

MOVILIDAD DEL HERBICIDA BENSULFURON-METILO EN ENSAYOS DE CAMPO. APLICACIÓN DEL MODELO FOCUSPELMO 1.1.1.

L. Delgado Moreno¹, L. Sánchez Moreno¹, A. Peña Heras¹ y A. Castillo Martín²

1. Estación Experimental del Zaidín (CSIC), c/ Prof. Albareda, 1. 18008 – Granada; ldelgado@eez.csic.es; lsanchez@eez.csic.es; arancha@eez.csic.es.
2. CSIC e Instituto del Agua de la Universidad de Granada. C/ Ramón y Cajal, 4. 18071 Granada; acastill@ugr.es

RESUMEN. Bensulfuron metilo, perteneciente a las sulfonil ureas, es un herbicida de nueva generación que se emplea a dosis relativamente bajas (80-100 g ha⁻¹), lo que refleja la potente fitotoxicidad de esta familia de sustancias. En el año 2002 se realizó un ensayo de campo en seis parcelas situadas en Vegas del Genil (Vega de Granada) para determinar la movilidad del herbicida en una zona que está asentada sobre uno de los acuíferos detríticos más importantes de Andalucía. Para facilitar el análisis del herbicida se emplearon dos dosis, una a 100 g ha⁻¹ y otra a 5 kg ha⁻¹. El bensulfuron metilo se determinó por HPLC con detector DAD, tanto en suelo como en la solución de suelo. Para la recogida de la solución de suelo se han empleado dos tipos de captadores: cápsulas cerámicas y cápsulas metálicas, situadas a 35 cm de profundidad. Se ha investigado la eficacia de ambos tipos de captadores, así como el efecto de los aportes de agua de riego. Los resultados, tanto en muestras de suelo como en las de solución de suelo, indican que el herbicida alcanza la profundidad de los captadores en el rango 8-10 días para riego alto (945 mm/mes) y en el de 18-25 días para el más bajo (405 mm/mes). Se ha aplicado el modelo matemático FOCUSPELMO 1.1.1 para interpretar los datos obtenidos en la lixiviación. En general se ha observado una buena concordancia entre los datos experimentales y los proporcionados por el modelo. De los dos tipos de captadores empleados, los cerámicos han recogido más solución y en más ocasiones que los metálicos. La dotación de agua de riego tiene, como era de esperar, un efecto importante sobre la movilidad del herbicida. Se han observado fenómenos de flujo preferencial en algunas de las parcelas, con una lixiviación de bensulfuron-metilo más rápida que los valores predichos.

ABSTRACT. Bensulfuron-methyl (BSM) is a sulfonyl urea herbicide, a relatively new class of herbicides which are used at relatively low dosages (80-100 g ha⁻¹ or even lower), which reflects their potent phytotoxicity. A field assay was undertaken in 2002, in six plots located in Vegas del Genil (Plain of Granada, Andalusia, South of Spain), to determine BSM mobility in an agricultural area located on one of the most important Andalusian detritic aquifers. To facilitate herbicide analysis two dosages were employed,

100 g ha⁻¹ and 5 kg ha⁻¹. BSM was analysed by HPLC with DAD, both in soil and in aqueous soil solution. Soil solution was sampled by means of two types of soil lysimeters: ceramic suction cups and metallic cups, placed at 35 cm depth. The efficacy of both types of lysimeters together with the effect of irrigation water was investigated. Results from soil and soil solution samples show that BSM reaches the collection depth after 8-10 days for the high irrigation supply (945 mm) and after 18-25 days for the lower irrigation regime (405 mm). The mathematical model FOCUSPELMO 1.1.1 was applied to interpret the data obtained in the leaching experiments. In general, there is a good agreement between experimental and simulated data.

With respect to the lysimeter employed, ceramic cups sampled a higher volume and more frequently than did the metallic cups. The water supply has, as it was expected, an important effect on herbicide mobility. Preferential flow has been detected in some of the experimental plots, for which BSM was leached earlier than the predicted values.

