

SIMULACIÓN DE LA MOVILIDAD DE DOS HERBICIDAS EN UN SUELO AGRÍCOLA SIN ENMENDAR Y ENMENDADO CON RESIDUOS ORGÁNICOS USANDO MODELOS FOCUS

J.M. Marín-Benito^{1*}, L. Mamy², M.J. Carpio¹, M.J. Sánchez-Martín¹, M.S. Rodríguez-Cruz¹

¹Departamento de Procesos de Degradación del Medioambiente y su Recuperación, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca, España. E-mail: jesusm.marin@irnasa.csic.es, web: <http://www.irnasa.csic.es/grupo-contaminacion>.

²UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78850 Thiverval-Grignon, Francia. E-mail: laure.mamy@versailles.inra.fr, web: <https://www6.versailles-grignon.inra.fr/ecosys/>.

RESUMEN. Los objetivos de este trabajo fueron: i) Simular la movilidad de los herbicidas clortoluron y flufenacet aplicados en un suelo agrícola sin enmendar (S) y enmendado con sustrato postcultivo de hongos (S+SMS) o compost vegetal (S+GC) mediante los modelos MACRO y PRZM, y ii) Comparar los resultados de simulación de ambos modelos y validarlos. En general, los datos experimentales (contenido volumétrico en agua del suelo, concentraciones de bromuro (trazador) y de los dos herbicidas en el perfil de suelo (0-100 cm)) monitorizados durante 2 años (2016-2018) en parcelas experimentales de S, S+SMS y S+GC fueron simulados satisfactoriamente, y mejor por MACRO que por PRZM. Ambos modelos podrían ser utilizados como herramienta predictiva a largo plazo de la contaminación de aguas subterráneas por ambos herbicidas en este tipo de escenarios tras calibrar los parámetros experimentales de adsorción (K_d) y degradación (DT_{50}) en base al contenido en carbono orgánico disuelto de los suelos enmendados.

ABSTRACT. The objectives of this work were: i) To simulate the mobility of chlorotoluron and flufenacet herbicides applied to an agricultural unamended soil (S), soil amended with spent mushroom substrate (S+SMS) or with green compost (S+GC) with the MACRO and PRZM models, and ii) To compare the simulation results of both models and to validate them. In general, the experimental data (volumetric soil water content, concentrations of bromide (tracer), chlorotoluron and flufenacet in the soil profile (0-100 cm)) monitored during 2 years (2016-2018) in experimental plots of S, S+SMS and S+GC were simulated satisfactorily, and better by MACRO than by PRZM. Both models could be used as a long-term predictive tool for the contamination of groundwater by both herbicides in this type of scenarios after calibrating the experimental parameters of adsorption (K_d) and degradation (DT_{50}) based on the dissolved organic carbon content of the amended soils.

diseño de sistemas de cultivo sostenibles. La agricultura actual está basada en la aplicación de residuos orgánicos al suelo como enmiendas para incrementar su fertilidad, y de pesticidas para incrementar la productividad de los cultivos. Sin embargo, la dinámica de los pesticidas en el suelo puede verse modificada por la materia orgánica de los residuos cuando ambas prácticas agrícolas se llevan a cabo conjuntamente. Su consecuencia medioambiental podría ser la contaminación de las aguas siendo necesario estudiar y simular el destino medioambiental de los pesticidas en este tipo de escenarios. A pesar de su importancia, son poco frecuentes los estudios que abordan la influencia de enmiendas orgánicas sobre el destino final de pesticidas en condiciones reales de campo (Boesten and van der Pas, 2000, Herrero-Hernández et al. 2015; Marín-Benito et al. 2018a, 2018b), y menos aún la modelización del destino medioambiental de estos compuestos en suelos enmendados mediante modelos matemáticos a esta escala (Filipovic et al. 2014; Jarvis et al. 2000).

Una gran cantidad de modelos matemáticos que evalúan el comportamiento/dinámica medioambiental de los pesticidas han sido desarrollados (Siimes y Kämäri, 2003). Sin embargo, sólo 4 son aceptados a nivel europeo para evaluar el riesgo del uso de pesticidas durante el proceso de registro. Son los denominados modelos FOCUS (FOro para la Coordinación de modelos de destino de pesticidas y su USO). Los 4 modelos FOCUS utilizados para evaluar el riesgo medioambiental del uso de pesticidas son PEARL, MACRO, PRZM y PELMO (FOCUS, 2000). Estos modelos tienen en cuenta los principales procesos que afectan a la dinámica de los pesticidas en el suelo (adsorción, degradación, lixiviación, volatilización, absorción por las plantas, erosión y escorrentía) y en un amplio número de estudios han proporcionado resultados fiables acerca del destino medioambiental de estos compuestos (Gottesbüren et al. 2000; Mamy et al. 2008; Marín-Benito et al. 2015).

Por tanto, los objetivos de este trabajo fueron: i) Simular la movilidad de dos herbicidas ampliamente utilizados en agricultura, clortoluron y flufenacet, aplicados en un suelo agrícola sin enmendar (S) y enmendado con sustrato postcultivo de hongos (S+SMS) o compost vegetal (S+GC) mediante dos modelos FOCUS, y ii) Comparar los resultados de simulación de ambos modelos y validarlos para evaluar su capacidad de predicción a largo

1.- Introducción

Preservar la calidad y sostenibilidad de suelos y aguas representa un gran reto dentro de la agricultura moderna que lo afronta últimamente mediante su evolución hacia el

plazo de los riesgos de contaminación ambiental por estos herbicidas bajo este tipo de prácticas agronómicas.

