

MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE PENCONAZOL Y METALAXIL EN COLUMNAS DE SUELO DE VIÑEDO SIN ENMENDAR Y ENMENDADOS CON SUSTRATO POST-CULTIVO DE HONGOS

J.M. Marín Benito¹, L. Mamy², M.S. Rodríguez Cruz¹, M.J. Sánchez Martín¹

¹ Procesos de Degradación del Medioambiente y su Recuperación, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca, (IRNASA-CSIC), Cordel de Merinas 40-52, 37078 Salamanca. E-mail: jesusm.marin@irnasa.csic.es

² UR251 Physicochimie et Ecotoxicologie des Sols des Agrosystèmes Contaminés, Institut National de Recherche Agronomique, (INRA), Route de St Cyr, 78026 Versailles Cedex, France. E-mail: laure.mamy@versailles.inra.fr

RESUMEN. El objetivo de este trabajo fue comparar los resultados experimentales obtenidos en el estudio de movilidad de dos fungicidas, metalaxil y penconazol, en columnas de suelo de viñedo sin alterar (40 cm x 9 cm d.i.) con las predicciones obtenidas mediante el modelo PRZM (Pesticide Root Zone Model) parametrizado con datos de laboratorio. Se tomaron columnas de suelo en parcelas experimentales situadas en tres suelos de viñedo diferentes de La Rioja (España) y con tres tratamientos diferentes cada una de ellas (suelo natural y suelo enmendado con sustrato post-cultivo de hongos fresco o compostado). La lixiviación de los fungicidas se llevó a cabo inmediatamente después de su aplicación y después de un proceso de incubación en el suelo de 77 días. En ambos casos la lixiviación se efectuó en condiciones de flujo no saturado.

Los resultados obtenidos en la modelización para el fungicida más hidrofóbico, penconazol, se ajustaron en todos los casos con un alto nivel de correlación ($r > 0.88$) a los obtenidos experimentalmente sin necesidad de calibrar el modelo. Estos resultados indicaron, en todas las columnas estudiadas, la ausencia de penconazol en los lixiviados y una distribución vertical similar en el perfil del suelo, encontrándose prácticamente la totalidad del fungicida añadido en la capa superior del suelo (0-8cm). Mientras que para el caso del fungicida menos hidrofóbico, metalaxil, y el metabolito CGA 62826 generado a partir de su degradación durante el período experimental, fue necesario calibrar el modelo para tratar de mejorar la correlación entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales de lixiviación y distribución vertical en el perfil del suelo.

ABSTRACT. The objective of this work was to compare the experimental results obtained in the mobility study of two fungicides, penconazole and metalaxyl, in undisturbed vineyard soil columns (40 cm x 9 cm d.i.) with predictions obtained by the PRZM3 (Pesticide Root Zone Model) parameterized with laboratory data. Soil cores were collected from experimental plots in three different vineyard soils of La Rioja (Spain). Three different treatments were tested in each soil, natural soil and soil amended with fresh or composted spent mushroom substrate. Leaching of fungicides was performed in non-incubated and incubated (outdoors for 77 days) undisturbed soil cores under unsaturated flow conditions.

For the most hydrophobic fungicide, penconazole, the predictions obtained by the model were highly correlated ($r > 0.88$) with the experimental results in all cases, and it was not necessary to calibrate the model. These results

indicated, in all columns studied absence of penconazole in the leachates, a similar vertical distribution within the soil profile, and retention of practically all of the fungicide added into the topsoil (0-8cm). For the less hydrophobic fungicide metalaxyl, and the CGA 62826 metabolite generated from the degradation of metalaxyl during the experimental period, it was necessary to calibrate the model. After calibration, the correlation between model predictions and experimental results of leaching and vertical distribution within the soil profile greatly improve.