1. Introducción

El desarrollo de la agricultura intensiva y el empleo, cada vez mayor, de productos de diferente naturaleza y propiedades físico químicas han despertado el interés de numerosos investigadores por el comportamiento de estos compuestos en la zona no saturada (ZNS) y su posible afección a las aguas subterráneas. Entre estos productos, los agroquímicos constituyen un amplio grupo de compuestos que, si alcanzan las aguas subterráneas al ser arrastrados por el agua de riego o lluvia, pueden llegar a plantear un problema en la salud pública. Los herbicidas sulfonilureicos son una clase relativamente nueva de agroquímicos empleada para el control de las malas hierbas, que se introdujeron en la década de los 80, entre los que se encuentra el bensulfuron metilo. Se trata de un herbicida altamente selectivo. Una de sus principales características es que se aplica a dosis bajas (del orden de decenas de g ha⁻¹) por su elevada actividad. Su movilidad en el suelo se ve afectada por el pH del mismo, existiendo

evidencias de que en suelos con pH mayor de 7,5 los herbicidas están en su forma aniónica y aumenta su probabilidad de lixiviación porque disminuye su adsorción al suelo (Cabana et al. 1998; Walker et al. 1989). Con objeto de determinar el posible impacto del herbicida ureico bensulfuron-metilo, se ha llevado a cabo un ensayo de campo en la Vega de Granada, situada sobre uno de los acuíferos detríticos más importantes de Andalucía (Castillo, 1995). El movimiento de los plaguicidas en el suelo estará muy influido por la existencia de flujos preferenciales que determinarán un movimiento más rápido del plaguicida hacia capas más profundas. Los fenómenos de flujo preferencial son comunes en suelos limosos y arcillosos (Flury, 1996).

2. Material y métodos

2.1. Parcela experimental

La finca donde se realizaron los ensayos de campo se encuentra en el término municipal de Vegas del Genil, en la Vega de Granada. El suelo es un fluvisol calcáreo, situado a una altitud de unos 600 m, de topografía llana y con buen drenaje (Sánchez Moreno, 2002). Su textura es franco-limosa, con estructura migajosa de bloques subangulares finos y medianos (Pérez y Prieto, 1980) y su uso es eminentemente agrícola. Las características físico-químicas del suelo referidas a la profundidad de estudio, 0-35 cm, se recogen en Sánchez Moreno et al. (1999). Se trata de un suelo calcáreo (34% de CO_3Ca en la capa arable), de carácter básico y con un contenido moderado de materia orgánica (1,6%).

La experiencia se llevó a cabo entre los días 28 de Mayo y 26 de Junio de 2002. Durante ese periodo no hubo precipitaciones, la temperatura media fue de 26 °C, la humedad del 39% y la evaporación (medida en tanque) de 251 mm/mes.

Los ensayos se realizaron en seis parcelas, de 25 m², dispuestas de la forma indicada en la Figura 1.

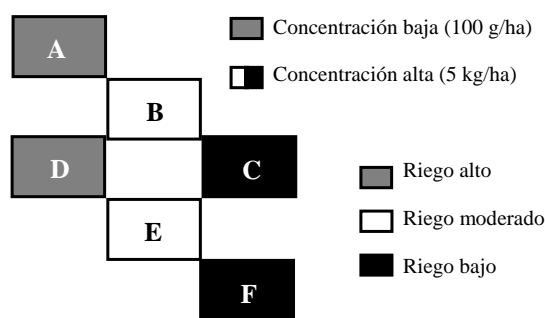


Fig. 1. Situación y condiciones de ensayo en las parcelas.

Las parcelas se regaron por aspersión con tres aportaciones de agua de riego en cada jornada, alto (60-80 mm), medio (30-50 mm) y bajo (15-35 mm) (Figura 1).

Previamente al tratamiento, se aplicó una dotación de riego de 150 mm a todas las parcelas, con la finalidad de restituir el 100 % de la capacidad de campo estimada. En la Figura 2 se representa el volumen de agua de irrigación que recibieron las parcelas durante el ensayo.

El herbicida bensulfuron-metilo, empleado habitualmente para el tratamiento en pre- y post-emergencia del cultivo del arroz y otros cereales, se aplicó por pulverización con mochila, a dos niveles de concentración, 100 g ha⁻¹ (valor máximo recomendado de uso) (de Liñan, 2001) y 5 kg ha⁻¹ (Figura 1), de una formulación en microgranulados mojables al 60% (Londax 60 DF, DuPont, España). Sus características fisicoquímicas más relevantes se presentan en la Tabla 1.

