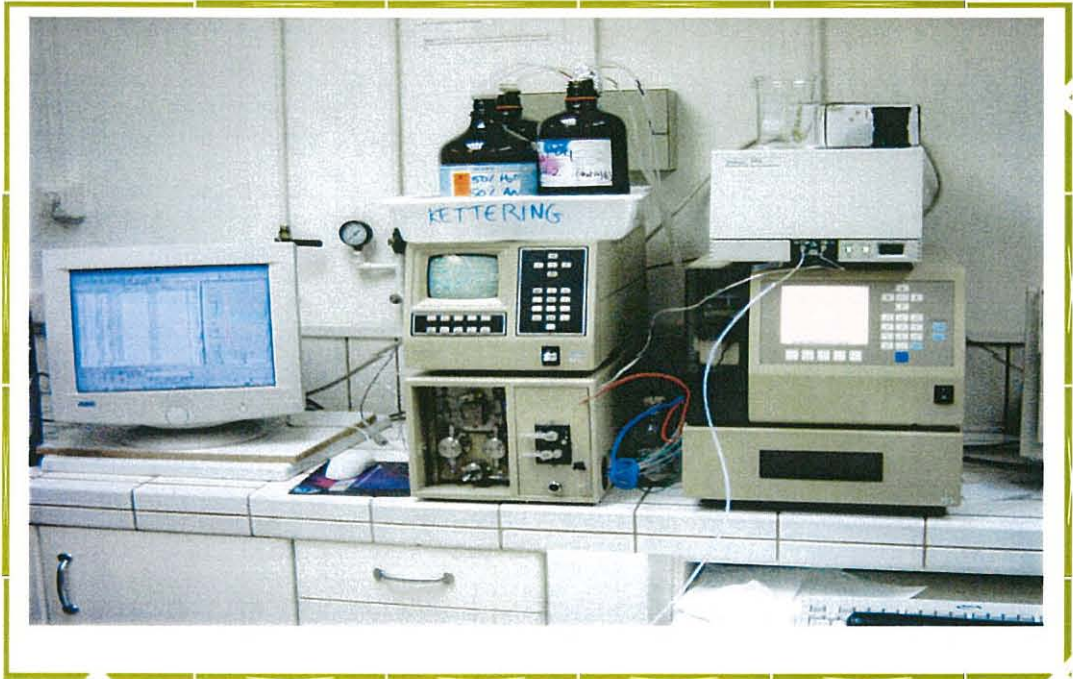
K_f corresponde a la cantidad de plaguicida adsorbido cuando la concentración del plaguicida en equilibrio es la unidad, en términos generales es una medida de capacidad de adsorción.

n_f es la pendiente de la recta, que se obtiene cuando se aplica los logaritmos a la ecuación presentada para obtener la forma lineal de la ecuación y es una medida de la intensidad de adsorción, en términos generales indica la fuerza de adsorción del plaguicida al suelo.

5.8.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Tanto los análisis de herbicidas en lixiviados como los de extracción de suelos se llevaron a cabo en un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) de fase reversa. El cromatógrafo utilizado es de la marca WATERS, compuesto de un controlador del sistema (Waters 600E system controller), de un detector de radiaciones ultravioleta (Waters 996 Photodiode Array Detector) y de un inyector automático (Waters 717 Autosampler). Todo ello está controlado a través de un PC, gracias al programa Milenium 32.

Foto Nº: 3. Vista del Cromatógrafo líquido de alta resolución, HPLC.



Las condiciones en las que se realizaron los análisis de lixiviados y de extracción son los siguientes:

Columna: Nova pack de 150mm de longitud x 3.9mm de diámetro interno.

Fase estacionaria: C18

Fase móvil: 30% acetonitrilo y 70% agua

Flujo: 1ml/minuto

Volumen de inyección: 25µl.

Límite de detección: 0.1µM.

VI. MATERIAL Y METODOS

6.1 PREPARACION DEL TERRENO

6.1.1 Microparcels, -MP-.

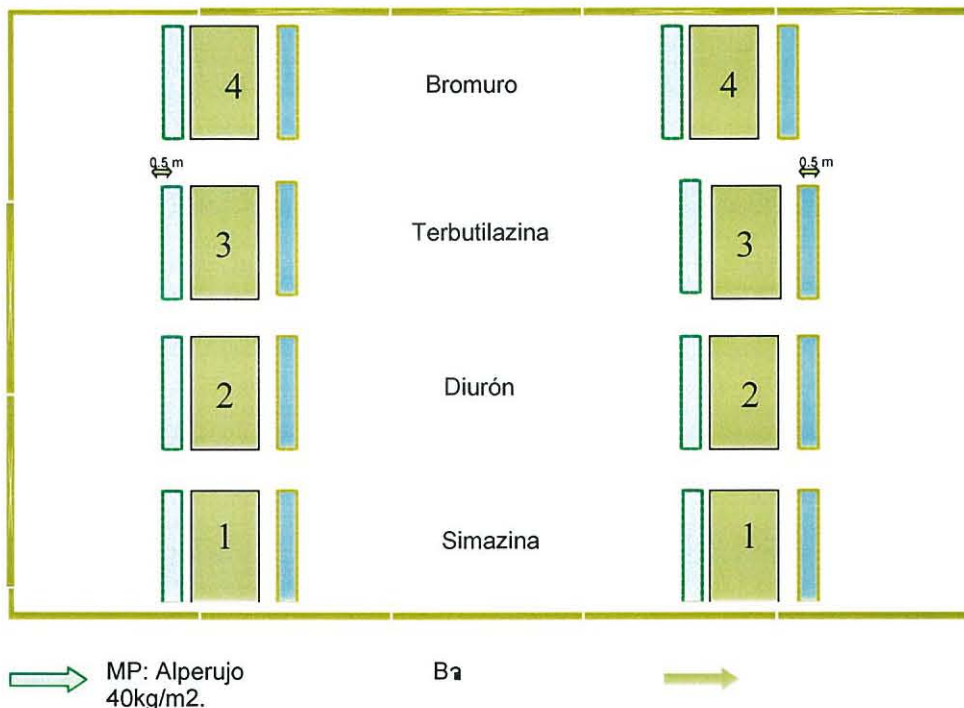
Las microparcels fueron delimitadas desde septiembre de 2002. Para efectos de este estudio se utilizaron dos tipos de suelos: cálcico y rojo. Se delimitaron 4 microparcels de uno y otro tipo para un total de 8MP, cada una con un área de 8m²(1m ancho/8m largo). A tres MP de un tipo de suelo se les aplicó un tipo de herbicida, a la cuarta se le aplicó bromuro con la finalidad de obtener una muestra patrón con la cual comprar los datos. De igual manera se procedió con las 4 MP del otro tipo de suelo.

6.1.2• Aplicación del alperujo

La dosis de alperujo aplicada a cada MP fue de 40 kg, el cual se aplicó en base a la cantidad de ese enmendante que utilizan los productores de olivar por metro cuadrado. Fue aplicado con una mula mecánica.

Se delimitó a la izquierda de las MP una banda con una anchura de 0.5m y 8m de largo, a las cuales se les aplicó alperujo en dosis de 20 kg. Además, se delimitó otra banda en el lado derecho de las microparcels a las cuales no se les aplicó alperujo, con el objetivo de obtener muestras testigo.

Esquema N°1: Disposición de las microparcelas en el campo de donde se extrajeron las columnas de suelo inalteradas.



6.1.3• Aplicación de los herbicidas

Las MP se trataron con los diferentes plaguicidas bajo análisis de la siguiente manera:

- MP 1** de cada tipo de suelo con el herbicida Simazina,
- MP 2** de cada tipo de suelo con el herbicida Diurón y
- MP 3** de cada tipo de suelo con el herbicida Terbutilazina.
- MP 4** se dejaron sin aplicación de herbicidas (testigos).

La dosis en que fueron aplicados los herbicidas fue igualmente en base a la cantidad aplicada por los agricultores, en este caso de 3kg/ha. Para las MP 1 y 3 se utilizaron productos comerciales al 50% (simazina y terbutilazina), por tanto se aplicaron 4.8g de producto comercial (pc) a las MP correspondientes. Para las MP2 se utilizó el producto comercial diurón al 80%, por tanto a las MP2 se aplicaron 4.6g de p.c.

- 4.8g de p.c de simazina a las MP1 (suelos rojo y cálcico)
- 4.8g de p.c de terbutilazina a las MP3 (suelos rojo y cálcico)
- 4.6g de p.c de Diurón a las MP2 (suelos rojo y cálcico).