1.- Introducción

La industria del cultivo de hongos está buscando usos ambientales, agrícolas e industriales para los sustratos postcultivo de hongos (SMS) generados en su ciclo productivo atendiendo a las crecientes cantidades que se acumulan anualmente. La producción de hongos representa la segunda actividad más importante en la región de La Rioja (norte de España) después del cultivo de la vid. Así, la industria de los hongos generó en esta región unas 325000 toneladas de SMS en 2007 de la producción de *Agaricus bisporus*, *Pleurotus* spp., y *Lentinula edodes* o Shiitake. Los SMS se han utilizado, en diferentes partes del mundo, como alimento para animales, como biocombustibles y en biorremediación de suelos. Sin embargo, su uso más frecuente ha sido como enmienda orgánica del suelo en invernaderos y en campo ya que el alto contenido en nutrientes y materia orgánica (MO) que presentan estos residuos orgánicos los convierten, tras un proceso de compostaje, en un interesante abono y/o enmienda del suelo para aumentar el contenido de MO de suelos cuyo contenido sea bajo, como generalmente ocurre en los suelos de viñedo de la región riojana.

Los SMS contienen altas cantidades de MO sólida y disuelta, que pueden modificar la dinámica de plaguicidas en el suelo, tales como la adsorción, la movilidad y la degradación. La adsorción de pesticidas orgánicos hidrofóbicos se relaciona frecuentemente con el contenido en MO sólida del suelo, mientras que su movilidad se relaciona, en general, con la MO disuelta (Kozak, 1996, Briceño et al., 2007). De hecho algunos estudios han revelado una reducción de la lixiviación de estos compuestos orgánicos en suelos enmendados debido a un

aumento de la adsorción mientras que otros han puesto de manifiesto un aumento de su movilidad

El objetivo de este trabajo fue comparar los resultados experimentales obtenidos en el estudio de movilidad de los fungicidas penconazol y metalaxil en columnas sin alterar de suelo de viñedo no enmendado y enmendado con SMS fresco o compostado con las predicciones obtenidas mediante el modelo PRZM (Pesticide Root Zone Model) parametrizado con datos de laboratorio. Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de flujo no saturado en columnas no incubadas e incubadas durante 77 días en condiciones ambientales. Los modelos biofísicos son eficientes herramientas ampliamente empleadas en la predicción del destino medioambiental de pesticidas, integrando diferentes condiciones medioambientales e hidrológicas, y las propiedades químicas de los pesticidas (Mamy et al. 2008). Entre estos modelos se encuentra el PRZM (Carsel et al. 1998) que es ampliamente utilizado ya que ha proporcionado resultados fiables en un amplio número de estudios (Garrat et al. 2002; Jackson, 2003).

2.- Material y métodos

2.1. Suelos y Columnas de suelo

Las muestras de suelo a nivel superficial (0-30cm) y subsuperficial (30-60cm) para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas y de los parámetros de adsorción-desorción, así como las columnas de suelo sin alterar (40 cm x 9 cm d.i.), se tomaron *in situ* en parcelas experimentales (~ 1 ha) preparadas en tres suelos de viñedo con tres tratamientos diferentes: suelo natural y suelo enmendado con sustrato postcultivo de hongos fresco (SMS-F) o compostado (SMS-C) (dosis = 25 t ha⁻¹ peso seco). Los suelos estaban ubicados en Sajazarra (SA), Aldeanueva (AL) y Viana (V), todos ellos en la región de La Rioja (España). Las características fisicoquímicas de los suelos determinadas por métodos oficiales de análisis (MAPA, 1986) y el procedimiento seguido para la toma de muestras de los suelos y de las columnas de suelo sin alterar, análisis de fungicidas y estudio de los procesos de adsorción y movilidad se encuentra descrito en Marín-Benito et al. (2009a, b).

2.2. Sustrato postcultivo de hongos

El sustrato postcultivo de hongos (SMS) fue suministrado por INTRAVAL, Grupo Medioambiental TRADEBE, S.L. (La Rioja, España) después del cultivo de *Agaricus bisporus*. El residuo se utilizó fresco (SMS-F) y compostado (SMS-C) y sus características se recogen en Marín-Benito et al. (2009a).

2.3. Fungicidas

Metalaxil y penconazol (>97% pureza) fueron suministrados por Novartis Crop Protection AG (Basel, Suiza) y el metabolito CGA62826 del metalaxil por Syngenta Crop Protection (Basel, Suiza). Ambos fungicidas son sólidos y presentan una solubilidad en agua y unos

valores de log K_{ow} de 73 mg L⁻¹ (20° C) y 3.72 (pH 5.72, 25° C) para el penconazol y 8400 mg L⁻¹ (22° C) y 1.75 (25° C) para el metalaxil (Tomlin, 2000).