2.- Material y métodos

2.1.- Residuos orgánicos

Los residuos orgánicos utilizados como enmiendas del suelo fueron sustrato postcultivo de hongos (SMS) y compost vegetal (GC). El SMS, procedente del residuo generado tras el ciclo productivo del cultivo de *Agaricus bisporus* y *Pleurotus ostreatus* (relación 2:1), y el GC, de restos de poda de árboles y plantas de parques y jardines de Salamanca, fueron suministrados tras un proceso aeróbico de compostaje por Sustratos de La Rioja S.L. (Pradejón, España) y Viveros el Arca (Salamanca, España), respectivamente. El contenido en carbono orgánico total (CO) y carbono orgánico disuelto (COD) fue 22.4% y 11.9 mg g⁻¹ para el SMS y 23.4% y 7.2 mg g⁻¹ para el GC, respectivamente. El CO se determinó usando un analizador elemental LECO CN628 (LECO Corporation, Saint Joseph, MI). El COD se midió en una suspensión residuo/agua en relación 1/100 (peso/volumen) después de ser agitado (24h, 20°C), centrifugado (20 min a 10000 rpm) y filtrado (<0.45µm). La determinación del COD se realizó mediante un analizador de carbono orgánico Shimadzu 5050 (Shimadzu, Columbia, MD, USA).

2.2.- Suelo y experimento de campo

El experimento de campo se realizó en la finca experimental Muñovela del IRNASA-CSIC (Salamanca, España). De acuerdo con el IUSS WRB (2007), el suelo sobre el que se llevó a cabo el experimento es un Cambisol Eútrico-Crómico con textura franco-arenosa (0-90 cm de profundidad, 72.9-80.4% arena, 4.6-7.4% limo, 14.9-19.7% arcilla) y arcillo-arenosa (90-160 cm de profundidad, 22% arena, 9.7% limo, 68.3% arcilla). Se diseñaron 9 parcelas experimentales de 81 m² distribuidas al azar correspondientes a tres tratamientos por triplicado: suelo sin enmendar (S), suelo enmendado con SMS (S+SMS) y suelo enmendado con GC (S+GC). Las dosis de SMS y GC aplicadas al suelo fueron 140 y 85 t ha⁻¹ peso seco, respectivamente, y se incorporaron en los 20 cm superficiales del suelo con un rotavator en noviembre de 2016. Las parcelas fueron equipadas con un tubo de PVC de 120 cm (largo) × 5.2 cm (diámetro interno) para medir periódicamente el contenido volumétrico en agua del suelo en el perfil de suelo y evaluar su evolución temporal cada 20 cm desde 20 hasta 100 cm de profundidad usando una sonda eléctrica Troxler Sentry 200-AP (Troxler International Ltd., NC, USA). El clortoluron, flufenacet, y el ion trazador bromuro fueron aplicados en pre-emergencia a 15, 5 y 53 kg i.a. ha⁻¹, respectivamente, después de la siembra de trigo de invierno en diciembre de 2016 y en noviembre de 2017 (346 días después de la primera aplicación). El suelo permaneció desnudo entre los dos ciclos de cultivo.

Los datos climáticos se monitorizaron a lo largo de todo el experimento en una estación meteorológica ubicada *in situ*.

2.3.- Herbicidas

Los herbicidas estudiados fueron el clortoluron y el flufenacet. El clortoluron pertenece a la familia de las fenilurea y está caracterizado por una moderada solubilidad en agua (74 mg L⁻¹, 20°C), baja hidrofobicidad (log K_{ow}= 2.5) y alto potencial de lixiviación (índice GUS= 3.02). El flufenacet es una oxiacetamida con moderada solubilidad en agua (56 mg L⁻¹, 20°C), alta hidrofobicidad (log K_{ow}= 3.2) e intermedia capacidad de lixiviación (índice GUS= 2.23) (PPDB, 2019).

Los herbicidas fueron aplicados bajo las formulaciones comerciales Erturon (clortoluron 50% p/v, Cheminova Agro S.A., Madrid) y Herold (Flufenacet 40% p/v, Bayer CropScience S.L., Valencia). Los patrones analíticos de ambos herbicidas (99.5% pureza) fueron suministrados por Sigma Aldrich Química S.A. (Madrid).

Las características dispersivas de los herbicidas en el perfil de suelo se evaluaron a partir del comportamiento de movilidad del bromuro (KBr) que fue aplicado como ion trazador.

2.4.- Muestras de perfil de suelos, extracción y análisis de herbicidas e ion trazador

Cinco perfiles de suelo (0-100 cm) fueron muestreados a 1, 17, 33, 60, 80, 151, 229, 339, 347, 376, 411, 474, 528 y 572 días después de la primera aplicación de los herbicidas y del bromuro en cada una de las parcelas experimentales. Cada uno de ellos fue dividido en 10 segmentos de 10 cm cada uno. Las cinco sub-muestras de suelo contenidas en cada segmento correspondiente a la misma profundidad fueron homogéneamente mezcladas y tamizadas (<2 mm). Los herbicidas y el bromuro fueron extraídos de cada uno de los segmentos con acetonitrilo o agua desionizada, respectivamente. Los herbicidas se cuantificaron en los extractos de suelo mediante HPLC-DAD-MS y el bromuro por cromatografía iónica. Una descripción más detallada del proceso de extracción y análisis de los analitos puede consultarse en Marín-Benito et al. (2017, 2019).

2.5.- Modelización mediante modelos FOCUS

Los modelos FOCUS utilizados fueron MACRO 5.2 (Larsbo and Jarvis, 2003) and PRZM 3.21 (Carsel et al. 1998). Ambos modelos son unidimensionales y difieren principalmente en su descripción del transporte de agua. MACRO es un modelo de doble porosidad que considera los flujos preferenciales dividiendo el espacio de poros del suelo en dominios de microporos y macroporos caracterizados por diferentes flujos. El flujo de agua en los microporos del suelo se describe mediante la ecuación de Richards mientras que en el dominio de los macroporos es impulsado por la gravedad. La descripción de la

hidrología del suelo por parte de PRZM (modelo capacitivo) se basa en una aproximación “tipo balancín” donde el agua solo se filtrará de la capa superior a la siguiente si se excede la capacidad del campo de la primera.