6.2 RECOLECCION DE COLUMNAS DE SUELO DEL CAMPO.

La toma de muestras o columnas de suelos se realizó el 10 de enero de 2003. Se trata de columnas inalteradas, tomadas de la banda izquierda de las MP. En general se tomaron 12 columnas de la banda izquierda (con plaguicidas + alperujo y bromuro+ alperujo); y 4 de las bandas derecha de las Mp que son las muestras testigo (herbicidas sin alperujo); esto hace 16 columnas; por dos que corresponde a los 2 tipos de suelo, hacen un total de 32 columnas.

Para la recolección de las muestras se utilizaron columnas cilíndricas o tubos de PVC, con dimensiones de 20cm de diámetro, (radio de 10cm) y altura de 24cm, es decir con un área de 314.15cm².

Foto N°5: Foto de las columnas inalteradas puestas en el invernadero



Estos tubos fueron introducidos en el terreno para posteriormente extraerlos ya rellenos de suelo. Para facilitar la introducción del tubo en el suelo y los tubos presentaban en el borde a introducir una forma biselada. En la parte inferior se colocó lana de vidrio (lavada y químicamente pura); y una malla de plástico con una luz de 2mm

para evitar la pérdida de suelo y el arrastre de partículas en los lixiviados.

6.3 UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL INVERNADERO

6.3.1 Preparación de las columnas en el laboratorio

Después del traslado del campo, las columnas de suelo fueron depositadas en maceteros plásticos de 21cm de diámetro y 22cm de alto, a las cuales se les realizó un agujero de 1cm de diámetro, para la salida y recolección de los lixiviados.

Para la práctica diaria de los experimentos, las columnas fueron ubicadas en un invernadero situado en el patio del IRNAS. Éste tiene 1.95m de ancho, 2.24m de alto y 3.65m de largo. Se trata de una estructura formada por recuadros de vidrio y renglones de metal.

Foto N°6: Plano frontal del invernadero

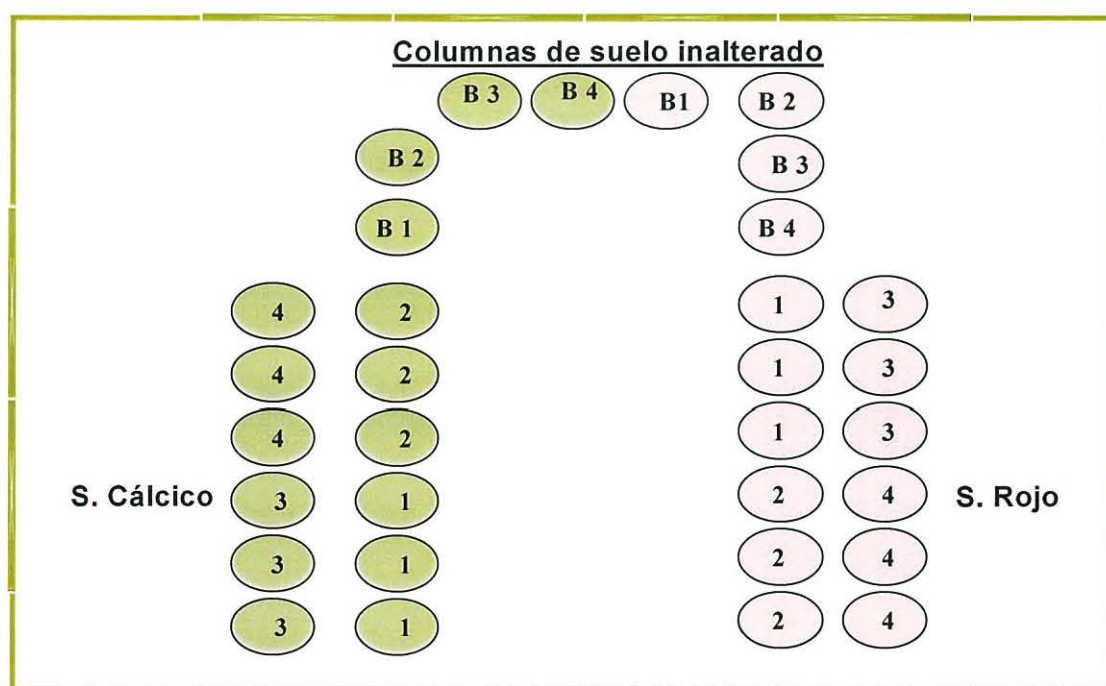


Para la ubicación de las columnas se utilizaron mesas de metal de 264cm de largo, 69cm de ancho y 89cm de alto. Sobre éstas se colocaron ladrillos de cerámica de 22cm de largo, 10cm de ancho y 7cm de alto. A su vez, sobre los ladrillos se colocaron 11 reglas de madera de 82cm de largo, 22cm de ancho y 2cm de alto, a las cuales

se les realizó un agujeros de 9 cm de diámetro, de manera que cada agujero de las macetas correspondiera con éste, recogiendo así los lixiviados. La distancia de la superficie de la mesa al agujero de la madera fue de 13.5cm.

La forma de ubicación en que quedaron las columnas fue la siguiente:

Esquema Nº 2: Ubicación de las columnas de suelo en el invernadero.



6.4 SATURACION DE LAS MUESTRAS

El estudio de la movilidad de los plaguicidas se realizó bajo condiciones de saturación- insaturación. Las columnas de suelo antes de ser sometidas a la aplicación de los diferentes plaguicidas a utilizar fueron saturadas con agua destilada, con el objetivo de saturar los poros del suelo y una vez llenos de agua lo que se aplique se pueda recoger. Para ello se ubicó en el invernadero una garrafa de 5 galones de capacidad. Las columnas se saturaron con 1450 mL de agua en aplicaciones sucesivas de 150 mL y se dejaron escurrir hasta

el día siguiente. El lixiviado se recogió y se midió en una probeta. Para el cálculo del volumen de poros se halló la diferencia entre el agua aplicada hasta saturación y el volumen lixiviado de cada columna.

Para la recolección de los lixiviados debajo de cada agujero de la tabla donde estaban puestas las columnas, se ubicó permanentemente vasos de precipitados de 600ml de capacidad. Para facilitar la caída de los lixiviados hubo que inclinar un poco cada columna antes de la medición. Las mediciones fueron realizadas con una probeta de 250ml.

Los lixiviados recolectados diariamente fueron depositados en botes de polipropileno de 150ml de capacidad con tapadera. Una vez recogidos y medidos los lixiviados, los botes se ubicaban en la cámara fría, que se encuentra en las instalaciones del IRNAS, donde la temperatura se mantiene permanentemente entre 4-5°C. En ésta permanecían hasta que eran requeridos para su análisis en el HPLC.

6.5 APLICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

La dosis de plaguicida como ya fue mencionado es de 3kg por hectárea.. Con base en esto, el cálculo para cada columna fue la siguiente:

Dosis 3kg/ha

$$3000g \rightarrow 10^8 \text{cm}^2$$

$$X \rightarrow 314,15 \text{cm}^2$$

$$X = 0,009424g \rightarrow \mathbf{9,42mg}$$
 de cada herbicida

Para la correcta distribución de los plaguicidas sobre las columnas se utilizaron disoluciones 1mM en metanol.

6.6 ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

Para analizar los lixiviados obtenidos de las columnas de suelo inalteradas se sometieron las muestras al cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC).

El procedimiento consistió en pesar 5g de suelo tipo rojo y cálcico por duplicado, se hicieron reaccionar con 10 ml de disoluciones de los herbicidas a diferentes concentraciones:

- Para Simazina 0.5 μM , 1 μM , 2 μM , 5 μM , 10 μM y 20 μM .
- Para Terbutilazina 1 μM , 2 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM y 30 μM .
- Para Diurón 1 μM , 2 μM , 4 μM , 10 μM , 20 μM y 40 μM .