2.4. Modelización mediante PRZM 3.12

El PRZM es un modelo unidimensional, dinámico y compartimental utilizado para simular el movimiento de compuestos químicos dentro de la zona no saturada del suelo que se encuentra inmediatamente por debajo de la raíz de la planta. Los parámetros relativos a la adsorción y degradación del penconazol, metalaxil y su metabolito mayoritario (CGA 62826) necesarios para parametrizar el modelo se determinaron previamente en el laboratorio (Marín-Benito et al. 2009a, b; Marín-Benito et al., 2010), excepto el tiempo de vida medio del metabolito CGA 62826 que se tomó de la base de datos FOOTPRINT (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/>) (Tabla 1). Otros parámetros se estimaron utilizando funciones pedotransferencia o incluso analogías con la parametrización de situaciones similares (FOCUS, 2000). Los datos climatológicos se tomaron de la estación meteorológica más próxima al área donde se llevaron a cabo los experimentos.

Tabla 1. Tiempos de vida media (días) de los fungicidas en el suelo no enmendado y enmendado con SMS.

Fungicida	Suelo	S + SMS-C	S+ SMS-F
Metalaxil	41.75	61.3	33.0
CGA 62826	53	53	53
Penconazol	182	1733	204

Para evaluar la bondad de interpretación del modelo se determinaron los siguientes índices estadísticos (Smith et al. 1996): 1. El coeficiente de correlación lineal simple r , el cual es una medida del grado de asociación entre la simulación y la medida, e indica si la forma de la simulación trazada es similar a los datos medidos o no:

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

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. Si $r=+1$ (-1), existe una perfecta correlación positiva (negativa) entre los valores simulados y medidos; si $r=0$, no existe correlación entre las simulaciones y las medidas.

2. La raíz del error cuadrado $RMSE$ que proporciona un término porcentual para la diferencia total entre los valores predichos y observados:

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

El límite inferior para el *RMSE* es 0, en cuyo caso no hay diferencia entre los valores medidos y simulados.

3. El coeficiente de masa residual *CRM* da una indicación de la consistencia de los errores en la distribución de todos los valores simulados a través de todas las medidas sin tener en cuenta el orden de las medidas:

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n P_i}{\sum_{i=1}^n O_i} \quad (3)$$

Un valor negativo (positivo) de *CRM* indica que la mayoría de los valores predichos son mayores (menores) que los valores medidos. Si *CRM*=0 indica la ausencia de tendencia alguna en la distribución de los valores pronosticados con respecto a los valores medidos.

3.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la modelización del comportamiento de lixiviación del fungicida más hidrofóbico, penconazol, tanto en las columnas no incubadas como incubadas, se corresponden perfectamente con los resultados obtenidos experimentalmente por Marín-Benito et al. (2009b) ya que en ambos casos no se detectaron concentraciones del fungicida, o al menos significativas, en los lixiviados de las columnas como consecuencia posiblemente de su fuerte adsorción por los suelos estudiados (Marín-Benito et al. 2009a). Por otro lado, los resultados obtenidos en la modelización de la distribución vertical del fungicida en el perfil de suelo se ajustaron en todas las columnas estudiadas, como muestran los coeficientes de correlación simple ($r > 0.88$) (Tabla 2) a los resultados obtenidos experimentalmente sin necesidad de tener que calibrar el modelo en ninguno de sus parámetros. La distribución vertical del penconazol en el perfil del suelo fue análoga en todos los casos. En general, la cantidad de penconazol retenido disminuyó con la profundidad, encontrándose retenido prácticamente la totalidad del fungicida añadido en la capa superior del suelo

(0-8cm) (Fig. 1). Además, las cantidades totales de fungicida retenidas experimentalmente y las predichas por el modelo fueron muy similares tanto en las columnas incubadas como en las no incubadas como se muestra en la Tabla 2, estando en algunos casos ligeramente sobreestimadas y en otros ligeramente subestimadas por el modelo, como evidencia un *CRM* negativo y positivo, respectivamente.

