

MOVILIDAD DE PESTICIDAS DE DIFERENTE ESTRUCTURA QUÍMICA EN SUELOS AGRÍCOLAS ENMENDADOS CON RESIDUOS ORGÁNICOS DE DISTINTO ORIGEN

E. Herrero-Hernández¹, M. Arienzo², J.M. Ordax¹, J.M. Marín-Benito¹, M.J. Sánchez-Martín¹, M.S. Rodríguez-Cruz¹

¹ Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca, IRNASA-CSIC, Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca, España. msonia.rodriguez@irnasa.csic.es

² Dipartimento di Scienze del Suolo, Pianta, Ambiente e delle Produzioni Animalì, Università Federico II, via Università, 80055 Portici, Napoli, Italy.

RESUMEN. La utilización de residuos orgánicos como enmiendas del suelo puede contribuir a disminuir el riesgo de contaminación del agua subterránea por pesticidas, además de ser un método ecológico y económico para su disposición. Se ha estudiado el efecto de tres residuos orgánicos de diferente origen (lodo de depuradora (LD), orujo de uva (OR) y sustrato postcultivo de hongos (SPCH)) en la movilidad de linuron (herbicida), diazinon (insecticida) y miclobutanil (fungicida) en un suelo de viñedo sin enmendar y enmendado con los residuos, sin incubar e incubado en condiciones ambientales durante un año. El estudio se llevó a cabo en columnas de suelo aplicando un flujo de agua saturado para el lavado de los pesticidas. Las curvas acumuladas en los suelos sin enmendar y enmendados indicaron que la lixiviación de los pesticidas siguió el orden miclobutanil < linuron < diazinon, tanto en los suelos sin incubar como incubados. En los suelos enmendados, la lixiviación de miclobutanil y linuron disminuyó un 23%-66% y un 49%-94%, respectivamente. Sin embargo, la lixiviación de diazinon solamente disminuyó en el suelo enmendado con OR (8%). La cantidad correspondiente al pico máximo de lixiviación disminuyó hasta 8.1, 5.9 y 3.2 veces para miclobutanil, linuron y diazinon, respectivamente, en los suelos enmendados sin incubar y en todos los casos hubo un retraso en la aparición de dicho pico máximo con respecto al suelo sin enmendar. El efecto de los residuos en la lixiviación de los pesticidas fue similar en los suelos incubados durante un año. Tanto en los suelos no incubados como incubados, SPCH disminuyó en mayor medida la lixiviación de miclobutanil y linuron que OR y LD. Sin embargo, hubo una mayor inmovilización del diazinon en el suelo enmendado con OR. Los resultados muestran la capacidad de los residuos orgánicos para disminuir la lixiviación de los pesticidas y la influencia del tipo de residuo y de las características del pesticida en este proceso.

ABSTRACT. The use of organic residues as soil amendments can contribute to decrease the risk of groundwater contamination by pesticides and at the same time is an ecological and economic method to dispose them. The effect of three organic residues with different nature (sewage sludge (LD), grape marc (OR) and spent mushroom substrate (SPCH)) on the mobility of linuron (herbicide), diazinon (insecticide) and myclobutanil (fungicide) has been studied in a vineyard soil unamended and amended with the residues, non-incubated and

incubated, under outdoors conditions for a year. This study has been carried out in soil columns under a saturated water flow for leaching of the pesticides. The cumulative curves in the unamended and amended soils indicated that the leaching of the pesticides followed the order: myclobutanil < linuron < diazinon, in both non incubated and incubated soils. In the amended soils, the leaching of myclobutanil and linuron decreased 23%-66% and 49%-94%, respectively. However, leaching of diazinon only decreased in the OR-amended soil (8%). The amount corresponding to the maximum peak of leaching decreased up to 8.1, 5.9 y 3.2 times for myclobutanil, linuron and diazinon, respectively, in the amended non-incubated soils, and in all cases there were a delay in the appearance of this maximum peak with respect to the unamended soil. The effect of the residues on the pesticide leaching was similar in the soils incubated for a year. In both non-incubated and incubated soils, SPCH decreased in a great extent the leaching of myclobutanil and linuron than OR and LD. However, there was a greater immobilization of diazinon in OR-amended soil. The results show the capacity of these organic residues to decrease the pesticide leaching and the influence of the residue type and the pesticide characteristics on this process.