Junto a estas muestras se utiliza también un testigo en el que se pesa la misma cantidad de suelo y se hace interaccionar con 10 mL de una disolución de Cl_2Ca 0.01M en tubos de centrifuga de polipropileno de 50ml de capacidad. Todos los tubos se agitaron por 24 horas que es el tiempo determinado para alcanzar el equilibrio en la adsorción. Una vez pasado este tiempo se centrifugaron durante 10 minutos a 15000 rpm en una centrifuga. La centrifuga utilizada es de la marca Beckman Coulter (Avanti™ J-25 Centrifuge). Los sobrenadantes se filtraron con filtros de nylon para el caso de la Simazina y de vidrio para el diurón y la terbutilazina. Posteriormente se analizaron mediante HPLC bajo las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose la concentración de equilibrio (C_e) y se calculó la cantidad de plaguicida adsorbido en cada muestra de suelo (C_s), a través de la siguiente fórmula:

$$Cs = \frac{(Ci - Ce)}{P} \times V$$

Donde:

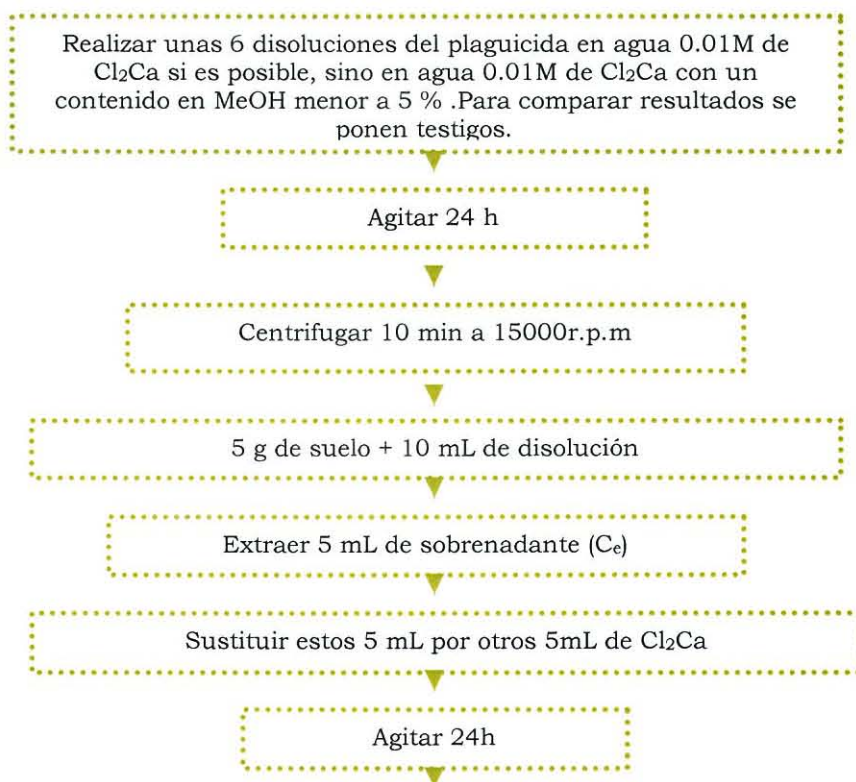
P: peso de la muestra de suelo (5g)

V: volumen de disolución de plaguicida aplicado (10ml).

Representando gráficamente las C_e (μM) para las distintas C_i frente a las cantidades adsorbidas C_s ($\mu\text{mol/kg}$) se obtuvieron las isothermas de adsorción.

Los estudios de desorción se realizaron por medio de desorciones sucesivas después de la adsorción para dos puntos de las isothermas correspondientes a las concentraciones iniciales medias, según el tipo de plaguicida. Después de agitar por 24 horas y centrifugar las suspensiones, 5ml de sobrenadante se retiraron de los tubos de centrífuga para su posterior análisis reemplazándose por 5ml de CaCl_2 0.01M. las muestras fueron resuspendidas, agitadas durante 24 horas más y centrifugadas, determinándose posteriormente la C_e en el sobrenadante. Este procedimiento se realizó 3 veces para cada muestra de suelo. Representando gráficamente las C_e (μM) frente a las cantidades adsorbidas en la desorción C_{sd} ($\mu\text{mol/kg}$) se obtuvieron las isothermas de desorción.

En general, para obtener las isothermas en el experimento el procedimiento fue el siguiente:

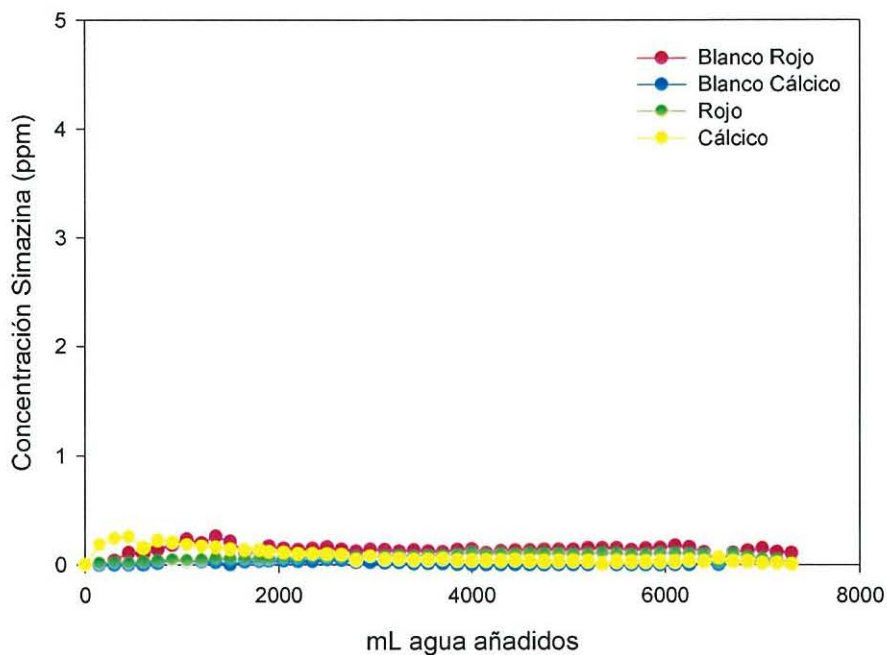


VII. RESULTADOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

7.1.- Lixiviados de las columnas inalteradas.

7.1.1 Simazina

Gráfica N° 2: Lixiviados de Simazina

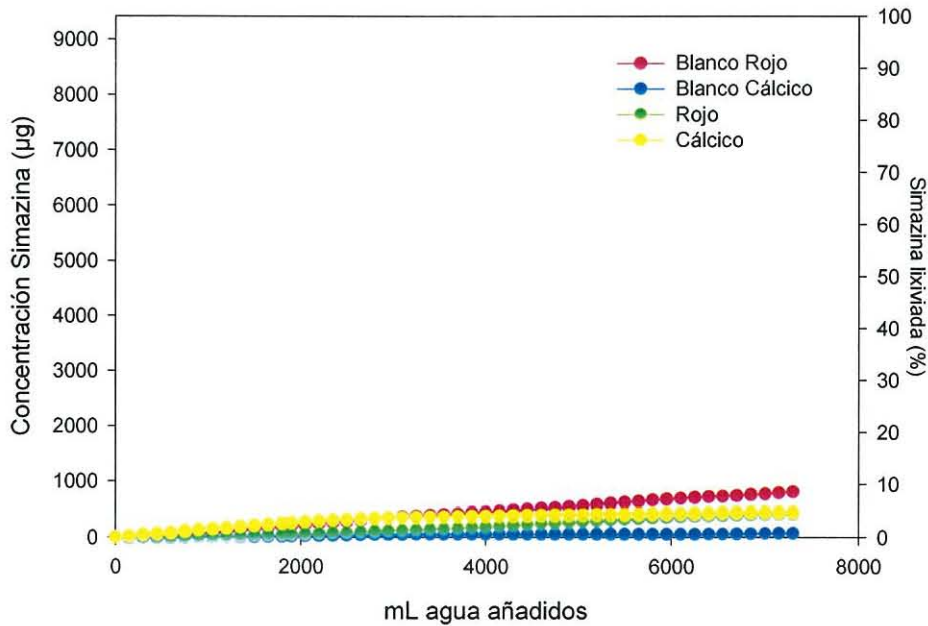


La gráfica anterior indica que el herbicida simazina en el suelo cálcico presenta mayor índice de lixiviación, por encima de su blanco y más aún que el del suelo rojo. Por otro lado, la influencia del alperujo como es de esperar, es más significativo para el suelo rojo (0.83%) que para su blanco (8.75%) debido al aumento de materia orgánica aportado por el enmendante.

Para el mismo caso, el suelo tipo cálcico no presenta diferencia significativa entre el blanco y el suelo enmendado (4.50%; 4.76%), puede deberse a que el aporte de alperujo entra en competencia con

el herbicida por los sitios de adsorción. Por otro lado, es probable que el plaguicida se ha quedado fuertemente adsorbido al suelo, lo cual se comprobará en la fase de isotermas de adsorción.