Por el contrario, para el caso del fungicida menos hidrofóbico, metalaxil, y su metabolito mayoritario (CGA 62826) no fue posible obtener una correlación significativa entre el comportamiento predicho por el modelo PRZM y el determinado experimentalmente en los correspondientes estudios de lixiviación y distribución vertical en el perfil del suelo. Además, los índices estadísticos que representan la bondad de ajuste de los resultados modelizados y experimentales no fueron buenos en general (datos no mostrados), tanto para las columnas incubadas como para las no incubadas cuando no se realizó la calibración de ninguno de los parámetros. Como consecuencia de estos resultados iniciales se intentó calibrar el modelo con el objetivo de conseguir una mejor descripción de la lixiviación y retención del metalaxil y su metabolito a lo largo de la columna. Los parámetros que se calibraron fueron: 1) Los tiempos de vida media del metalaxil (DT_{50}) y su metabolito, ya que los valores de DT_{50} del metalaxil utilizados fueron determinados en el laboratorio y no en campo. Estos valores de DT_{50} correspondían a cinéticas de degradación de metalaxil en muestras enmendadas con un porcentaje de SMS más elevado que el aplicado en el campo a los suelos en los estudios de adsorción y movilidad y de características similares pero no iguales. Por otra parte, los valores de DT_{50} utilizados para el metabolito fueron tomados de la base de datos FOOTPRINT. 2) Los valores de K_d tanto para el metalaxil como para su metabolito, ya que los valores utilizados para este parámetro fueron determinados mediante el método “batch” en equilibrio cuyo fundamento podría justificar la obtención de valores de K_d mayores que si se determinasen directamente en el campo.

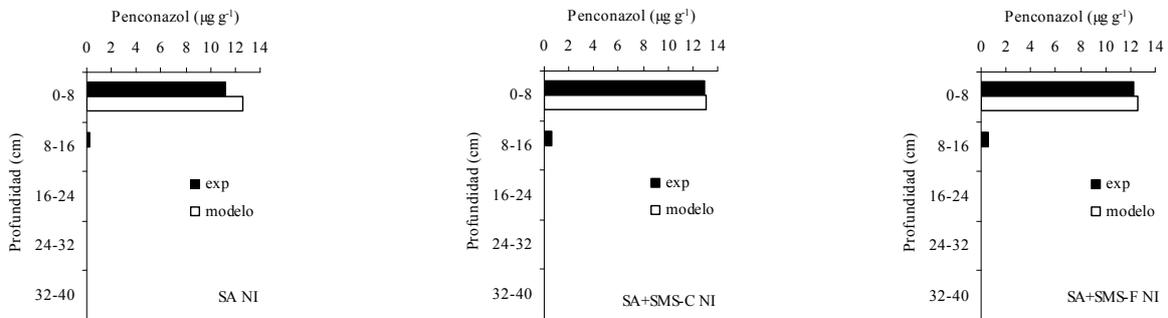


Fig 1. Distribución vertical de penconazol en las columnas de suelo SA, SA+SMS-C y SA+SMS-F no incubadas.

Tabla 2. Concentraciones de penconazol retenidas en el suelo, determinadas experimentalmente (C_{exp} , $\mu\text{g}_{\text{penconazol}} \text{g}^{-1} \text{suelo}$) y predichas por el modelo (C_{mod} , $\mu\text{g}_{\text{penconazol}} \text{g}^{-1} \text{suelo}$) e índices de bondad de ajuste de las predicciones del PRZM de distribución vertical en el perfil de suelo.

Suelo	No incubadas					Incubadas				
	C_{exp}	C_{mod}	r	RMSE	CRM	C_{exp}	C_{mod}	r	RMSE	CRM
SA	11.590	12.632	0.999	27.360	-0.090	12.117	12.575	0.965	81.929	-0.038
SA+SMS-C	13.684	13.081	0.999	8.923	0.044	15.918	13.076	0.999	32.731	0.179
SA+SMS-F	13.136	12.641	0.999	13.346	0.038	10.163	12.589	0.998	73.255	-0.239
AL	12.264	13.058	0.913	110.268	-0.065	10.590	12.987	0.996	39.024	-0.226
AL+ SMS-C	12.013	12.659	0.999	17.280	-0.054	16.393	12.653	0.999	42.271	0.228
AL+ SMS-F	13.761	12.645	0.935	73.825	0.081	9.215	12.613	0.999	98.230	-0.369
V	10.405	12.645	0.996	75.248	-0.215	9.886	12.621	0.999	81.915	-0.277
V+ SMS-C	11.659	12.661	0.999	35.026	-0.086	16.132	12.653	0.951	53.635	0.216
V+ SMS-F	13.812	12.653	0.898	86.451	0.084	11.677	12.621	0.883	122.303	-0.081