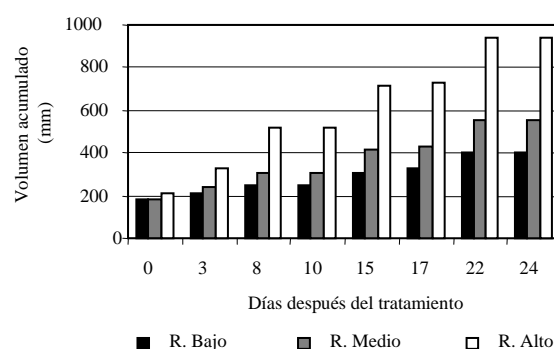


Fig. 2. Riego acumulado en las parcelas del ensayo de campo.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de bensulfuron metilo (Tomlin, 1997).

Solub. agua (pH 7) (mg l ⁻¹)	P _v (mPa)	K _{ow} (pH 7)	Tiempo vida medio en agua (pH 7) (días)
120	2.8 x 10 ⁻⁹	0.62	143

2.2. Toma de muestras

Para recoger el agua presente en el suelo se utilizaron dos tipos de tomamuestras: muestreadores de rejilla metálica, que recogen el agua que circula en el suelo por gravedad y muestreadores de succión equipados con cápsulas cerámicas (Bergström, 1990; Sánchez Pérez, 1995) con un diámetro de poro de 0,4 µm, aproximadamente y unas dimensiones de 8 cm de longitud, 4,3 cm de d.i y 0,5 cm de espesor. Previamente se comprobó en el laboratorio que soluciones acuosas de bensulfuron metilo no sufrían variaciones en su concentración por adsorción sobre las paredes de la cápsula cerámica. En cada parcela se colocaron tres tomamuestras de cada tipo a una profundidad de 35 cm. A los tomamuestras cerámicos se les practicó un vacío de 60 cbar 48 h antes del muestreo. Las muestras de agua trasvasadas a botellas de vidrio se transportaron en nevera al laboratorio, dónde se mantuvieron a 4°C hasta su análisis (máximo 24 h).

Las muestras de suelo superficiales se tomaron hasta una profundidad de 2,5 cm con ayuda con un cilindro de acero

de 10 cm de diámetro y se guardaron en bolsas de plástico a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis. La humedad de las muestras se midió secando una alícuota en estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3. Análisis.

Las muestras de agua se concentraron por extracción en fase sólida (SPE), mediante cartuchos de extracción en fase sólida C18 (500 mg y 3 cc, Waters), acondicionados con 5 ml de metanol, 5 ml de acetona y 10 ml de agua MilliQ, (Hogendoorn et al. 1999). Posteriormente, 200 ml de muestra (o menos cuando el volumen recogido era insuficiente) se acidificaron hasta pH próximo a $2,2 (\pm 0,1)$ con HCl 35% y se pasaron por el cartucho a un flujo de unos 15 ml min^{-1} . El cartucho se secó en corriente de aire durante 30 min. El herbicida retenido en el cartucho fue eluido con 3 porciones de 5 ml de acetona. El extracto se llevó a sequedad en corriente de nitrógeno. Finalmente las muestras se redisolviéron en 1 ml de agua MilliQ y se filtraron con filtros HV de $0,4\text{ }\mu\text{m}$ (Millipore, Bedford, MA, USA) antes de su análisis.

Para cada muestra de suelo homogeneizada, se pesaron, por duplicado, 5 g de muestra a los que se adicionaron 20 ml de CH_3CN para su extracción en baño de ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se filtró y se concentró en rotavapor hasta casi sequedad a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. El residuo se trasvasó a un tubo graduado lavando con agua MilliQ hasta volumen final de 2 ml para las cuatro primeras fechas de recogida y de 1 ml para las cuatro últimas.

La determinación analítica y cuantificación del bensulfuron metilo se hizo por cromatografía líquida (HPLC) con detector de diodos en cadena (DAD) (1100 Series, Agilent, USA). Se empleó una columna Zorbax C8 ($5\mu\text{m}$, $150 \times 2,1\text{ mm}$) (Agilent, USA) conectada a una precolumna Eclipse XOB-C8 ($2,1 \times 12,5\text{ mm}$) (Agilent, USA). Como fase móvil se empleó una mezcla v:v de acetonitrilo de gradiente (Merk, España) y ácido trifluoroacético $0,1\text{ N}$ (99,8%, Merck, España) llevado a pH 3,2 con trietilamina (99,5%, Aldrich, España). Las condiciones empleadas fueron: flujo, $0,2\text{ ml min}^{-1}$, volumen de inyección $20\text{ }\mu\text{l}$, temperatura del horno $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, y longitud de onda de medida 237 nm . En estas condiciones el tiempo de retención del bensulfuron metilo fue de aproximadamente 4,9 min (Figura 3).