Gráfica N° 3: Tabla acumulada lixiviados de Simazina



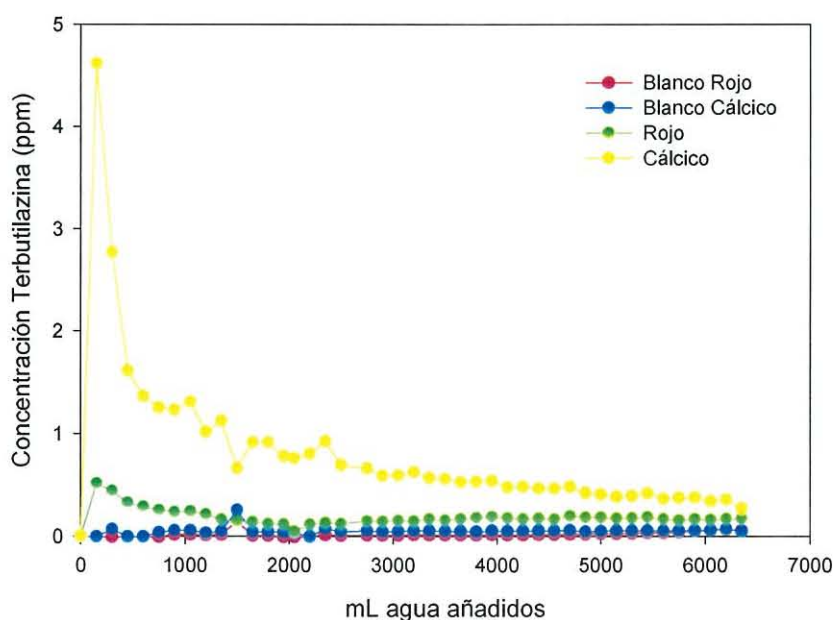
Se puede notar en la gráfica que el herbicida mantiene un comportamiento similar, en todos los casos está por debajo del 10% de lixiviación, porcentaje bajo apoyando la idea de una fuerte adsorción a la materia orgánica del suelo. Solo se puede destacar que el blanco rojo resulta con un ligero incremento de la lixiviación, posiblemente debido a las características de este suelo; es decir que éste presenta un mayor porcentaje de componente arena y menos arcilla que el suelo cálcico, razón por la que se presume que éste último alcanza mayor retención en el suelo.

Con base en lo anterior, y según *Celis; 1996*, Simazina es una base débil, que se caracteriza por adsorberse fácilmente a los minerales de la arcilla cuando baja el pH. A pesar de no haber tomado en cuenta el

pH del suelo en el transcurso del experimento a las columnas, se sabe que el alperujo es de pH bajo (5.88), lo que supone que esto debió afectar positivamente a la adsorción, afectación un poco más notable en suelo cálcico que en suelo rojo.

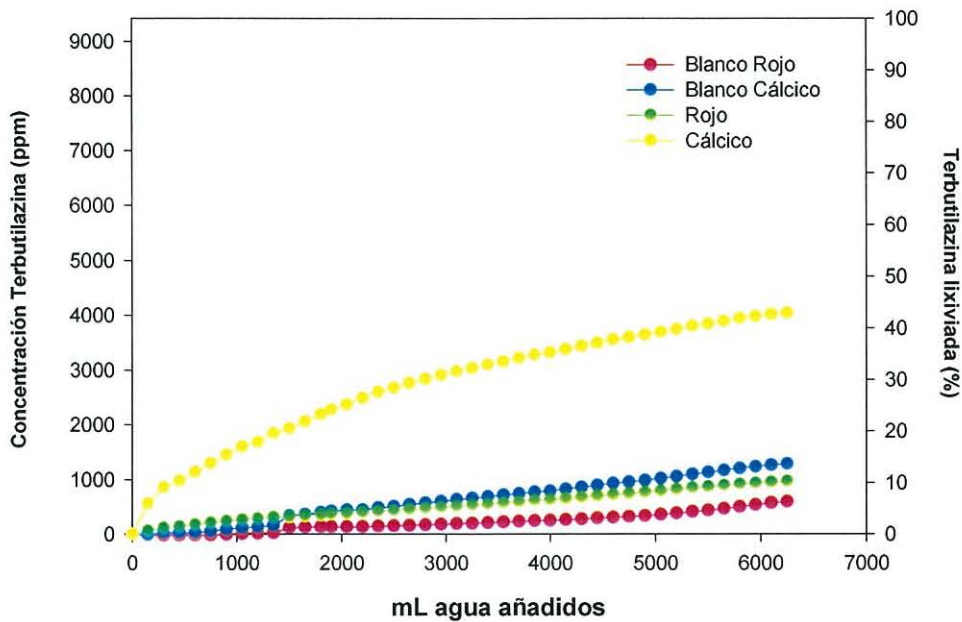
7.1.2 Terbutilazina.

Gráfica Nº: 4: lixiviados de Terbutilazina



La gráfica de lixiviados de terbutilazina indica que el suelo cálcico es el que mayormente se lixivia sobre el resto de los suelos incluyendo los blancos, indicando menos retención por parte de este suelo, relacionado con un impedimento del herbicida a ocupar los sitios de adsorción. De hecho los blancos aparecen con mejor retención del plaguicida, es decir que la enmienda no parece tener mayor efecto en la retención del herbicida en este suelo.

Gráfica N° 5: Tabla acumulada. Lixiviados de Terbutilazina, según



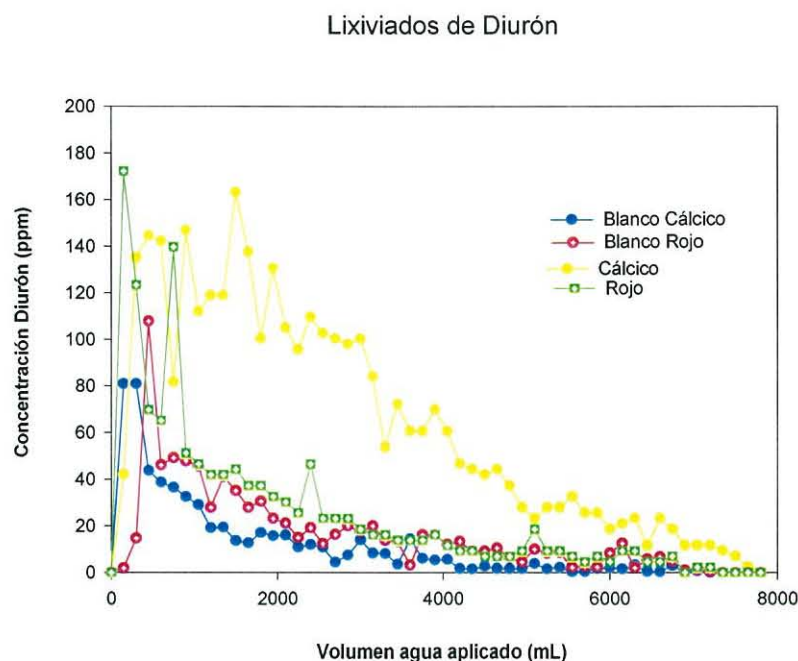
La gráfica acumulada de terbutilazina reafirma que el suelo cálcico manifiesta un mayor porcentaje en la lixiviación de este herbicida a medida que se aplica agua, en el tiempo.

Como ya se mencionó, el suelo cálcico utilizado posee un menor porcentaje de arena que el rojo, pero a cambio contiene más arcilla, lo que por un lado puede favorecer la retención, pero por otro puede ocurrir una competencia por los sitios de adsorción entre el herbicida y la MOS, lixivándose o transportándose a las capas del suelo.

Esta bien resaltar, que partiendo de cero la lixiviación de terbutilazina en suelo cálcico alcanzó cerca de 500ppm, aumentando paulatinamente a medida que pasó el tiempo del experimento, es decir, un aumento progresivo de la lixiviación de este herbicida hasta alcanzar cerca de 4000ppm al final del experimento.

7.1.3. Diurón

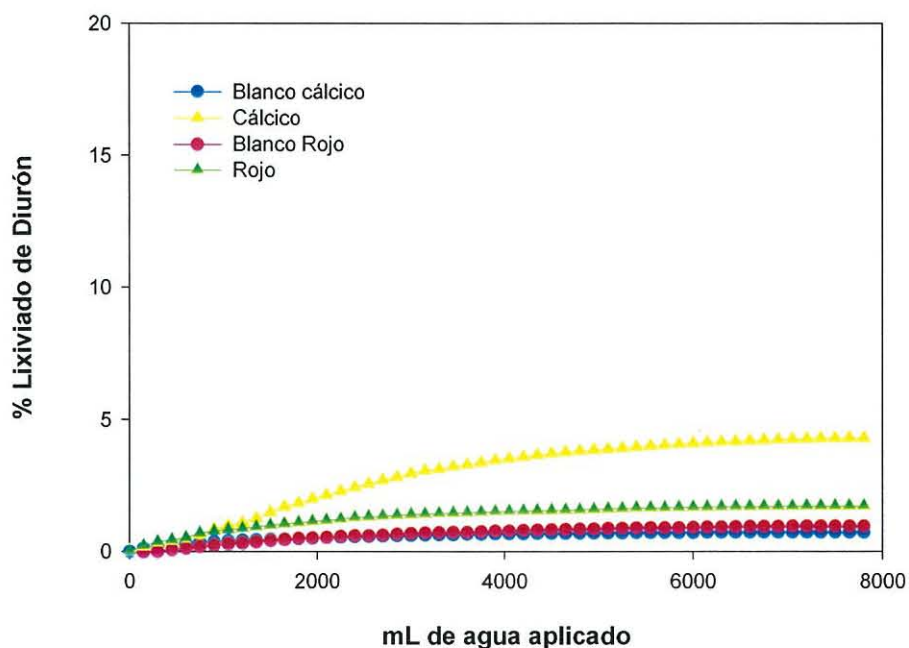
Gráfica Nº 6: Lixiviados de Diurón



Al igual que en terbutilazina, esta gráfica de lixiviados de diurón indica una tendencia mayor del suelo cálcico a lixiviar rápidamente, solo que acá la lixiviación más fuerte se dio en los primeros días, fue disminuyendo paulatinamente en prácticamente todo el tiempo del experimento hasta finalizar a los 7800ml de agua, donde ya no apareció herbicida en los análisis.