La calibración conjunta de estos parámetros en el modelo no permitió mejorar las predicciones y esto condujo a calibrar el modelo sólo a través de la calibración de los valores de K_d puesto que el modelo resultó ser, para el caso particular del metalaxil en estos suelos, más sensible a este parámetro que a los valores de DT_{50} . Los resultados obtenidos mediante la calibración de los valores de K_d no permitieron obtener una perfecta y simultánea simulación de las curvas de lixiviación y de la distribución del metalaxil y su metabolito a lo largo del perfil del suelo, de las cantidades totales retenidas y lixiviadas, así como unos aceptables índices estadísticos para ambos grupos de columnas. Por este motivo, la calibración de los valores de K_d (Tabla 3) se dirigió principalmente hacia la obtención de un buen ajuste entre las cantidades totales determinadas experimentalmente en los lixiviados y retenidas en el suelo, y las simuladas por el modelo. Este hecho en unos casos, y en otros las bajas concentraciones determinadas para los dos compuestos, principalmente las concentraciones retenidas a lo largo del perfil del suelo, podría justificar los elevados valores de RMSE obtenidos (datos no mostrados) aunque desde el punto de vista de cantidades totales mejoraron en general los resultados obtenidos tras la calibración, tanto para el metalaxil (Tablas 4, 5) como para su metabolito en las columnas incubadas y no incubadas. Teniendo en cuenta la baja adsorción del metalaxil y las cantidades de este fungicida detectadas en los lixiviados de las columnas era quizás más importante modelizar correctamente la lixiviación que la retención y atendiendo a esta necesidad se mejoró considerablemente en muchos casos la modelización

de las cantidades totales lixiviadas con la calibración del modelo como puede verse en la Tabla 4.

Tabla 3. Coeficientes de distribución (K_d) (mL g^{-1}) calibrados para la adsorción de metalaxil y metabolito CGA 62826 por suelos superficiales (A) y subsuperficiales (B), no enmendados y enmendados.

Suelo	Metalaxil		Metabolito	
	K_d (A)	K_d (B)	K_d (A)	K_d (B)
SA	0.185	0.240	0.052	0.052
SA+SMS-C	0.192	0.258	0.054	0.056
SA+SMS-F	0.199	0.258	0.056	0.056
AL	0.135	0.120	0.025	0.022
AL+ SMS-C	0.040	0.036	0.010	0.009
AL+ SMS-F	0.135	0.120	0.250	0.220
V	0.369	0.258	0.104	0.056
V+ SMS-C	0.570	0.300	0.114	0.060
V+ SMS-F	0.135	0.120	0.124	0.082

En las Tablas 4 y 5 se recoge además la relación entre la concentración predicha por el modelo sin calibrar y calibrado, y la determinada experimentalmente (C_{mod}/C_{exp} , C_{modcal}/C_{exp}) con objeto de conocer el grado de sobreestimación (relación >1) o subestimación (relación <1) de los datos simulados. El modelo subestimó las concentraciones totales lixiviadas del metalaxil en las columnas estudiadas, tanto enmendadas como no enmendadas, incubadas y no incubadas. Las altas

Tabla 4. Concentraciones de metalaxil lixiviadas en el suelo determinadas experimentalmente (C_{exp} , $\mu\text{g mL}^{-1}$) y predichas por el modelo sin calibrar (C_{mod} ,