2.6.- Parametrización de los modelos

Los modelos se parametrizaron con todos los datos específicos del lugar experimental disponibles. Aquellos parámetros que no fueron medidos fueron estimados mediante funciones pedotransferencia, usando datos de la bibliografía o valores por defecto recogidos en los correspondientes manuales del usuario de los modelos.

Las características fisicoquímicas del perfil de suelo correspondiente a las parcelas sin enmendar y enmendadas tales como arena, limo, arcilla (apartado 2.2), contenido en CO y COD, densidad del suelo (ρ) y pH corresponden a medidas realizadas en las parcelas experimentales por los métodos habituales de análisis de suelos (MAPA, 1986). La distribución del tamaño de partícula se determinó mediante el método de la pipeta. El contenido en CO y COD (suspensión suelo/agua 1/2 p/v) se determinó siguiendo el procedimiento anteriormente indicado para los residuos orgánicos. El contenido en agua de cada horizonte de los suelos sin enmendar y enmendados a capacidad de campo (θ_{FC}) y a punto de marchitez (θ_{WP}) necesarios para la parametrización de PRZM fueron estimados a partir de su textura y densidad utilizando las funciones de pedotransferencia Rosetta (Šimůnek et al. 2008). Para MACRO, los parámetros de retención de agua de van Genuchten (θ_r , θ_s , α y n) así como la conductividad hidráulica de saturación (K_{sat}) para cada horizonte de suelo de los tres tratamientos fue estimada a partir de su textura, densidad y contenido en MO utilizando las funciones de pedotransferencia HYPRES (Wösten et al. 1999). Algunas de las principales características fisicoquímicas e hidráulicas del suelo sin enmendar y enmendado se muestran en la Tabla 1.

Los parámetros relativos al cultivo (fechas de siembra, emergencia, floración y cosecha, altura, profundidad de la raíz y porcentaje de cobertura del suelo) correspondieron a medidas y observaciones realizadas en las parcelas experimentales. La densidad radicular fue parametrizada de acuerdo con las recomendaciones de FOCUS (2000) para cereales de invierno mientras que el índice de área foliar (LAI) fue estimado a partir del porcentaje de cobertura del suelo observado.

Los parámetros de adsorción (K_d) de los herbicidas se determinaron en el laboratorio mediante la técnica batch en el equilibrio en muestras de suelo de cada uno de los horizontes sin enmendar y enmendados tomados *in situ* (Tabla 2). Los tiempos de vida media (DT_{50}) de ambos herbicidas correspondientes al tramo superficial (0-10cm) de los suelos sin enmendar y enmendados, así como los valores del parámetro que describe la dependencia de la degradación de estos herbicidas con la temperatura (factor Q_{10}) proceden de Marín-Benito et al (2019) y se muestran en la Tabla 3. La variación de las velocidades de degradación con la profundidad se determinó según FOCUS (2000).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas e hidráulicas del perfil de suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC).

Parámetro/Profundidad (cm)	0-10	11-30	31-55	56-90	91-160
S					
ρ (g cm ⁻³)	1.48	1.45	1.54	1.61	1.60
pH	6.34	6.62	7.13	7.36	7.74
CO (%)	0.77	0.91	0.51	0.27	0.29
COD (mg g ⁻¹)	0.12	0.13	0.09	0.04	0.03
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	0	0	0	0	0
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	0.38	0.39	0.34	0.33	0.34
α (-)	0.09	0.08	0.10	0.09	0.09
n (-)	1.34	1.33	1.27	1.22	1.19
θ_{FC} (cm ³ cm ⁻³)	0.23	0.24	0.24	0.26	0.28
θ_{WP} (cm ³ cm ⁻³)	0.07	0.08	0.08	0.09	0.11
K_{sat} (mm h ⁻¹)	76.4	76.3	48.8	24.5	6.41
S+SMS					
ρ (g cm ⁻³)	1.23	1.45	1.54	1.61	1.60
pH	7.11	7.15	7.13	7.36	7.74
CO (%)	2.65	0.95	0.51	0.27	0.29
COD (mg g ⁻¹)	0.50	0.39	0.09	0.04	0.03
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	0	0	0	0	0
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	0.47	0.39	0.34	0.33	0.34
α (-)	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09
n (-)	1.24	1.31	1.27	1.22	1.19
θ_{FC} (cm ³ cm ⁻³)	0.29	0.24	0.24	0.26	0.28
θ_{WP} (cm ³ cm ⁻³)	0.09	0.08	0.08	0.09	0.11
K_{sat} (mm h ⁻¹)	75.8	76.2	48.8	24.5	6.41
S+GC					
ρ (g cm ⁻³)	1.34	1.45	1.54	1.61	1.60
pH	6.99	6.70	7.13	7.36	7.74
CO (%)	1.69	0.95	0.51	0.27	0.29
COD (mg g ⁻¹)	0.38	0.27	0.09	0.04	0.03
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	0	0	0	0	0
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	0.43	0.39	0.34	0.33	0.34
α (-)	0.08	0.09	0.10	0.09	0.09
n (-)	1.29	1.32	1.27	1.22	1.19
θ_{FC} (cm ³ cm ⁻³)	0.26	0.24	0.24	0.26	0.28
θ_{WP} (cm ³ cm ⁻³)	0.08	0.08	0.08	0.09	0.11
K_{sat} (mm h ⁻¹)	76.1	76.3	48.8	24.5	6.41

Los datos climáticos a escala diaria necesarios para MACRO y PRZM (temperatura máxima, mínima y media del aire, precipitaciones, velocidad del viento, evapotranspiración de referencia y radiación solar global) proceden de la estación meteorológica ubicada *in situ*.