En el suelo rojo diurón tiene, al inicio, una alta concentración de lixiviados, pero va disminuyendo hasta hacerse cero a medida que se alcanzan los cerca de 8000ml de agua aplicada. Lo anterior indica un comportamiento normal tomando en cuenta la estructura de este suelo (72.4% arenoso). Con casi 180 ppm al inicio del experimento el herbicida se lixivia facilitado por su estructura arenosa, hasta bajar considerablemente alrededor de las 2 semanas de iniciado el estudio.

Gráfica N° 7: Lixiviados de diurón según tabla acumulada



La gráfica a cumulada indica que los lixiviados en diurón son pocos (menos del 5%), sugiriendo que para este herbicida la capacidad de adsorción en estos 2 suelos es alta, a pesar de las diferencias estructurales entre ambos, la adición de alperujo es significativa tomando en cuenta la pobreza en materia orgánica que presentan ambos suelos.

Tabla Nº 3: Porcentajes de lixiviación de los plaguicidas en distintos tipos de suelo, con y sin enmienda

Tipo de plaguicida	Tipo de muestra	Cantidad acumulada (µg)	Porcentaje Lixiviado (%)	Cantidad aplicado (µg)
SIMAZINA	Blanco rojo	824.7	8.75	9.420
	Rojo	78.57	0.83	
	Blanco cálcico	428.41	4.50	
	Cálcico	451.88	4.76	
TERBUTILAZINA	Blanco rojo	123.16	1.30	9.420
	Rojo	222.10	2.35	
	Blanco cálcico	260.13	2.76	
	Cálcico	927.50	9.84	
DIURON	Blanco rojo	91.54	0.97	9.420
	Rojo	162.54	1.73	
	Blanco cálcico	67.8	0.72	
	Cálcico	405.22	4.30	
BROMURO	Blanco rojo	6560.93	69.64	9.420
	Rojo	4023.41	42.71	
	Blanco cálcico	5443.2	57.78	
	Cálcico	4882.96	51.83	

En general, se puede decir que de los tres herbicidas bajo análisis el diurón y terbutilazina son los que tiene mayor capacidad de retención por el suelo. El primero tiene cierta preferencia por el suelo rojo y terbutilazina por el cálcico; siendo los que más afinidad tienen con la MOS. Los blancos se mantienen en menor capacidad de retención al suelo, haciéndose evidente que para estos herbicidas es significativo para su adsorción la enmienda con alperujo. El que menos se retiene es simazina, para este herbicida no hay mayor diferencia entre los tipos de suelo utilizado y aunque se aumenta la MOS a 10kg/m² la retención sigue siendo menor del 10%.

RESULTADOS DE ECUACION DE FREUNDLICH. EN SUELOS CALCICO Y ROJO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE ALPERUJO (5 Y 10Kg/M²)

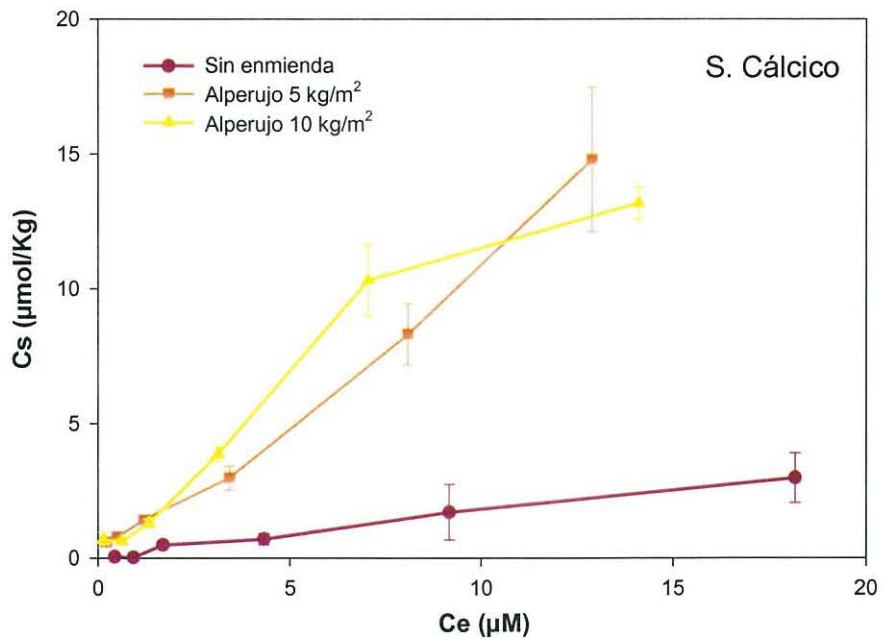
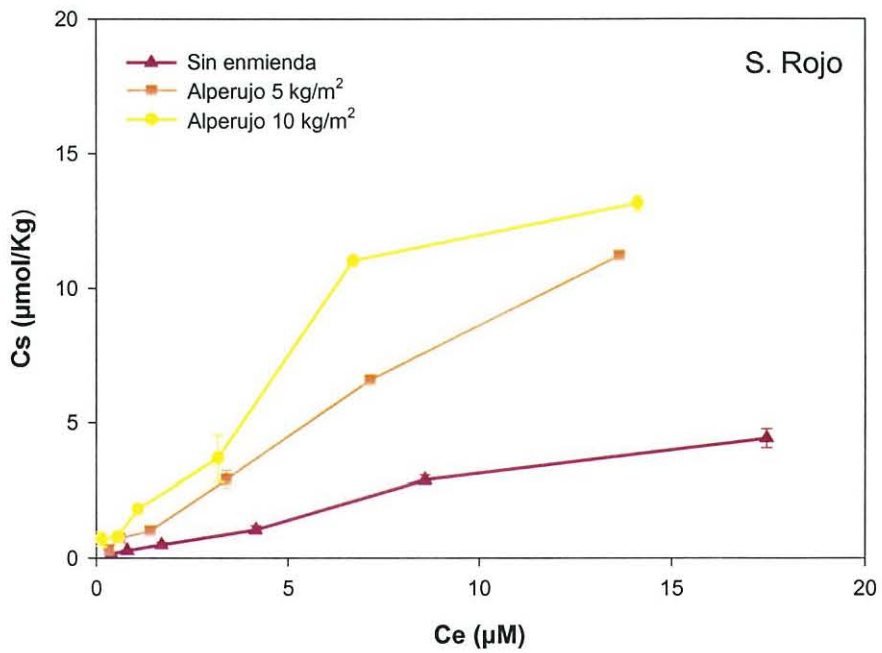
	<i>Sin alperujo</i>			
	Suelo rojo		Suelo cálcico	
	kf	nf	kf	nf
Simazina	0.5846 (0.54-0.62)	0.8652 (0.80-0.92)	0.2692 (0.20-0.35)	1.164 (0.99-1.32)
Terbutilazina	0.6891 (0.60-0.78)	0.9309 (0.85-1.0)	0.8328 (0.74-0.93)	0.9514 (0.88-1.01)
Diurón	1.28	0.8747	1.168	0.9040

	Suelo rojo				Suelo cálcico			
	<i>Con alperujo 5kg/m²</i>		<i>Con alperujo 10kg/m²</i>		<i>Con alperujo 5kg/m²</i>		<i>Con alperujo 10kg/m²</i>	
	Kf	nf	kf	nf	kf	nf	kf	nf
Simazina	0.9857 (0.90-1.06)	0.9231 (0.86-0.97)	1.9828 (1.67-2.35)	0.7039 (0.60-0.80)	1.51 (1.34-1.71)	0.79 (0.71-0.86)	1.6345 (1.3-2.05)	0.7515 (0.61-0.89)
Terbutilazina	4.65 (4.17-5.17)	1.009 (0.92-1.09)	8.037 (7.35-8.78)	0.9408 (0.87-1.01)	5.88 (4.91-7.05)	1.01 (0.86-1.15)	9.40 (8.60-10.23)	1.027 (0.94-1.19)
Diurón	3.49 (2.45-4.53)	0.95 (0.93-0.97)	10 (9-11)	0.69 (0.67-0.71)	3.51 (2.48-4.54)	0.96 (0.94-0.96)	5.5 (4.5-6.6)	0.93 (0.88-0.98)

7.2.- Isotermas de adsorción/ desorción

7.2.1. Simazina

Gráficas N° 8 y 9: Isotermas de Adsorción Simazina en suelos rojo y cálcico; con alperujo a 0, 5 y 10 Kg/m².