1.- Introducción

En la actualidad, el aprovechamiento de toda clase de residuos orgánicos (urbanos, agrícolas, agroindustriales y ganaderos) es una prioridad, ya que contribuye a resolver el problema ambiental que provoca su acumulación y además, desde el punto de vista económico, intenta rentabilizar los recursos (Cameron et al., 1997). En España, la legislación existente establece la valorización de residuos orgánicos (MARM, 2009a), que incluye medidas de reciclaje para el aprovechamiento de los recursos que contienen los residuos y para reducir los impactos negativos que su vertido provoca en el medio ambiente.

La valorización de la materia orgánica (MO) de los residuos mediante su uso como enmienda orgánica, directamente en agricultura o después de un proceso de compostaje, tiene un gran interés, ya que el contenido y dinámica de la misma determina la productividad potencial, tanto en los sistemas naturales como en los

cultivados (García-Izquierdo y Lobo-Bedmar, 2008). Concretamente en los suelos agrícolas de Castilla y León que presentan por lo general un contenido bajo o muy bajo en MO (<1%) la aplicación de materiales orgánicos como enmiendas al suelo es una práctica que permite aumentar, o al menos mantener los valores de MO.

Los lodos de depuradora se encuentran entre los residuos orgánicos potencialmente aprovechables y con mayor crecimiento en los últimos años. El uso de estos materiales en el suelo está regulado por la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, a la utilización de lodos con fines agrícolas en suelos. En España, el porcentaje de lodos de depuradora aplicados a la agricultura en 2006 representó el 65% del total generado (MARM, 2009b). Otros residuos biodegradables de interés, producidos también en cantidades elevadas en España, son los generados en la producción del vino (orujo de uva), con un alto contenido en MO sólida y disuelta (Bernal y Gondar Bouzada, 2008), y en el cultivo del champiñón (sustratos postcultivo de hongos), compuestos por los materiales naturales del compost inicial con distinto grado de evolución dependiendo de los procesos posteriores de alteración y/o compostaje a los que son sometidos (Paredes et al., 2009).

Sin embargo, la MO (sólida y líquida) de distinta naturaleza aportada por la aplicación al suelo de los residuos orgánicos anteriormente indicados puede influir en otras prácticas agrícolas, como es la aplicación de pesticidas en agricultura (Briceño et al., 2007). Como es sabido, los principales procesos que afectan al comportamiento de los pesticidas en el suelo, tales como adsorción, movilidad y degradación, dependen en gran medida del contenido de MO del suelo, especialmente cuando los pesticidas agrícolas utilizados son compuestos orgánicos no iónicos, hidrofóbicos, con solubilidad baja o muy baja en agua (Huang et al., 1995).

El estudio presentado en este trabajo forma parte de un proyecto de investigación que tiene como objetivo la realización de estudios básicos dirigidos al conocimiento de la influencia de la MO sólida y/o líquida de los residuos indicados en la adsorción, movilidad y degradación/disipación de pesticidas seleccionados, en función del tiempo de tratamiento de los suelos con los residuos en condiciones ambientales.

En la bibliografía se encuentran estudios sobre la influencia en el comportamiento de pesticidas en suelos de lodos de depuradora (Dolaptsoglou et al., 2007), residuos de la producción del vino (Andrades et al., 2004; Fernández-Bayo et al., 2009) o residuos postcultivo de hongos (Marín-Benito et al., 2009) aplicados al suelo como enmiendas. Generalmente estos trabajos han estado dirigidos al estudio de la influencia en la adsorción de pesticidas por los suelos enmendados. Sin embargo, estudios de movilidad de pesticidas con diferente estructura química en suelos enmendados con residuos orgánicos de distinta naturaleza e incubados en condiciones ambientales son menos frecuentes.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la aplicación al suelo de lodos de depuradora, orujo de uva y residuos postcultivo de hongos en la movilidad del herbicida linuron, el insecticida diazinon y el fungicida miclobutanil en columnas de suelo empaquetadas con un suelo agrícola de la región de Castilla y León con bajo contenido en MO (<1%). La movilidad se ha estudiado en suelos mantenidos en condiciones ambientales durante un mes (suelos no incubados) y un año (suelos incubados).

El linuron, diazinon y miclobutanil son pesticidas representativos de diferentes grupos químicos, empleados en distintos cultivos y se han encontrado por encima de los niveles permitidos en aguas superficiales y subterráneas (Carabias-Martínez et al., 2003; Furtula et al., 2006; Palma et al., 2009).

2.- Material y métodos

2.1.- Suelo

El suelo utilizado en el estudio está localizado en Pesquera de Duero (Valladolid). La muestra corresponde a la capa superficial (0-30 cm) de un suelo dedicado a cultivo de viñedo, cuya textura es franco arenosa. Sus características se determinaron por los métodos habituales de análisis de suelos (MAPA, 1986). El contenido del suelo en arena, limo y arcilla fue de 76.9%, 8.2% y 14.9%, respectivamente. El suelo presentó un contenido en MO de 0.80%, un pH de 7.7 y un contenido en carbonatos de 2.25%.