Las simulaciones se realizaron desde el 29 de noviembre del 2016 hasta el 30 de noviembre del 2018. Las concentraciones experimentales de bromuros y herbicidas correspondientes al período 29 de noviembre del 2016 – 12 de noviembre del 2017 (período de calibración) se utilizaron para calibrar los parámetros de dispersión (dispersividad (λ)).

en el modelo MACRO y coeficiente hidrodinámico de dispersión/difusión (D) en el modelo PRZM), y los parámetros de adsorción (K_d) y degradación (DT_{50}) de los herbicidas, respectivamente, por comparación con los resultados de simulación de cada uno de los tratamientos.

La calibración de K_d y DT_{50} de los herbicidas sólo fue necesaria en los suelos enmendados y se llevó a cabo asumiendo que el COD aportado por los residuos SMS y GC al suelo podría haber disminuido la adsorción de los herbicidas por el suelo favoreciendo su biodisponibilidad en solución para ser degradados (Barriuso et al. 2011; Briceño et al. 2008, Marín-Benito et al. 2014a). Cuantitativamente, la calibración de K_d y DT_{50} de los herbicidas se realizó a partir de la relación inicial del contenido en COD del suelo enmendado/COD del suelo sin enmendar. Posteriormente, la validación de los modelos se realizó por comparación con los datos experimentales correspondientes al período 13 de noviembre del 2017 - 30 de noviembre del 2018 (período de validación).

Tabla 2. Coeficientes de distribución (K_d , $cm^3 g^{-1}$) sin calibrar y calibrados (entre paréntesis) para la adsorción de clortoluron y flufenacet por los diferentes horizontes del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC).

Profundidad (cm)/Tratamiento	S	S+SMS	S+GC
<i>Clortoluron</i>			
0-10	0.773	4.773 (1.114)	2.563 (0.783)
11-30	0.873	0.747 (0.336)	1.655 (0.855)
31-55	0.419	0.419	0.419
56-90	0.155	0.155	0.155
91-160	0.105	0.105	0.105
<i>Flufenacet</i>			
0-10	1.038	6.340 (1.479)	2.909 (0.889)
11-30	1.118	1.092 (0.492)	1.180 (0.610)
31-55	0.316	0.316	0.316
56-90	0.077	0.077	0.077
91-160	0.073	0.073	0.073

Tabla 3. Tiempos de vida media (DT_{50} , d) sin calibrar y calibrados (entre paréntesis) para clortoluron y flufenacet en el tramo superficial (0-10cm) del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC) y factor Q_{10} .

Parámetro/Tratamiento	S	S+SMS	S+GC
<i>Clortoluron</i>			
DT_{50}	38.6	51.3 (10.3)	67.6 (16.9)
Q_{10}	2.3	1.9	2.8
<i>Flufenacet</i>			
DT_{50}	49.3	93.9 (18.8)	91.7 (22.9)
Q_{10}	2.3	2.3	2.5

2.7.- Evaluación del rendimiento de los modelos

La capacidad de MACRO y PRZM para reproducir las observaciones experimentales fue evaluada con 4 índices estadísticos: coeficiente de correlación de Pearson (r), eficiencia (EF), raíz del error cuadrado (RMSE), y

coeficiente de masa residual (CRM) (Smith et al. 1996). Estos índices se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - O_m) \times (P_i - P_m)}{\left[\sum_{i=1}^n (O_i - O_m)^2 \right]^{1/2} \left[\sum_{i=1}^n (P_i - P_m)^2 \right]^{1/2}} \quad (1)$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - O_m)^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - O_m)^2} \quad (2)$$

$$RMSE = \frac{100}{O_m} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n}} \quad (3)$$

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n P_i}{\sum_{i=1}^n O_i} \quad (4)$$

donde O_i y P_i son los valores observados y predichos respectivamente, O_m y P_m son los valores medios observados y predichos respectivamente y n es el número de datos de muestreo. El valor óptimo de r y EF es +1, y el de RMSE y CRM es cero. Si $CRM > 0$ hay una subestimación de los resultados observados, y si $CRM < 0$ existe una sobreestimación de los mismos.

3.- Resultados y discusión

3.1.- Contenido en agua del suelo

El contenido volumétrico en agua del suelo observado y simulado en el tramo 0-20 cm de los tres tratamientos se muestra en la Fig.1. MACRO simuló satisfactoriamente el contenido en agua observado experimentalmente para los perfiles de suelo sin enmendar y enmendado durante todo el periodo simulado (29 noviembre 2016 - 30 noviembre 2018) como muestran los altos valores de r (0.85-0.92) y EF (0.67-0.84) y los bajos valores de RMSE (< 9.14) y CRM (-0.02-0.00) (Tabla 4). Sin embargo, PRZM no predijo bien la dinámica del agua a lo largo del perfil de suelo independientemente del tratamiento de éste. A pesar de ello, los valores de los índices estadísticos no fueron totalmente inaceptables, probablemente por una compensación de periodos de subestimación de los resultados experimentales con otros de sobrevaloración por parte de PRZM. Los mejores resultados de simulación para el caso de PRZM se observaron para el suelo sin enmendar y para los tres tratamientos en el tramo de influencia de la raíz del trigo, 0-20cm. La simplicidad del modelo PRZM para describir internamente el módulo de hidrología del suelo explica este grado de ajuste de los

resultados experimentales. En estudios previos, PRZM y otros modelos capacitivos también mostraron dificultades para describir la dinámica del agua en el suelo (Gottesbüren et al. 2000; Marín-Benito et al. 2014b).

3.2.- Movilidad del ion bromuro

Los valores óptimos de los parámetros de dispersión (λ y D), obtenidos por calibración manual tras comparar las concentraciones de bromuros observadas y las estimadas por los modelos durante el período de calibración fueron: $\lambda=10, 12$ y 10 cm; y $D=2.5, 2$ y 2.5 $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$ para S, S+SMS y S+GC, respectivamente. Los valores de λ estimados son del orden del valor indicado por Vanderborght y Vereecken (2007) para un suelo franco-arenoso ($\lambda=10.536$ cm) como el utilizado en nuestro experimento de campo.