Suelo	No incubadas					Incubadas				
	C_{exp}	C_{mod}	$C_{mod cal}$	C_{mod}/C_{exp}	$C_{mod cal}/C_{exp}$	C_{exp}	C_{mod}	$C_{mod cal}$	C_{mod}/C_{exp}	$C_{mod cal}/C_{exp}$
SA	86.538	3.002	16.885	0.035	0.195	1.299	0.141	0.141	0.109	0.109
SA+SMS-C	28.875	2.424	14.418	0.084	0.499	0.593	0.120	0.120	0.202	0.202
SA+SMS-F	23.064	1.126	8.532	0.049	0.370	0.108	0.034	0.034	0.313	0.313
AL	138.923	57.184	115.127	0.412	0.829	7.780	1.295	9.125	0.166	1.173
AL+ SMS-C	112.281	34.178	221.233	0.304	1.970	59.034	0.110	60.501	0.002	1.025
AL+ SMS-F	152.374	1.142	84.300	0.007	0.553	22.560	0.030	20.213	0.001	0.896
V	33.426	0.001	0.078	0.000	0.002	3.341	0.000	0.000	0.000	0.000
V+ SMS-C	1.308	0.000	0.000	0.000	0.000	1.673	0.000	0.000	0.000	0.000
V+ SMS-F	25.650	0.000	31.263	0.000	1.219	8.515	0.000	3.754	0.000	0.441

$\mu\text{g mL}^{-1}$) y calibrado ($C_{mod cal}$, $\mu\text{g mL}^{-1}$), y relación C_{mod}/C_{exp} y $C_{mod cal}/C_{exp}$.

Tabla 5. Concentraciones de metalaxil retenidas en el suelo, determinadas experimentalmente (C_{exp} , $\mu\text{g}_{\text{penconazol}} \text{g}^{-1} \text{suelo}$) y predichas por el modelo sin calibrar (C_{mod} , $\mu\text{g}_{\text{penconazol}} \text{g}^{-1} \text{suelo}$) y calibrado ($C_{mod cal}$, ppm), y relación C_{mod}/C_{exp} y $C_{mod cal}/C_{exp}$.

Suelo	No incubadas					Incubadas				
	C_{exp}	C_{mod}	$C_{mod cal}$	C_{mod}/C_{exp}	$C_{mod cal}/C_{exp}$	C_{exp}	C_{mod}	$C_{mod cal}$	C_{mod}/C_{exp}	$C_{mod cal}/C_{exp}$
SA	2.581	10.913	10.913	4.228	4.228	0.106	6.502	6.502	61.340	61.340
SA+SMS-C	4.039	11.924	11.524	2.952	2.853	0.126	8.278	8.278	65.698	65.698
SA+SMS-F	4.686	10.562	10.320	2.254	2.202	0.074	5.419	5.419	73.230	73.230
AL	3.283	8.778	6.056	2.674	1.845	0.164	5.664	6.483	34.537	39.530
AL+ SMS-C	3.596	9.935	0.598	2.763	0.166	2.874	6.985	6.477	2.430	2.254
AL+ SMS-F	7.048	10.28	6.751	1.459	0.958	1.69	4.636	5.071	2.743	3.001
V	7.521	10.624	10.951	1.413	1.456	0.583	5.642	6.391	9.678	10.962
V+ SMS-C	8.196	11.183	11.183	1.364	1.364	4.624	7.21	7.862	1.559	1.700
V+ SMS-F	8.692	10.083	9.271	1.160	1.067	0.291	4.521	5.420	15.536	18.625

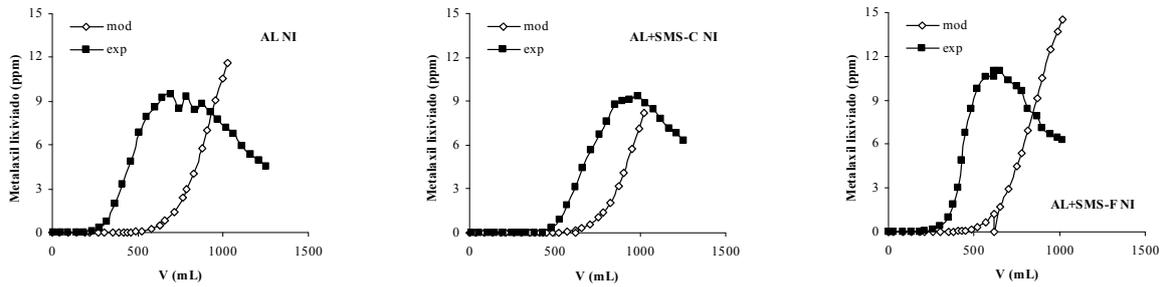


Fig. 2. Curvas de lixiviación de metalaxil en las columnas de suelo de AL, AL+SMS-C y AL+SMS-F no incubadas.