2.2.- Residuos orgánicos

El lodo de depuradora (LD) procede de los residuos de depuración de aguas residuales domésticas de la ciudad de Salamanca sometidos a un tratamiento anaerobio de estabilización (Aqualia S.A., Salamanca). El orujo de uva (OR) es un residuo obtenido después del prensado y fermentación de la uva y está formado por las semillas y los hollejos de la uva (Bodega San Gabriel, Aranda de Duero). El sustrato postcultivo de hongos (SPCH) comprende una mezcla de sustrato postcultivo de seta y de champiñón re-compostado en condiciones aerobias durante varias semanas para mejorar su uniformidad y estabilidad (INTRAVAL S.L., Pradejón, La Rioja). Las características de estas muestras previamente secadas a temperatura ambiente, homogeneizadas y tamizadas (< 2 mm) se incluyen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los residuos orgánicos seleccionados

Residuos	Humedad %	pH	CO %	COD % del total	N %
LD	77.9	6.1	24.8	1.98	3.72
OR	75.0	5.0	41.8	5.88	3.08
SPCH	37.4	7.1	26.7	1.22	2.20

El carbono orgánico (CO) se determinó por el método modificado de Walkley-Black. El carbono orgánico disuelto (COD) se determinó en una suspensión del

residuo en agua desionizada (relación 1:100) mediante un analizador de carbono Shimadzu 5050 (Shimadzu, Columbia, MD, USA).

2.3.- Pesticidas

El linuron (*N'*-(3,4-diclorofenil)-*N*-metoxi-*N*-metilurea) es un herbicida perteneciente al grupo de las ureas, el diazinon (*O,O*-dietil *O*-2-[6-metil-2-(1-metiletil)-4-pirimidinil] fosforotioato) es un insecticida organofosforado y el miclobutanil (α -butil- α -(4-clorofenil)-1-*H*-1,2,4-triazol-1-propanonitrilo) es un fungicida perteneciente al grupo de los triazoles. El linuron y el diazinon marcados en ^{14}C (actividad específica del linuron 4.13 MBq mg $^{-1}$ y pureza >98% y actividad específica del diazinon 610 MBq g $^{-1}$ y pureza >97%) fueron suministrados por International Isotopes (Munich, Alemania) y los compuestos no marcados fueron suministrados por Riëdel de Haen (Hannover, Alemania). El miclobutanil fue suministrado por Sigma-Aldrich Química SA (Madrid, España). La Tabla 2 recoge las principales características y comportamiento en el suelo de estos compuestos (FOOTPRINT, 2010).

Tabla 2. Características de los pesticidas.

	Linuron	Diazinon	Miclobutanil
Solubilidad _{agua} (mg L $^{-1}$)	63.8	60.0	132
log Kow	3.00	3.69	2.89
pKa	-	2.6	2.3
Koc (mL g $^{-1}$)	620	413-760	226-920
DT50 _{suelo} (días)	48-87	9.1-18.4	35-365
DT50 _{agua} (días)	1460	138-185	-
Indice GUS	2.03	1.14	3.20

2.4.- Preparación de los suelos enmendados

Una cantidad de suelo de ~30 kg fue enmendada con cada uno de los residuos seleccionados en una proporción del 5% (referida a peso seco). El suelo sin enmendar y enmendado con los tres residuos se colocó en contenedores de 60 x 40 x 25 cm situados en invernadero y se mantuvo en condiciones ambientales de temperatura, humedad y luz previamente a la toma de muestras para el estudio de la movilidad de los pesticidas. Después de un mes (suelos no incubados) y un año (suelos incubados), se tomaron muestras del suelo sin enmendar o enmendado con los tres residuos y se tamizaron en el laboratorio por malla de 2 mm de luz. En la Tabla 3 se muestran las características de los suelos sin incubar e incubados.

Tabla 3. Características (pH, carbono orgánico y carbono orgánico disuelto) del suelo sin enmendar y enmendado, después de un mes (suelos no incubados) y un año (suelos incubados) de tratamiento con los residuos.