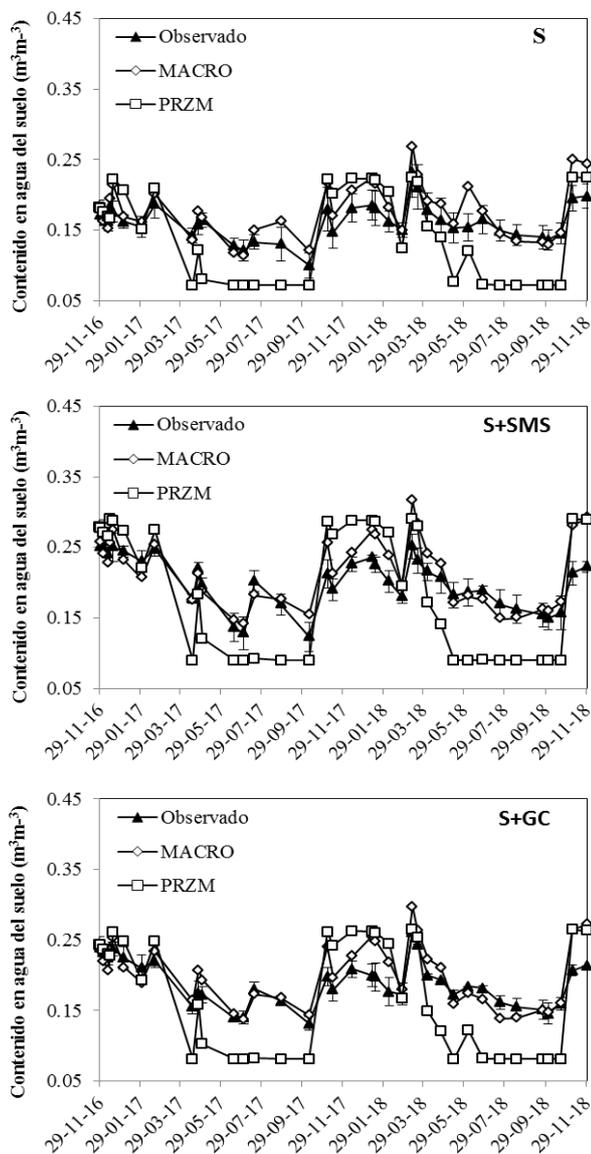


Fig. 1. Contenido volumétrico en agua del suelo observado y simulado por MACRO y PRZM en el tramo 0-20 cm del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC).

La Fig. 2 muestra la distribución en el perfil del suelo sin enmendar y enmendado del ion bromuro observada y simulada a un tiempo de muestreo seleccionado ($t=80$ días). De acuerdo con los índices estadísticos (Tabla 4), el ajuste de los parámetros de dispersión permitió a ambos modelos simular satisfactoriamente la más rápida movilidad de bromuro observada en S que en S+SMS como consecuencia de una menor retención de agua en los tramos superficiales (0-20cm) del suelo sin enmendar que en los correspondientes a los suelos enmendados con los residuos SMS y GC. Esta mayor capacidad de los suelos enmendados para retener el agua ha sido frecuentemente citada como uno de los grandes beneficios de esta práctica agronómica (García Izquierdo y Lobo Bedmar, 2008).

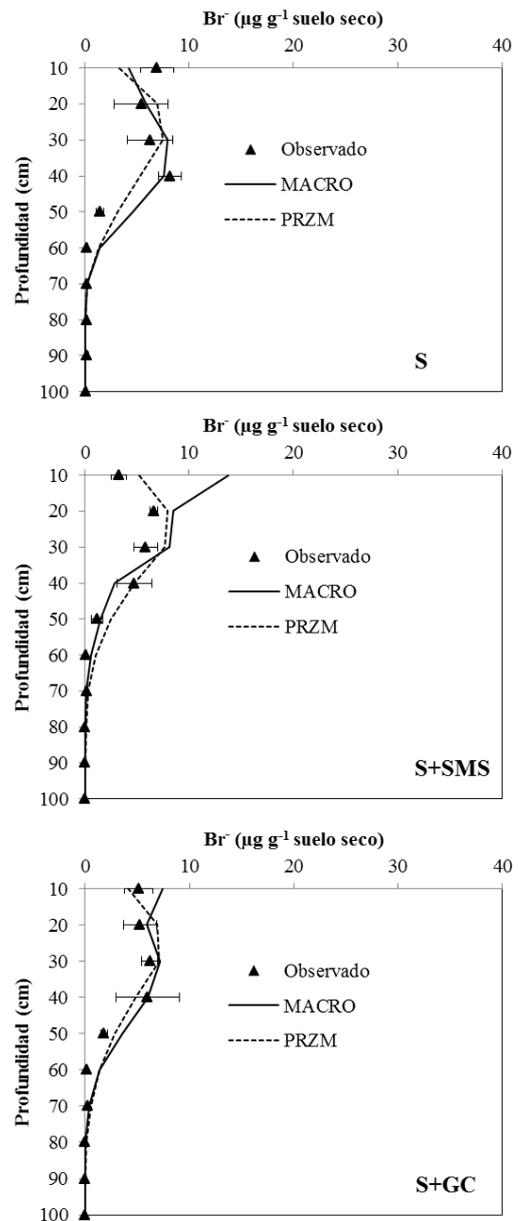


Fig. 2. Distribución en el perfil del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC) del ion bromuro observada y simulada por MACRO y PRZM a un tiempo de muestreo seleccionado ($t=80$ días).

La bondad de ajuste del comportamiento de los bromuros por parte de los dos modelos fue muy similar para los tres tratamientos ensayados como muestran los estrechos rangos de variación de los índices estadísticos ($0.96 < r < 0.97$, $0.90 < EF < 0.94$, $54.6 < RMSE < 66.0$). La única diferencia observada entre los resultados de simulación de los diferentes tratamientos es que los dos modelos subestimaron ($CRM > 0$) las concentraciones de bromuro observadas en el suelo sin enmendar, mientras que dichas concentraciones fueron, en general, sobreestimadas ($CRM < 0$) en los tratamientos S+SMS y S+GC.