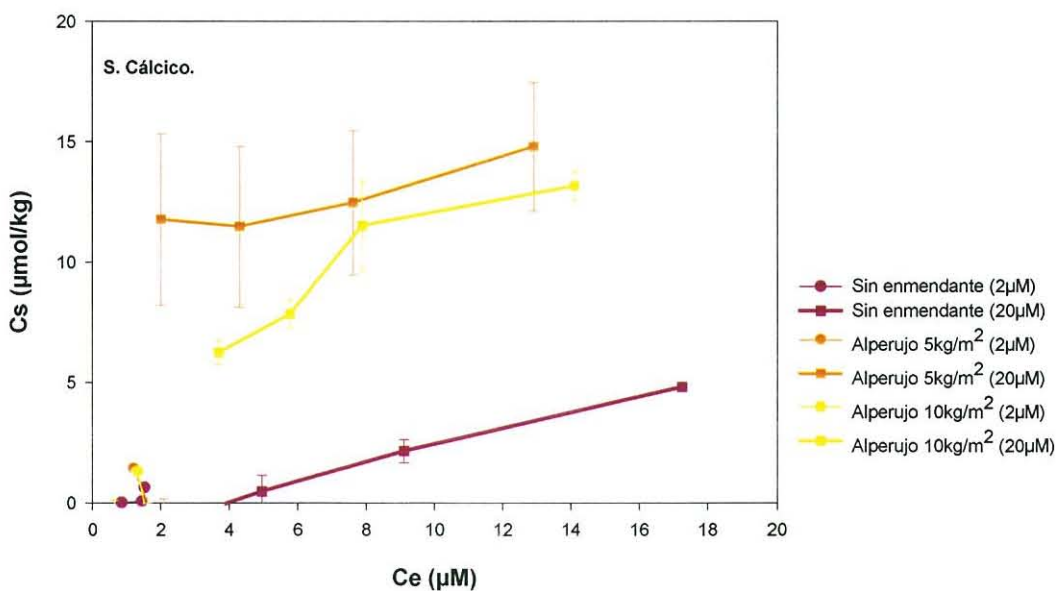
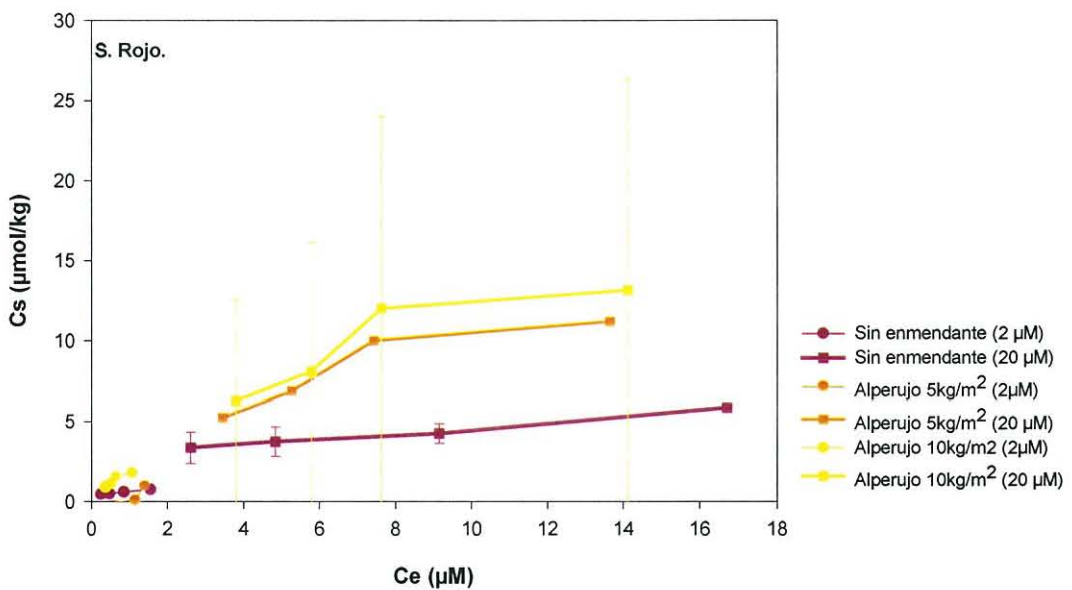
La isoterma de adsorción de Simazina sin enmendante para el suelo rojo es del tipo L, según la clasificación de *Giles C. H., 1960*. Este tipo de isoterma se explica por que la curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. Suelen darse cuando a) las moléculas se adsorben de forma horizontal o plana respecto a la superficie o b) si se adsorben de forma vertical, existe una competencia mínima entre el adsorbato y el disolvente por los sitios de adsorción. En el experimento se observa que hay una adsorción con poca competencia por los sitios de adsorción.

Las isotermas de desorción realizadas indican una reversibilidad mayor cuando el herbicida está a bajas concentraciones ($2\mu\text{M}$) y a medida que pasa el tiempo y altas concentraciones tiende a volverse más irreversible ($20\mu\text{M}$).

Por su lado, el suelo tipo cálcico sin enmendante presenta una isoterma del tipo S, lo que indica que hubo una mejor adsorción, probablemente a causa de una moderada atracción entre el herbicida y la materia orgánica del suelo (0.77%); o que hubo fuerte competencia entre el soluto y el disolvente u otras especies presentes por los sitios de adsorción. Según *Giles, 1960*; citado por *Celis, R. 1996*; las isotermas tipo S se presentan cuando la adsorción es más fácil a medida que la concentración de soluto aumenta. Suelen darse cuando se cumplen 3 condiciones: a) la molécula de soluto es monofuncional; b) existe una moderada atracción entre las moléculas de -soluto, lo que provoca que estas se dispongan verticalmente y de forma regular sobre la superficie del solvente y c) existe una competencia fuerte entre soluto y disolvente u otras especies presentes por los sitios de adsorción.

En cuanto a las isothermas de adsorción de simazina con enmendante a 5kg/m² y 10kg/m², ambas son de tipo L en los dos suelos. Se observa que existe un aumento de la adsorción al aumentar la cantidad de MO (columnas con 10kg), por lo tanto son las que mayor adsorción del plaguicida presenta en ambos suelos.

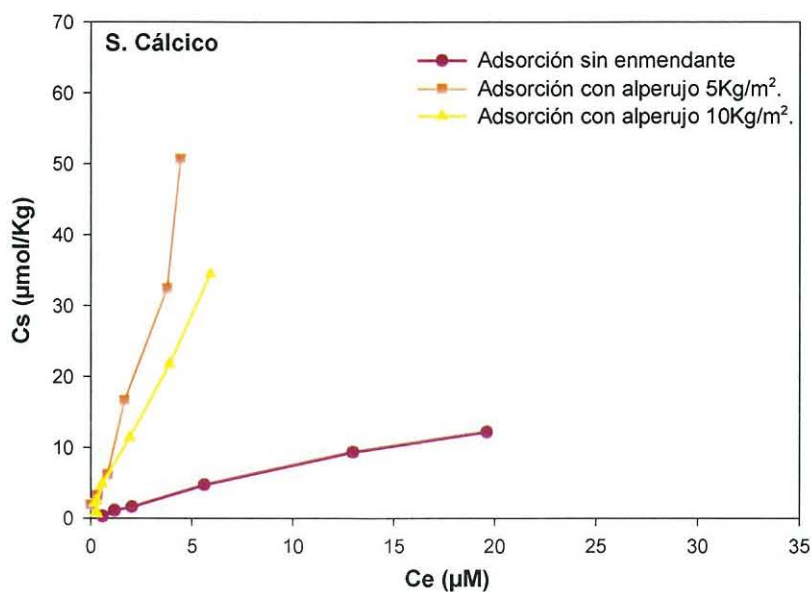
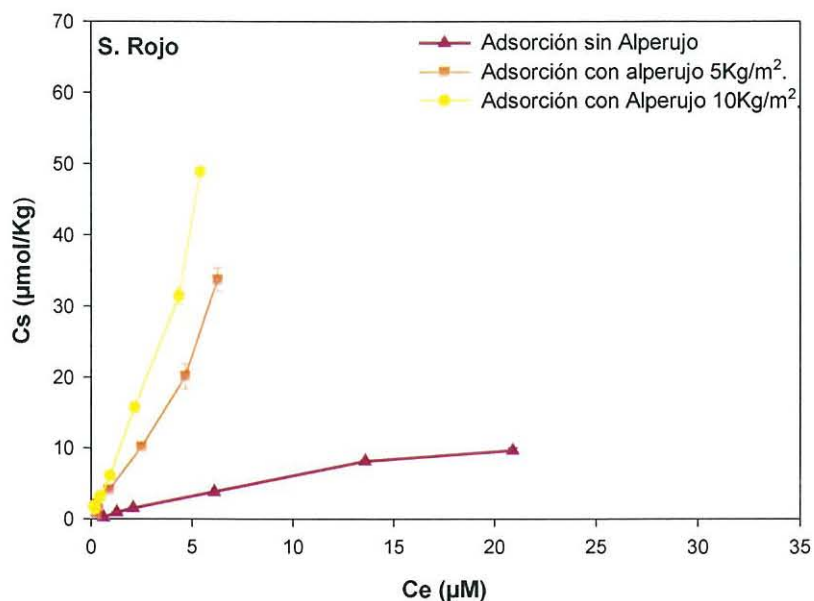
Gráfica N° 10 y 11: Isothermas de desorción de Simazina en suelos cálcico y rojo a 2 y 20µM.