	Suelos no incubados			Suelos incubados		
	pH	CO (%)	COD (mg g $^{-1}$)	pH	CO (%)	COD (mg g $^{-1}$)
S	7.7	0.47	0.04	7.8	0.58	0.01
S+LD	7.3	2.01	0.13	7.2	1.35	0.04
S+OR	7.4	2.67	0.81	7.0	2.03	0.24
S+SPCH	7.5	2.18	0.36	7.1	1.95	0.07

2.5.- Experimentos de movilidad en columnas

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en columnas de 3 cm (d.i.) x 20 cm (longitud) empaquetadas con 100 g del suelo sin enmendar o enmendado con los diferentes residuos orgánicos. Cada columna fue previamente saturada con agua hasta alcanzar una humedad equivalente a la capacidad de campo del suelo para eliminar el aire atrapado en los poros del suelo.

El volumen de poro de las columnas empaquetadas se calculó como la diferencia de peso entre el suelo saturado con agua y el suelo seco. En la parte superior de las columnas se aplicó 1 mg de pesticida disuelto en 1 mL de metanol. Cada experimento se llevó a cabo por duplicado. Se pasaron 500 mL de agua a través de las columnas de suelo bajo condiciones de flujo saturado con una bomba peristáltica Gilson Miniplus 3 (Gilson, Inc., Middleton, WI, USA) y una velocidad de flujo de 1 mL min $^{-1}$. Se recogieron fracciones de la solución lixiviada (15 mL) con un colector de fracciones automático Gilson F203.

Después de la lixiviación de los pesticidas, las columnas se cortaron en tres segmentos y se pesó el suelo de cada segmento. Para determinar la concentración de pesticida en cada segmento de suelo, se tomaron 5 g de suelo (por duplicado) y se llevó a cabo la extracción con 10 mL de metanol agitando durante 24 h. No hubo degradación de en el transcurso del experimento de movilidad de acuerdo con estudios previos de degradación de estos compuestos en los mismos suelos (Marín-Benito et al. 2010).

El ión cloruro (Cl $^{-}$) se utilizó como trazador para describir las características de dispersión de las columnas de suelo. La cantidad de Cl $^{-}$ aplicado a las columnas fue de 47 mg (1 mL de una solución de KCl de 100 g L $^{-1}$ en agua). Las concentraciones del ión Cl $^{-}$ fueron determinadas utilizando un cromatógrafo iónico (Metrohm Ltd., Switzerland) con un detector de conductividad.

2.6.- Análisis de los pesticidas

El ^{14}C -linuron o ^{14}C -diazinon fueron cuantificados añadiendo 4 mL de líquido de centelleo a 1 mL de la fracción lixiviada o extraída del suelo y midiendo la actividad en un contador de centelleo líquido Beckman LS6500 (Beckman Instruments, Inc., CA, USA).

La concentración de miclobutanil en los lixiviados y en los extractos del suelo se determinó mediante LC/MS en un sistema cromatográfico Waters (Waters Assoc., Milford, MA, USA) equipado con un módulo multidisolvente e2695 y un muestreador automático, conectado a un espectrómetro de masas ZQ. La separación se llevó a cabo en una columna Waters Symmetry C18 (75 x 4.6 mm d.i., 3.5 μm de tamaño de partícula) con una fase móvil formada por 75:25 metanol/agua con 0.1% de ácido fórmico, con un flujo de fase móvil de 0.3 mL min $^{-1}$ y un volumen de inyección de 20 μL . La detección se llevó a cabo por MS en modo ESI(+) monitorizando el ión molecular (m/z) 289.1. Bajo estas condiciones el tiempo de retención del fungicida fue 6.3 min.

3.- Resultados y discusión

3.1.- Movilidad de pesticidas en suelos no incubados

En la Fig. 1 se muestran las curvas de lixiviación de linuron, diazinon y miclobutanil en columnas de suelo sin enmendar y enmendado con LD, OR y SPCH (no incubados), así como la curva de lixiviación del ión Cl⁻.