Tabla 4. Índices de bondad de ajuste de las predicciones de MACRO y PRZM del contenido en agua del suelo y distribución vertical de bromuro, clortoluron y flufenacet en el perfil de suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC) para todo el período simulado.

Parámetro	MACRO				PRZM			
	r	EF	RMSE	CRM	r	EF	RMSE	CRM
S								
Contenido en agua del suelo	0.92	0.84	8.04	0.00	0.74	0.18	17.9	0.00
Bromuro	0.96	0.90	61.5	0.26	0.96	0.92	55.1	0.03
Clortoluron	0.96	0.91	80.4	0.19	0.91	0.78	126	-0.38
Flufenacet	0.93	0.85	99.4	0.28	0.93	0.82	108	-0.27
S+SMS								
Contenido en agua del suelo	0.85	0.67	9.07	-0.02	0.54	-0.93	22.0	-0.09
Bromuro	0.96	0.91	66.0	-0.07	0.97	0.94	54.6	0.00
Clortoluron	0.93	0.86	126	-0.05	0.93	0.85	127	-0.07
Flufenacet	0.97	0.94	69.4	0.07	0.94	0.88	95.2	0.06
S+GC								
Contenido en agua del suelo	0.87	0.71	9.14	-0.02	0.62	-0.74	22.3	-0.08
Bromuro	0.97	0.91	64.9	-0.25	0.96	0.92	60.7	-0.05
Clortoluron	0.94	0.88	116	-0.05	0.92	0.85	129	-0.20
Flufenacet	0.98	0.96	58.6	0.08	0.91	0.83	114	0.03

3.3.- Movilidad de los herbicidas

Las importantes discrepancias existentes entre las concentraciones de los herbicidas clortoluron y flufenacet experimentales y simuladas por ambos modelos en los suelos enmendados cuando éstos se parametrizaron con los valores experimentales de K_d y DT_{50} obligaron a su calibración como se ha indicado anteriormente. Dubus et al. (2003) determinaron que K_d y DT_{50} son dos de los parámetros más influyentes en la predicción de pérdida de pesticidas con este tipo de modelos. Los valores de K_d y DT_{50} optimizados se muestran en las Tablas 2 y 3, respectivamente. Las Figs. 3 y 4 muestran la respectiva distribución en el perfil del suelo sin enmendar y enmendado del clortoluron y flufenacet observada y simulada tras la calibración a un tiempo de muestreo seleccionado ($t=80$ días).

Una vez calibrados los parámetros de adsorción y

degradación, la menor movilidad observada del herbicida más hidrofóbico, flufenacet, hacia tramos de suelo más profundos en comparación con el clortoluron en todos los tratamientos fue bien reproducida por los dos modelos durante todo el período de simulación (Tabla 4). MACRO simuló mejor que PRZM el comportamiento de movilidad observado de ambos herbicidas (Clortoluron: $0.86 < EF_{MACRO} < 0.91$; $0.78 < EF_{PRZM} < 0.85$; Flufenacet: $0.85 < EF_{MACRO} < 0.96$; $0.82 < EF_{PRZM} < 0.88$). Marín-Benito et al. (2014b) también obtuvieron un mejor ajuste de la dinámica de otros herbicidas en un suelo agrícola sin enmendar con modelos basados en la ecuación de Richards (PEARL y MACRO) en comparación con el

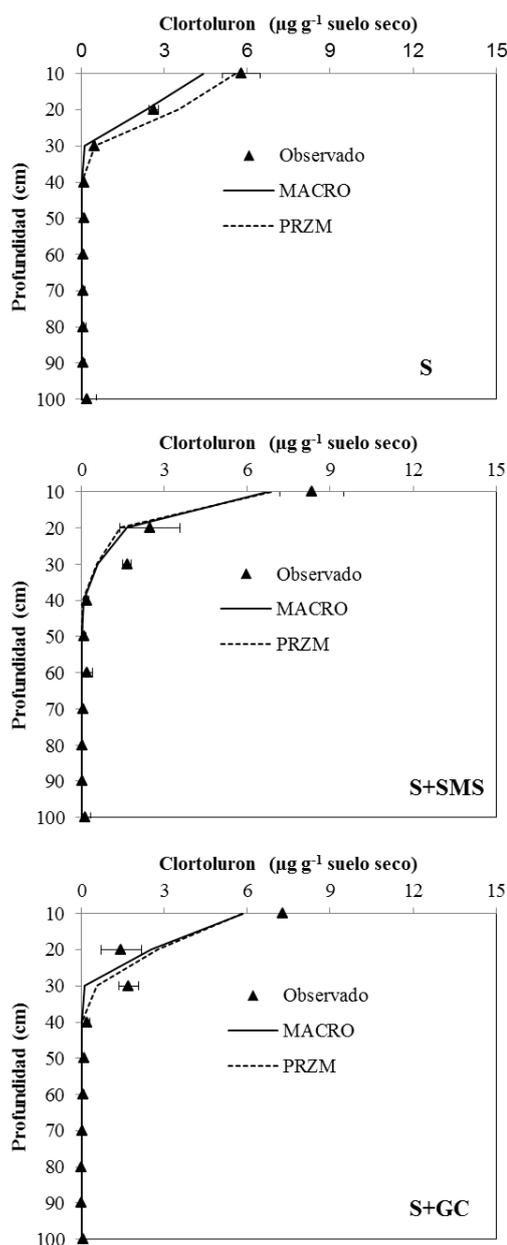


Fig. 3. Distribución en el perfil del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC) de clortoluron observada y simulada por MACRO y PRZM a un tiempo de muestreo seleccionado ($t=80$ días).