La desorción en ambos suelos indica una menor histéresis, es decir una mayor reversibilidad a menor concentración de plaguicida ($2\mu\text{M}$), en realidad los valores negativos no son significativos para análisis de este tipo; la literatura indica que puede deberse a defectos experimentales como es la concentración de sólidos en suspensión, por lo tanto en esas partículas se encuentra plaguicida adsorbido alternado los resultados durante el análisis, indicando una histéresis negativa. (Barriuso *et al.* 1994; Celis *et al.* 1997).

7.2.2. Terbutilazina

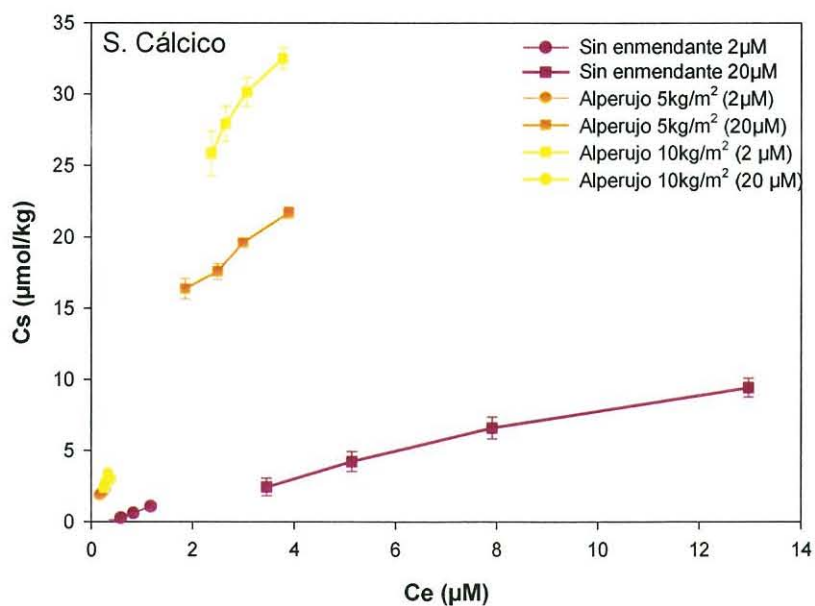
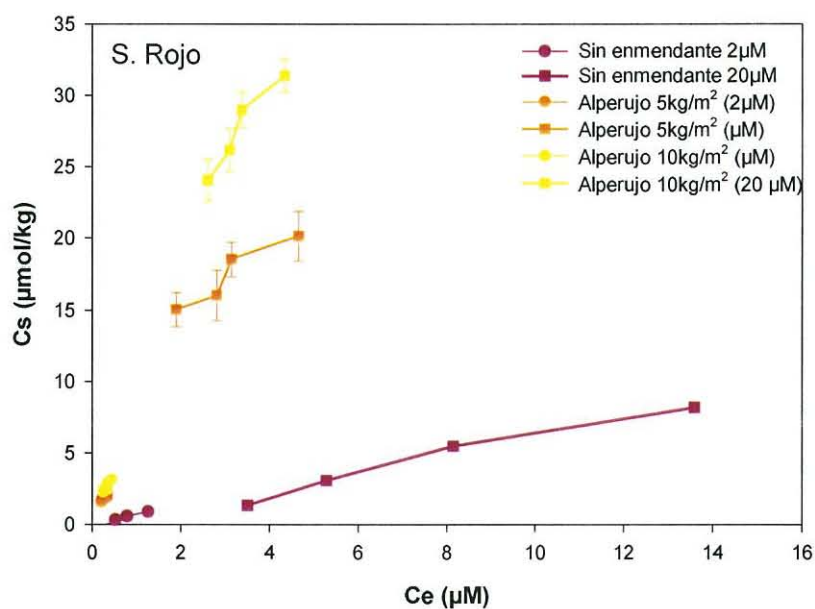
Gráfica Nº 12 y 13: Isotermas de adsorción Terbutilazina en suelo cálcico y rojo con alperujo a 0, 5 y 10kg/m².



Las isotermas de terbutilazina en los dos tipos de suelo, sin enmienda son del tipo L, del tipo S en el suelo con alperujo a 5 kg/m² en ambos suelos. Finalmente es del L en suelo rojo a 10 kg/m² y tipo S a la misma proporción de alperujo, pero en suelo cálcico.

Se observa que tiene un comportamiento esperado en suelo rojo, marcada por una progresiva ascendencia a la adsorción a medida que se aumenta la materia orgánica del suelo que va de 10 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ sin enmendante a 50 $\mu\text{M}/\text{kg}$ con alperujo a 10 kg/m^2 . En cambio en el suelo cálcico resulta curioso que a 5 kg/m^2 se obtiene mejor resultado que con el doble de enmienda, esto posiblemente se deba a que el suelo cálcico tiene mayor porcentaje de MO y estructuralmente más arcilla, lo que puede sugerirnos una competencia por los sitios de adsorción entre la MOS y el herbicida.

Gráfica Nº 14 y 15: Isotermas de desorción de Terbutilazina.

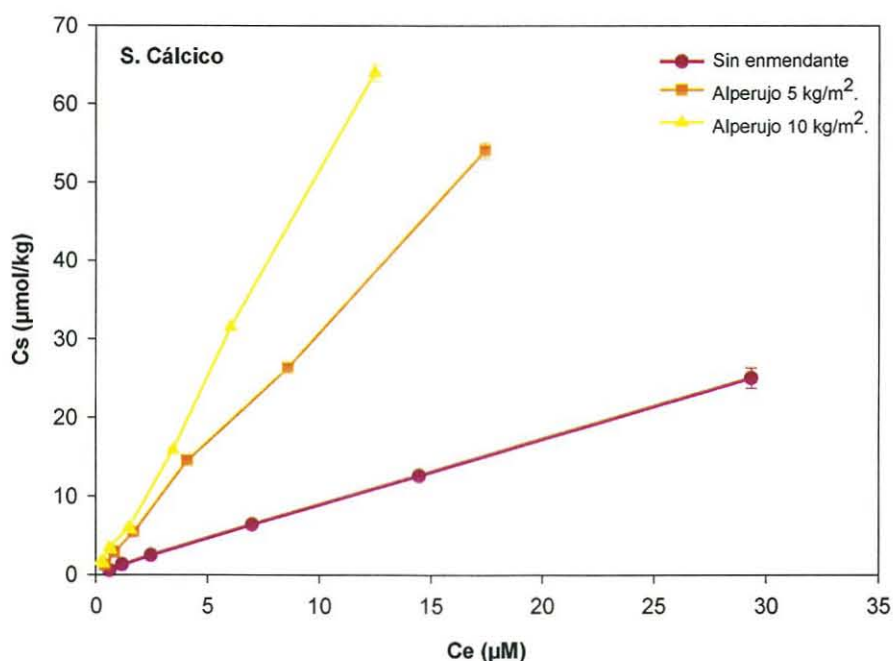
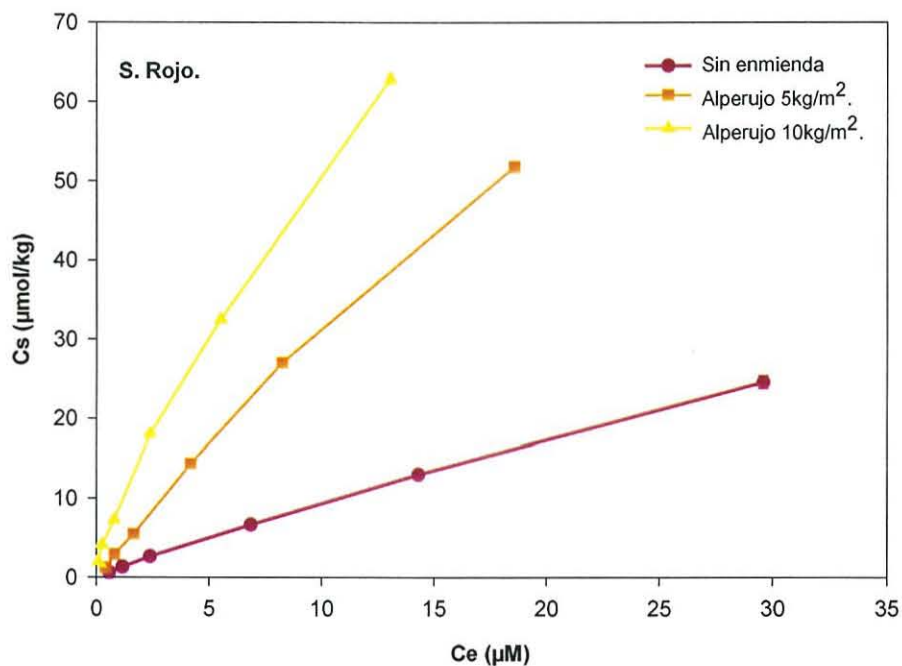