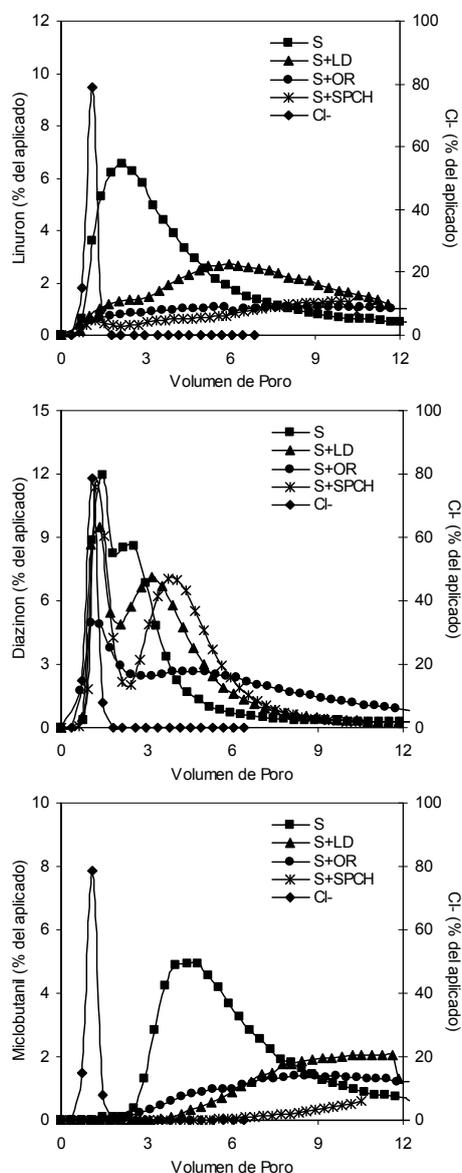


Fig. 1. Curvas de lixiviación del ión cloruro (Cl⁻) y del linuron, diazinon y miclobutanil en columnas de suelo sin enmendar (S) y enmendado con los distintos residuos orgánicos (LD, OR y SPCH) (suelos no incubados).

El ión trazador Cl⁻ no sufre retención o degradación en el suelo y es indicador del flujo de agua en columnas de suelo (Biggar y Nielsen, 1962). Las curvas de lixiviación del ión Cl⁻ fueron simétricas, mostrando un pico máximo a 1 volumen de poro (VP), como es habitual en la percolación de iones trazadores cuando el volumen de agua que rellena los poros de la columna eluye.

En la Tabla 4 se incluyen las cantidades máximas y los volúmenes de poro (VP) correspondientes a los picos máximos de las curvas de lixiviación y las cantidades totales lixiviadas y retenidas en las columnas de suelo, expresadas como porcentaje de la cantidad de pesticida añadida inicialmente. Las curvas de lixiviación de linuron, diazinon y miclobutanil en el suelo sin enmendar comenzaron a 0.74, 0.76 y 1.44 VP, respectivamente, indicando una rápida lixiviación del linuron y diazinon y una lixiviación más lenta del miclobutanil. Las curvas de lixiviación de los tres pesticidas en el suelo sin enmendar fueron asimétricas con una lixiviación más lenta después de alcanzarse el pico máximo de lixiviación, indicando una cierta interacción entre el pesticida y los componentes del suelo dependiente del tiempo que es atribuida a procesos de adsorción o transporte en condiciones de no-equilibrio (Brusseau et al., 1989).

Tabla 4. Cantidades lixiviadas (Pmax) y volumen de poro (VP) correspondientes al pico máximo, cantidades de pesticida retenido y lixiviado (% del aplicado) en columnas de suelo sin enmendar o enmendado con los residuos orgánicos, sin incubar (NI) o incubados (I) y constantes de adsorción de Freundlich (Kf) de los pesticidas por los suelos (Rodríguez-Cruz et al., 2010).

Parámetro	Linuron		Diazinon		Miclobutanil	
	NI	I	NI	I	NI	I
<i>Suelo</i>						
Pmax (%)	6.54	7.54	11.9	13.7	4.93	7.06
VP	2.16	2.29	1.46	1.55	4.41	3.27
Retenido (%)	20.1	17.5	5.74	6.64	9.43	10.1
Lixiviado (%)	76.3	84.9	76.1	92.3	65.1	89.3
Kf	2.54	3.74	0.58	1.35	2.12	4.00
<i>Suelo+LD</i>						
Pmax (%)	2.70	2.19	9.52	9.58	2.07	1.38
VP	5.94	5.41	1.38	1.27	11.3	10.9
Retenido (%)	32.1	38.3	3.89	4.63	72.7	71.9
Lixiviado (%)	58.7	53.8	87.9	81.5	33.3	19.8
Kf	6.04	4.98	1.74	1.50	6.50	8.64
<i>Suelo+OR</i>						
Pmax (%)	1.10	2.32	4.95	6.58	1.41	1.42
VP	9.46	4.64	1.02	1.37	8.54	8.44
Retenido (%)	69.5	49.1	32.3	10.3	68.3	67.4
Lixiviado (%)	32.2	52.7	69.9	79.0	29.4	30.0
Kf	9.71	5.63	3.89	2.86	4.98	5.74
<i>Suelo+SPCH</i>						
Pmax (%)	1.32	1.69	11.4/	10.0	0.61	0.82
VP	9.59	6.61	7.03/	4.98	10.5	11.0
Retenido (%)	69.0	60.1	3.73/	3.18	83.6	70.4
Lixiviado (%)	26.2	39.5	1.21/	1.26	4.20	8.88
Kf	10.4	8.72	1.90	1.59	13.9	12.8