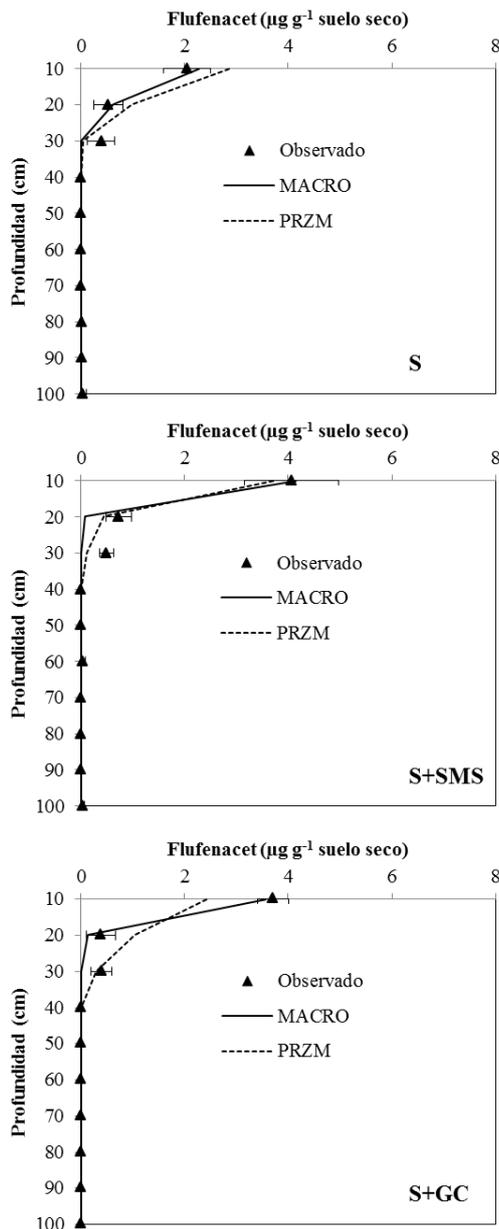


Fig. 4. Distribución en el perfil del suelo sin enmendar (S) y enmendado (S+SMS y S+GC) de flufenacet observada y simulada por MACRO y PRZM a un tiempo de muestreo seleccionado ($t=80$ días).

modelo capacitivo PRZM. En nuestro estudio, hay que subrayar además que PRZM necesitó la calibración tanto de las K_d como de los DT_{50} de los dos herbicidas en los suelos enmendados. Sin embargo, MACRO simuló correctamente la dinámica del flufenacet en los tres tratamientos ensayados sin necesidad de calibrar ninguno de los dos parámetros. Para el herbicida clortoluron, sólo los valores experimentales de K_d requirieron la citada calibración en los suelos enmendados para obtener una buena bondad de ajuste de la distribución de este herbicida a lo largo de los correspondientes perfiles de suelo por parte de MACRO. A pesar de ello, la capacidad de MACRO para reproducir la dinámica del clortoluron en los suelos enmendados fue

inferior a la del suelo sin enmendar (Tabla 4). De acuerdo con los valores de CRM (Tabla 4), MACRO subestimó ($CRM > 0$) las concentraciones experimentales de los dos herbicidas en el suelo sin enmendar mientras que PRZM las sobreestimó ($CRM < 0$). En los suelos enmendados, los dos modelos sobreestimaron las observaciones de clortoluron mientras que subestimaron las de flufenacet. La sobreestimación de las concentraciones de clortoluron observadas a lo largo de los perfiles de S+SMS y S+GC fue realmente acusada por parte de los dos modelos durante el período de validación (datos no mostrados) Procesos no descritos por los modelos empleados, como la histéresis de la adsorción o un efecto ligado al mayor contenido en COD de los suelos enmendados que podría haber facilitado la biodisponibilidad del clortoluron en solución y ser degradado por los microorganismos del suelo con una mayor rapidez que la considerada y simulada por ambos modelos podrían ser responsables de esta sobreestimación. Estas son algunas de las limitaciones que afectan a estos y otros modelos de lixiviación de pesticidas como han sido puestas de manifiesto en otros estudios de movilidad de pesticidas a escala de campo y/o de laboratorio (Mamy et al. 2008; Marín-Benito et al. 2015; Thevenot y Dousset, 2015).

4.- Conclusiones

Los resultados de modelización obtenidos mediante los modelos MACRO y PRZM tras su aplicación a un estudio de movilidad de los herbicidas clortoluron y flufenacet llevado a cabo en parcelas experimentales sin enmendar y enmendadas con SMS y GC mostraron que ambos modelos podrían ser utilizados satisfactoriamente como herramienta predictiva a largo plazo de la contaminación de aguas subterráneas por ambos herbicidas en este tipo de escenarios. Para ello fue necesario calibrar los valores de K_d y DT_{50} determinados experimentalmente en base al contenido en COD de los suelos enmendados que podría ser responsable de ciertos procesos que modifican el comportamiento de los herbicidas estudiados en este tipo de suelos y que no son descritos por los modelos.

Los resultados obtenidos podrían servir para forzar la integración de estas prácticas agronómicas en los estudios de modelización que se realizan para la evaluación de riesgos como parte del proceso de registro de pesticidas en la Unión Europea. Además, los modelos validados podrían ayudar a optimizar las dosis de aplicación de residuos orgánicos para minimizar y/o evitar riesgos de contaminación ambiental.

Agradecimientos. Este trabajo fue financiado por MINECO/FEDER UE (Proyecto AGL2015-69485-R). María José Carpio agradece a la Junta de Castilla y León por su contrato predoctoral. Jesús M. Marín Benito agradece al MINECO por su contrato Juan de la Cierva-Incorporación.