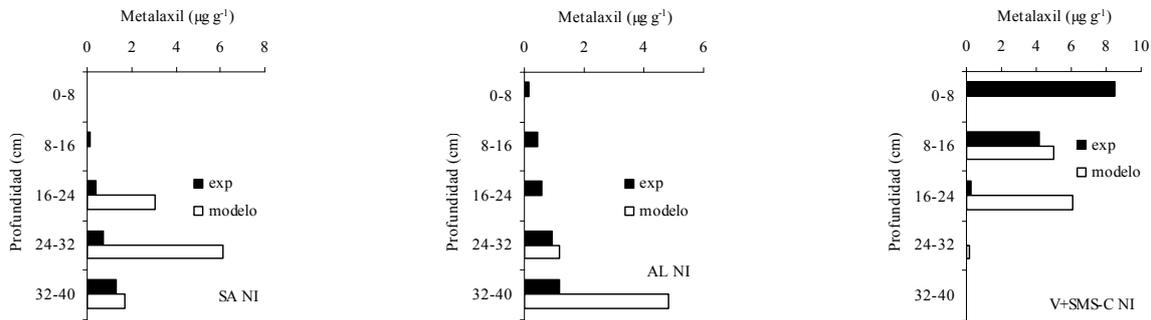


Fig. 3. Distribución vertical de metalaxil en SA, AL y V+SMS-C no incubadas.

concentraciones de metalaxil observadas en los lixiviados en comparación con las simuladas podrían ser debidas a la presencia de macroporos en las columnas de suelo sin alterar que habrían originado flujos preferenciales, los cuales no son considerados en el PRZM (Ma et al. 2000; Mamy et al. 2008) y que explicarían que el fungicida se hubiese adsorbido sólo parcialmente en la matriz del suelo. El menor volumen de agua necesario para que comience a detectarse experimentalmente el metalaxil en los lixiviados en comparación con la predicción del modelo apoya la posible existencia de flujos preferenciales en las columnas incubadas y no incubadas (Fig. 2).

Finalmente, la sobreestimación de las cantidades totales de fungicida retenidas a lo largo del perfil de suelo por parte del modelo apoya la explicación anterior. Autores como Flury et al. (1995) pusieron de manifiesto la habitual existencia de flujos preferenciales en muestras de campo.

Respecto a la distribución del metalaxil con la profundidad de la columna (Fig. 3), el comportamiento experimental se ajusta parcialmente al simulado puesto que en ambos casos las cantidades de fungicida retenido aumentan con la profundidad de la columna a excepción del suelo de Viana que presentó mayor retención del fungicida en el tramo más superficial de la columna (0-8cm), especialmente en el suelo enmendado con SMS-C. Aunque el modelo predice el mismo comportamiento que la experimentación, el fungicida se concentra en general en los tres tramos más profundos (16-40cm), especialmente en los suelos no incubados. Además, los resultados experimentales y los simulados coinciden en la existencia de una mayor concentración de metalaxil lixiviado y retenido en las columnas no incubadas que en las incubadas (Tablas 4, 5).

La modelización del comportamiento del metabolito del metalaxil, tras el proceso de calibración, presentó análogos resultados a la del metalaxil en lo referente a la sobrestimación de las cantidades totales de fungicida retenidas a lo largo del perfil de suelo así como a su distribución (datos no mostrados). En cambio, la cantidad total lixiviada de metabolito es sobreestimada por el PRZM, al contrario que ocurría para el metalaxil. De acuerdo con Malone et al. (1999) esta sobreestimación podría ser el resultado de la asunción, por parte del modelo, de la reversibilidad del proceso de adsorción del metabolito en lugar de considerar las desigualdades de la adsorción:desorción del compuesto (histéresis) ya que el PRZM-3 no simula este fenómeno y por tanto sobrevaloraría su movilidad tras la aplicación. Para el metabolito, los resultados experimentales y los simulados coinciden en la existencia de una mayor concentración de este compuesto lixiviado y retenido en las columnas incubadas que en las no incubadas.