La cantidad lixiviada correspondiente al pico máximo y los valores de VP del pico máximo en columnas de suelo sin enmendar fueron respectivamente: 11.9% y 1.46 para diazinon, 6.54% y 2.16 para linuron y 4.93% y 4.41 para miclobutanil. Los picos máximos de linuron y miclobutanil fueron 1.3-2.4 veces menores que los de diazinon. Las cantidades lixiviadas de pesticidas después

de añadir 500 mL de agua a la columna fueron inferiores a la cantidad aplicada y en todas las columnas se encontraron cantidades residuales de pesticida repartidas de manera uniforme o heterogénea en los tres segmentos de la columna.

Los residuos orgánicos utilizados como enmienda del suelo modificaron significativamente la lixiviación de todos los pesticidas (Fig. 1) y en general se produjo un aumento en la retención de los pesticidas por los suelos enmendados como consecuencia del aumento en CO de estos suelos (Tabla 3). En trabajos previos, se ha observado que la MO del suelo es el principal factor que influye en la adsorción de estos compuestos por suelos naturales y agrícolas (Arienzo et al., 1994a; Sánchez-Camazano et al., 2000; Yu et al., 2006).

Las curvas de lixiviación de miclobutanil y linuron mostraron una disminución considerable de la lixiviación del pesticida. Las curvas obtenidas indican un lavado continuo de miclobutanil o linuron sin que aparezca claramente un pico máximo en las curvas de lixiviación (Fig. 1). Solamente se obtuvieron pequeños picos máximos aunque a VP más elevados que en las columnas de suelo sin enmendar (Tabla 4). La lixiviación de linuron y miclobutanil en suelos enmendados siguió el orden: S+LD > S+OR > S+SPCH, siendo el SPCH el residuo orgánico con mayor capacidad para reducir la lixiviación de estos pesticidas en el suelo (Tabla 4).

Diazinon es más hidrofóbico que linuron y miclobutanil, sin embargo el efecto de la presencia de enmiendas orgánicas en el suelo sobre la inmovilización de diazinon es menor que el observado para miclobutanil y linuron. Solamente en el suelo enmendado con OR la cantidad total lixiviada disminuyó y la retención del insecticida aumentó con respecto al suelo sin enmendar. En el S+LD y el S+SPCH la lixiviación de diazinon aumentó con respecto al suelo sin enmendar. Las curvas de lixiviación de diazinon presentaron también una cinética de lavado diferente. Un primer pico apareció alrededor de 1 VP, indicando una rápida lixiviación de parte del compuesto, con una prolongación asimétrica o segundo pico a VP mayores, indicando posiblemente que una fracción del compuesto se moviliza con una cinética más lenta. Este comportamiento podría ser debido a distintos procesos que intervienen en el transporte de estos compuestos entre ellos el de adsorción por los componentes del suelo o por el CO de los residuos (Sánchez-Martín et al., 1997). El segundo pico máximo presenta menor concentración en los suelos enmendados que en el suelo sin enmendar (Tabla 4).

Los resultados sugieren que los pesticidas son adsorbidos por el CO exógeno de los residuos, dando lugar a una modificación de las cinéticas de lixiviación de los pesticidas y de las cantidades retenidas que depende de la naturaleza de estos residuos y del tipo de carbono orgánico (total o disuelto) aportado, así como de las propiedades del pesticida. En estudios previos de movilidad en columnas de suelos, se encontró un aumento en la retención de linuron en suelos enmendados con turba, compost de residuos urbanos y tetradeciltrimetilamonio (Sánchez-Camazano et al., 2000)

y una disminución en la lixiviación de diazinon en suelos enmendados con turba, ácidos húmicos, compost de residuos urbanos y hexadeciltrimetilamonio (Arienzo et al., 1994b; Sánchez-Camazano et al., 1997), relacionando el efecto de las enmiendas en la movilidad de los pesticidas con su composición y su contenido en carbono.