5.- Bibliografía

Barriuso, E., M.S. Andrades, P. Benoit, S. Houot, 2011. Pesticide desorption from soils facilitated by dissolved organic matter coming

- from compost: experimental data and modelling approach. *Biogeochemistry* 106, 117–33.
- Boesten, J.J.T.I. y L.J.T. van der Pas, 2000. Movement of water, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: the Vredepeel data set. *Agric. Water Manag.* 44, 21–42.
- Briceño, G., R. Demanet, M.D. Mora y G. Palma, 2008. Effect of liquid cow manure on andisol properties and atrazine adsorption. *J. Environ. Qual.* 37, 1519–1526.
- Carsel, R.F., J.C. Imhoff, P.R. Hummel, J.M. Cheplick, y A.S.Jr. Donigan, 1998. *PRZM-3: a Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: User's Manual for Release 3.12*. National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- Dubus, I.G., C.D. Brown, y S. Beulke, 2003. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest. Manag. Sci.* 59, 962–982.
- Filipovic, V., Y. Coquet, V. Pot, S. Houot, P. Benoit, 2014. Modeling the effect of soil structure on water flow and isoproturon dynamics in an agricultural field receiving repeated urban waste compost application. *Sci. Total Environ.* 499, 546–559.
- FOCUS, 2000. Focus groundwater scenarios in the EU review of active substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup EC document reference Sanco/321/2000 rev.2, 202 pp.
- García-Izquierdo, C., y M.C. Lobo-Bedmar, 2008. Rehabilitación de suelos degradados y contaminados mediante la aplicación de compost, en *Compostaje* pp. 425–448. Eds. J. Moreno Casco y R. Moral Herrero, Mundi Prensa, Madrid.
- Gottesbüren, B., K. Aden, I. Bärlund, C. Brown, M. Dust, G. Görlitz, N. Jarvis, S. Rekolainen y H. Schäfer, 2000. Comparison of pesticide leaching models: results using the Weiherbach data set. *Agric. Water Manag.* 44, 153–181.
- Herrero-Hernández, E., J.M. Marín-Benito, M.S. Andrades, M.J. Sánchez-Martín, y M.S. Rodríguez-Cruz, 2015. Field versus laboratory experiments to evaluate the fate of azoxystrobin in an amended vineyard soil. *J. Environ. Manage.* 163, 78–86.
- IUSS Working Group WRB, 2007. World reference base for soil resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.
- Jarvis, N.J., C.D. Brown y E. Granitz E., 2000. Sources of error in model predictions of pesticide leaching: a case study using the MACRO model. *Agric. Water Manag.* 44, 247–262.
- Larsbo, M. y Jarvis, N.J., 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous Soil. Technical description. Rep Emergo Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden, 49 pp.
- Mamy, L., B. Gabrielle y E. Barriuso, 2008. Measurement and modelling of glyphosate fate compared with that of herbicides replaced as a result of the introduction of glyphosate-resistant oilseed rape. *Pest. Manag. Sci.* 64, 262–275.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación) 1986. *Métodos oficiales de Análisis* 3, pp. 93–208. Dirección General de Política Alimentaria, Madrid, España.
- Marín-Benito, J.M., V. Barba, J.M. Ordax, M.J. Sánchez-Martín y M.S. Rodríguez-Cruz, 2018a. Recycling organic residues in soils as amendments: Effect on the mobility of two herbicides under different management practices. *J. Environ. Manage.* 224, 172–181.
- Marín-Benito, J.M., V. Barba, J.M. Ordax, M.S. Andrades, M.J. Sánchez-Martín y M.S. Rodríguez-Cruz, 2018b. Application of green compost as amendment in an agricultural soil: Effect on the behaviour of triasulfuron and prosulfocarb under field conditions. *J. Environ. Manage.* 207, 180–191.
- Marín-Benito, J.M., M.J. Carpio, J.M. Ordax, M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín, 2017. Estudio en campo del impacto de dos enmiendas orgánicas en la dinámica de herbicidas en un suelo agrícola y en diferentes características del suelo, en *Estudios en la zona no saturada del suelo* pp. 389–396, vol. 13. Eds. David Moret Fernández y M. Victoria López. Estación Experimental de Aula Dei, Zaragoza.
- Marín-Benito, J.M., M.J. Carpio, M.J. Sánchez-Martín, M.S. Rodríguez-Cruz, 2019. Previous degradation study of two herbicides to simulate their fate in a sandy loam soil: Effect of the temperature and the organic amendments. *Sci. Total Environ.* 653, 1301–1310.
- Marín-Benito, J.M., E. Herrero-Hernández, M.S. Andrades, M.J. Sánchez-Martín y M.S. Rodríguez-Cruz, 2014a. Effect of different organic amendments on the dissipation of linuron, diazinon and myclobutanil in an agricultural soil incubated for different time periods. *Sci. Total Environ.* 476–477, 611–621.
- Marín-Benito, J.M., V. Pot, L. Alletto, L. Mamy, C. Bedos, E. Barriuso y P. Benoit, 2014b. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system. *Sci. Total Environ.* 499, 533–545.
- Marín-Benito, J.M., M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín y L. Mamy, 2015. Modeling fungicides mobility in undisturbed vineyard soil cores unamended and amended with spent mushroom substrates. *Chemosphere* 134, 408–416.
- PPDB, 2019. *Pesticide Properties Database*. UK: University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> [consulta: 6 mayo 2019].
- Siimes, K. y J. Kämäri, 2003. A review of available pesticide leaching models: Selection of models for simulation of herbicide fate in Finnish sugar beet cultivation. *Boreal Environ. Res.* 8, 31–51.
- Šimůnek, J., M.Th. van Genuchten y M. Šejna, 2008. Development and applications of HYDRUS and STANMOD software packages, and related codes. *Vadose Zone J.* 7, 587–600.
- Smith, J., P. Smith y T. Addiscott, 1996. Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models. *NATO ASI Series* 38, 181–199.
- Thevenot, M. y S. Dousset, 2015. Compost effect on diuron retention and transport in structured vineyard soils. *Pedosphere* 25, 25–36.
- Vanderborght, J., y H. Vereecken, 2007. Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone J.* 6, 29–52.
- Wösten, J.H.M., A. Lilly, A. Nemes, C. Le Bas, 1999. Development and use of a database of hydraulic properties of European soils. *Geoderma* 90, 169–185.