Las desorciones de terbutilazina indican una mayor reversibilidad a menores concentraciones; a mayor concentración (20 μ M) inicialmente es reversible pero a medida que pasa el tiempo se torna más irreversible, posiblemente debido a que el plaguicida al estar más tiempo en contacto con las partículas del suelo hace que los enlaces se vuelvan más fuertes y por ende la reacción se vuelve más irreversible.

7.2.3 Diurón

Las isothermas de diurón son del tipo L en ambos suelos sin alperujo; al igual que con enmienda a 5 y 10kg/m².

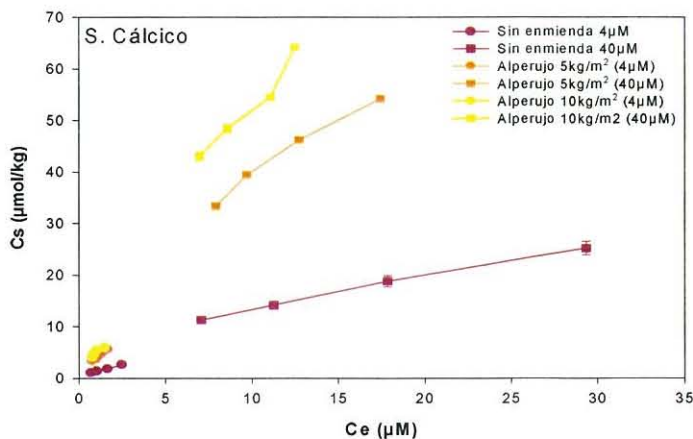
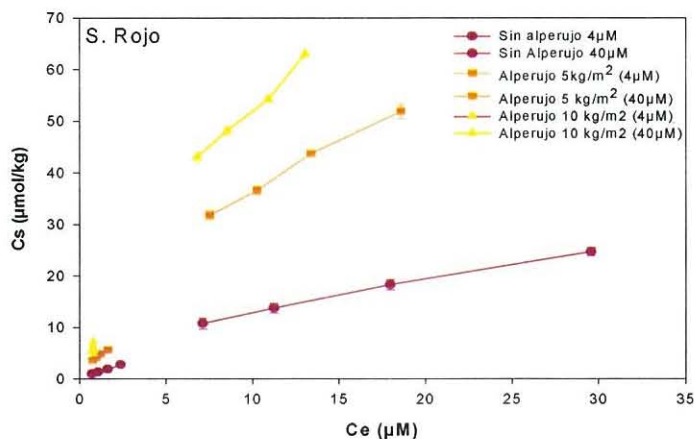
Gráfica N.º.16 y 17: Isothermas de adsorción de Diurón en suelo cálcico y rojo con alperujo 0, 5 y 10kg/m².



Diurón presenta en general gran afinidad con la MOS, tiene facilidad de adsorción en las condiciones del experimento, el tipo de suelo no parece tener una diferencia significativa en la adsorción, aunque a mayor cantidad de MOS parece tener preferencia por el suelo rojo, existe aquí una diferencia importante de 0.96 en suelo cálcico a 10.0 en suelo rojo cuando ambos está, con alperujo a 10kg/m²; esto como ya se mencionó anteriormente, puede deberse a que entra en competencia con la dicha materia orgánica por los sitios de adsorción.

Las desorciones de Diurón en suelos sin enmendar son más reversibles a menor concentración, en cambio a 20µM el herbicida es inicialmente irreversible pero a medida que pasa el tiempo los puntos de desorción se vuelven menos reversibles.

Gráfica N° 18 y 19: isotermas de desorción de Diurón



VIII. CONCLUSIONES

Da mejores resultados para la adsorción utilizar una dosis de 10kg/m² de enmendante alperujo en los suelos con fines de cultivo del olivar, cuando los herbicidas a utilizar son diurón y terbutilazina, ya que se adsorben mejor a la MO.

La utilización de alperujo en suelos cálcicos resulta menos beneficiosa que el uso en suelos rojos para retención de los plaguicidas Terbutilazina y diurón.

El herbicida simazina se adsorbe menos a los suelos cálcicos y rojos utilizados en el experimento.

En general los herbicidas lixivian menos del 10%, concluyendo que son bien adsorbidos por el suelo, sea éste cálcico o rojo.

El herbicida que más se lixivia es simazina, por ende la que mayor posibilidades tiene de pasar a las capas más profundas del suelo, con potencial para contaminar las fuentes de agua subterráneas.

IX. RECOMENDACIONES

1. Para la consecución de los resultados del proyecto es importante tomar en cuenta los elementos de degradación de los herbicidas simazina, terbutilazina y diurón, principalmente la degradación bacteriana y la fotodegradación; así como otros elementos tales como el pH, la temperatura y la pluviometría o riego; elementos que pudieron haber influido en este experimento.
2. La experiencia debe comenzarse tras la aplicación de los herbicidas, una vez enmendados los suelos, en época seca. Los análisis deben seguirse durante la época lluviosa y así observar los procesos de lixiviación y escorrentía, si existe pendiente en el suelo estudiado.
3. Es importante tomar en cuenta la realización de extracciones, inmediatamente después de terminada la lixiviación de los herbicidas en columnas inalteradas para comprobar el transporte de los herbicidas a través del perfil del suelo y sobre todo, determinar si se adsorbió el herbicida o se degradó durante la lixiviación.
4. Antes de usar enmendantes orgánicos es necesario conocer su contenido en MO y la del suelo donde va a aplicarse. La enmienda debe hacerse incorporándola al suelo en una buena mezcla.

X. BIBLIOGRAFIA

Calderón R, M^a J. “Movilidad del herbicida metamitron bajo dos tipos de laboreo: tradicional y de conservación. Proyecto de fin de carrera, 1994.

Celis G, R. “Modelos de adsorción de arcilla óxido-materia orgánica del suelo en relación con la adsorción de compuestos orgánicos”. Tesis Doctoral, 1996.

Colom G, A. Berga, M., A., Sáez O, E.. Informe “Producción y distribución de productos ecológicos en España. Contexto de alimentos saludables y respeto al medio ambiente”. IV Congreso Nacional de Economía Agraria, Pamplona septiembre de 2001.

Cruz G, M. “Adsorción-desorción de los metales pesados Pb (II) y Hg (II) a modelos de partículas coloidales del suelo”. Memoria para el período investigador del curso de doctorado medio ambiente y tecnología de la producción, 2002.

Díaz P, A. “Influencia de la adición de enmiendas orgánicas en el comportamiento de plaguicidas”. Septiembre de 2002.

Facenda C, G. “Ensayo de diversas formulaciones del herbicida hexazinona con organoarcillas para disminuir las pérdidas por percolación”. 2001. Pag.19, 48-50.

Llopart, J.; Martí Vergé, E.; Montserrat Bueno, G.; Cruañas Tarradas, R. y Garau Guasch, M.A. “Aprovechamiento del alpechín a través del

suelo. Estimación del posible impacto sobre las aguas de infiltración”.
Edafología. Volumen 7-2. Mayo 2000. pag 91-102.

Sierra

Ordóñez, P, R. González y col. “Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola”. Sin fecha.

Valverde M, P. “Influencia de la adición de enmiendas y residuos orgánicos en el comportamiento de los herbicidas dicamba y 2,4-D en suelos, 2001.

Worthing R, C y Hance, R.J. The Pesticide Manual. Britis Crop Protection Council, Novena edición, pag. 322-323; 763-764; 797-798.