3.2.- Movilidad de pesticidas en suelos incubados

Las curvas de lixiviación de los pesticidas en las columnas de suelo sin enmendar se modificaron para los tres pesticidas y el porcentaje lixiviado aumentó con respecto al de los suelos sin incubados. Las curvas presentaron también una forma asimétrica con una cola final. La cantidad lixiviada correspondiente al pico máximo aumentó y el VP correspondiente disminuyó (Tabla 4), indicando un aumento en la cantidad de compuesto lixiviado y una disminución en la retención al aumentar el tiempo de tratamiento de los residuos con el suelo. La lixiviación de los pesticidas en los suelos enmendados fue menor que la lixiviación en el suelo sin enmendar (Tabla 4). En suelos enmendados con OR y SPCH, la cantidad lixiviada correspondiente al pico máximo de linuron aumentó y el VP disminuyó con respecto a los suelos sin incubados, indicando un aumento de la lixiviación de linuron en estos suelos con el tiempo de incubación. La lixiviación de miclobutanil en suelos enmendados disminuyó en S+LD, fue similar en el S+OR y aumentó en el S+SPCH al igual que para el linuron.

En los suelos enmendados las cantidades totales lixiviadas de diazinon fueron parecidas, aunque la aparición de los picos máximos y las cantidades lixiviadas correspondientes a dichos picos máximos fueron diferentes y se produjo a valores de VP crecientes: S+LD < S+SPCH < S+OR, indicando una lixiviación más lenta en el S+OR como también se observó en este mismo suelo sin incubados. En general, la cantidad de pesticida retenido disminuyó en los suelos enmendados con OR y SPCH y aumentó en los suelos enmendados con LD para los tres pesticidas estudiados con respecto a los suelos sin incubados.

Los resultados de lixiviación de los tres pesticidas están de acuerdo con la adsorción de linuron, diazinon y miclobutanil por estos suelos determinada en un estudio previo, utilizando la técnica de batch en equilibrio (Rodríguez-Cruz et al., 2010). Así, se ha encontrado una correlación negativa significativa ($r=0.89$, $p<0.001$) entre las constantes de adsorción de Freundlich (K_f) y las cantidades totales lixiviadas (Tabla 4) cuando se consideraron conjuntamente los tres pesticidas y los suelos incubados y no incubados.

4.- Conclusiones

El uso de residuos orgánicos como enmiendas del suelo modifica las cinéticas de lixiviación de pesticidas no iónicos con carácter hidrofóbico en suelos después de la aplicación de 500 mL de agua. El SPCH fue más efectivo en la retención de miclobutanil y linuron, mientras que el

OR facilitó la retención en mayor medida de diazinón en las columnas de suelo. Los residuos orgánicos disminuyeron la concentración del pico máximo 2.4-6.0 veces para linuron, 1.2-3.6 veces para diazinon y 2.4-8.6 veces para miclobutanil. Las curvas de lixiviación de los pesticidas en los suelos incubados durante un año fueron similares a las de los suelos sin incubar manteniéndose el efecto de los residuos orgánicos sobre la movilidad de los pesticidas. Los resultados obtenidos indican que la aplicación simultánea de enmiendas orgánicas y pesticidas a los suelos podría alterar la movilidad de pesticidas y el grado de modificación dependerá de la naturaleza de la enmienda y de las características de los pesticidas.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Castilla y León (proyecto CSI03A09). Los autores agradecen a L.F. Lorenzo y A. González por su asistencia técnica y a Aqualia S.A., Intraval S.L. y Bodega San Gabriel por su colaboración. J.M. Marín agradece al CSIC por su beca JAE-predocctoral y E. Herrero agradece al CSIC por su contrato JAE-doctor.