4.-Conclusiones

La parametrización del PRZM con datos previamente determinados en el laboratorio proporciona predicciones satisfactorias del comportamiento de penconazol sin tener que calibrar el modelo. Este hecho muestra que la estimación de los parámetros que no se midieron fue correcta. En base a estos resultados, resultaría interesante utilizarlo para predecir la concentración del fungicida a largo plazo y su destino en el medioambiente. En cambio, esto no sería posible para el caso del metalaxil, teniendo en cuenta que no se ha conseguido obtener una interesante bondad de ajuste entre los resultados experimentales y modelizados para este fungicida y su metabolito mayoritario, tal vez porque existían procesos importantes que no fueron incluidos o representados correctamente por el modelo o quizás porque los parámetros determinados en el laboratorio fueron inadecuados para representar las condiciones de campo. Por todo ello sería interesante: 1) determinar los valores de DT_{50} del metalaxil y su metabolito en muestras semejantes a las que se utilizaron en los estudios de adsorción y movilidad, siendo además si fuese posible realizarlo en campo mejor que en el laboratorio, 2) determinar los valores de K_d del metalaxil y su metabolito antes y después de un proceso de incubación en el campo y no mediante el método "batch" en equilibrio, para tratar de obtener un modelo con una mejor bondad de ajuste hacia los resultados experimentales y así poder utilizarlo posteriormente para predecir su destino medioambiental a largo plazo.

Agradecimientos. Este trabajo fue financiado por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (proyectos: CIT-310200-2007-63 y AGL2007-61674/AGR). J. M. Marín-Benito agradece al CSIC por su beca JAE predoctoral.

5.-Referencias

- Briceño, 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.
- Carsel, R. F., Imhoff, J. C., Hummel, P. R., Cheplick, J. M. y Donigian, A. S., Jr. (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.
- Flury, M., Leuenberger, J., Studer, B. y Fluhler, H. (1995). Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. *Water Resources Research* 31, 823-835.
- FOCUS Groundwater Scenarios in the EU Review of Active Substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios (2000). Workgroup, EC document reference Sanco/321/2000 rev.2, 202 pp.
- Garratt, J.A., Capri, E., Trevisan, M., Errera, G. y Wilkins, R.M. (2002) Parameterization, evaluation and comparison of pesticide leaching models to data from Bologna field site, Italy. *Pest. Manag. Sci.* 58, 3–20.
- Jackson, S.H. (2003). Use of PRZM-3 to validate a laboratory to field degradation conceptual model. *Pest. Manag. Sci.* 60, 8–16.
- Kozak, J. (1996). Soil organic matter as a factor influencing the fate of organic chemicals in the soil environment. In *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*; Piccolo, A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp 625-664.
- Ma, Q. L., Holland, P. T., James, T. K. y McNaughton D. E. (2000). Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbutylazine in an allophonic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. *Pest. Manag. Sci.* 56, 159–167.
- Malone, R. W., Warner, R. C., Workman, S. R. y Byers, M. E. (1999). Modeling surface and subsurface pesticide transport under three field conditions using PRZM-3 and GLEAMS. *Soil & Water Division of American Society of Agricultural Engineers* 42, 1275-1287.
- Mamy, L., Gabrielle, B. y Barriuso, E. (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.
- Marín-Benito, J. M., Andrades, M. S., Sánchez-Martín, M. J. y Rodríguez-Cruz, M. S. (2010). Degradation of fungicides on natural soil and soil amended with spent mushroom substrates from different origin. *Proceedings of the 6th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment*, pp 209-211.
- Marín-Benito, J.M., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S. y Sánchez-Martín, M.J. (2009b) Effect of spent mushroom substrate amendment of vineyard soils on the behavior of fungicides: 2. Mobility of Penconazole and Metalaxyl in Undisturbed Soil Cores. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9643–9650.
- Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Andrades, M.S., Pérez-Clavijo, M. y Rodríguez-Cruz, M.S. (2009a). Effect of spent mushroom substrate amendment of vineyard soils on the behavior of fungicides: 1. Adsorption-desorption of penconazole and metalaxil by soils and subsoils. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9634–9642.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA). *Métodos Oficiales de Análisis* (1986). MAPA, Dirección General de Política Alimentaria, Secretaría General Técnica de MAPA: Madrid, Spain, Vol. 3, pp 93-208.
- Smith, J., Smith, P., y Addiscott, T. (1996). Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models. *NATO ASI Series* 38, 181–199.
- Tomlin, C. D. S. (2003). *The Pesticide Manual*; British Crop Protection Council: Cambridge, U.K.