5.- Referencias

- Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J. y Sánchez-Camazano, M., 2004. Effect of the addition of wine distillery wastes to vineyard soils on the adsorption and mobility of fungicides. *J. Agric. Food Chem.* 52, 3022–3029.
- Arienzo, M., Crisanto, T., Sánchez-Martín, M.J. y Sánchez-Camazano, M., 1994a. Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (¹⁴C) diazinon. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1803–1808.
- Arienzo, M., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J. y Crisanto, T., 1994b. Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils. *Chemosphere* 29, 1245–1252.
- Bernal, M.P. y Gondar, D.M., 2008. Producción y gestión de los residuos orgánicos: situación actual a nivel mundial, comunitario y estatal. En: Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (Eds.): *Compostaje*, pp. 9-41. Mundi Prensas, Madrid.
- Biggar, J.W. y Nielsen, D.R., 1962. Miscible displacement. II Behaviour of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 126, 125–128.
- Briceno, G., Palma, G. y Durán, N., 2007. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 233–271.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E. y Rao, P.S.C., 1989. Modelling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resour. Res.* 25, 1971–1988.
- Cameron, K.C., Di, H.J. y McLaren, R.G., 1997. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes?. *Aust. J. Soil Res.* 35, 995–1035.
- Carabias Martínez, R., Rodríguez Gonzalo, E., Fernández Laespada, M.E., Calvo-Seronero, L. y Sánchez San Román, F.J., 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Res.* 37, 928–938.
- Dolaptsoglou, C., Karpouzias, D.G., Menkissoglu-Spiroudi, U., Elftherohorinos, I. y Voudrias, E.A., 2007. Influence of different organic amendments on the degradation, metabolism, and adsorption of terbuthylazine. *J. Environ. Qual.* 36, 1793–1802.
- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R. y Romero, E., 2009. Effect of vermicomposts from wastes of the wine and alcohol industries in the persistence and distribution of imidacloprid and diuron on agricultural soils. *J. Agric. Food Chem.* 57, 5435–5442.
- FOOTPRINT. 2010. *The FOOTPRINT Pesticide Properties Database (PPDB)*. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>. University of Hertfordshire.
- Furtula, V., Derksen, G. y Colodey, A., 2006. Application of automated mass spectrometry deconvolution and identification software for pesticide analysis in surface waters. *J. Environ. Sci. Health B* 41, 1259–1271.
- García Izquierdo, C. y Lobo Bedmar, M.C., 2008. Rehabilitación de suelos degradados y contaminados mediante la aplicación de compost. En: Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (Eds.): *Compostaje*. pp. 425–448. Mundi Prensas, Madrid.
- Huang, P.M., Berthelin, J., Bollag, J.M., McGill, W.B. y Page, A.L., 1995. *Environmental Impact of Soil Component Interactions*. 450 pp. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- MAPA, 1986. *Métodos oficiales de Análisis*. 3, pp. 93–208. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Dirección General de Política Alimentaria, Secretaría General Técnica, Madrid, España.
- Marín Benito, J.M., Ordax J.M., Herrero Hernández, E. Andrades, M.S., Sánchez Martín, M.J. y Rodríguez Cruz, M.S., 2010. Efecto de distintas enmiendas orgánicas en la degradación de linuron, diazinon y miclobutanil en un suelo agrícola. En: Copicentro Granada (Eds.): *IV Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo. El suelo: Funciones y manejo*, pp. 363-375. Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, Granada.
- Marín-Benito, J.M., Sánchez Martín, M.J., Andrades, M.S., Pérez-Clavijo, M. y Rodríguez-Cruz, M.S., 2009. Effect of spent mushroom substrate amendment of vineyard soils on the behavior of fungicides: 1. Adsorption-desorption of penconazole and metalaxyl by soils and subsoils. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9634–9642.
- MARM, 2009a. Estrategia de Desvíos de Residuos Biodegradables de Vertederos. En: *Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015*. BOE 49, pp. 19965-19976. Ministerio de Medio Ambiente y Medo Rural y Marino.
- MARM, 2009b. Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas. En: *Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015*. BOE 49, pp. 19948-19952. Ministerio de Medio Ambiente y Medo Rural y Marino.
- Palma, P., Kuster, M., Alvarenga, P., Palma, V.L., Fernandes, R.M., Soares, A.M.V.M., López De Alda, M.J., Barceló, D. y Barbosa, I.R., 2009. Risk assessment of representative and priority pesticides in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Int.* 35, 545–551.
- Paredes, C., Medina, E., Moral, R., Pérez-Murcia, M.D., Moreno-Caselles, J., Bustamante, M.A. y Cecilia, J.A., 2009. Characterization of the different organic matter fractions of spent mushroom substrate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 40, 150–161.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández, E., Ordax, J.M., Marín-Benito, J.M., Azarkan, S., Draoui, K. y Sánchez-Martín, M.J., 2010. Adsorption of pesticides by sewage sludge, grape marc and spent mushroom substrate and by soils amended with these organic residues. En: Bufo, S.A. y Scranò, L. (Eds.): *Proceedings of the 6th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment*, pp. 217-219. University of Basilicata, Italy.
- Sánchez-Camazano, M., Iglesias-Jiménez, E. y Sánchez-Martín, M.J., 1997. City refuse compost and sodium dodecyl sulphate as modifiers of diazinon leaching in soil. *Chemosphere* 35, 3003–3012.
- Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J. y Delgado-Pascual, R., 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3018–3026.
- Sánchez-Martín, M.J., Piccolo, A., Sánchez-Camazano, M. y Arienzo, M., 1997. Diazinon leaching through a sandy soil amended with different humic materials. *Toxicol. Environ. Chem.*, 62, 21–33.
- Yu, Y.L., Wu, X.M., Li, S.N., Fang, H., Zhan, H.Y. y Yu, J.Q., 2006. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environ. Pollut.* 141, 428–433.