2.4. Aplicación del modelo matemático FOCUS PELMO 1.1.1.

Para conocer el impacto de los plaguicidas en el medio edáfico se vienen empleando en los últimos años modelos matemáticos (Walker y Welch, 1989, Dubus et al. 2003) que predicen, conociendo una serie de datos, cómo se va a comportar en el perfil del suelo.

La simulación de la movilidad en suelo del herbicida bensulfuron metilo se llevó a cabo con el modelo matemático FOCUSPELMO1.1.1. (o PELMO 3.2), basado en el modelo PELMO (FOCUS, 1995 y 1997).

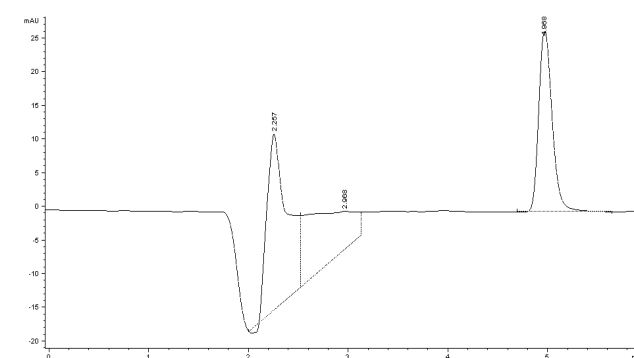


Fig. 3. Cromatograma de un patrón de BSM en agua.

Este modelo incorpora datos meteorológicos que proceden de una estación instalada en la Estación Experimental del Zaidín (CSIC), datos de irrigación (Figura 2), datos de la propia parcela y datos del plaguicida, entre otros la solubilidad en agua (Tabla 1), la constante de adsorción (K_f , $0,55 \pm 0,03$), obtenida en ensayos de laboratorio y de degradación, obtenida a partir del análisis de las muestras de suelo (Tabla 3).

3. Resultados y discusión

3.1. Rendimiento de los hidrocaptores

La Tabla 2 indica para cada parcela ensayada el número de veces que los hidrocaptores de cada tipo, cerámicos y metálicos, contuvieron un volumen de agua (expresado en porcentaje) superior a 10 ml. Con menos volumen el análisis no se puede llevar a cabo por lo que se consideró que no había funcionado.

El volumen de agua recogido en cada hidrocaptor no superó los 500 ml en ningún caso, con un valor medio de aproximadamente 150 ml para tomamuestras cerámicos, habitual en este tipo de cápsulas (Adams y Thurman, 1991) y de 50 ml para muestreadores de rejilla metálica.

Tabla 2. Rendimiento de los dos tipos de hidrocaptores empleados.

	Eficacia en el muestreo (%)					
	A	B	C	D	E	F
Cerámicos	100	100	76	85	86	81
Metálicos	19	66	14	24	43	44

En la Figura 4 se representa el volumen medio de agua recogido por cada parcela a lo largo del periodo de muestreo, haciendo distinción entre hidrocaptores cerámicos y metálicos.

La Tabla 2 y la Figura 4 muestran el predominio de la eficacia de los hidrocaptores cerámicos frente a los metálicos tanto en el volumen de muestra recogido como en el número de veces que el muestreo se realizó con éxito.

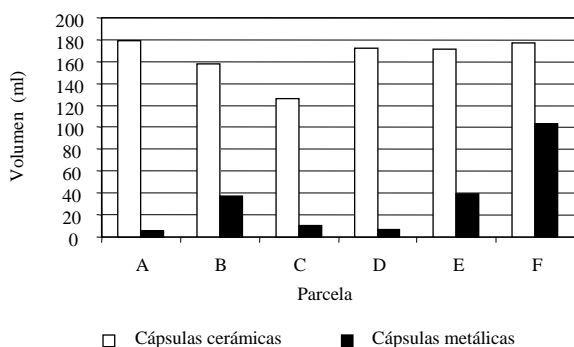


Fig. 4. Volúmenes medios recogidos durante todo el tratamiento.

No parece existir una relación entre el volumen de solución acuosa recogido en las distintas parcelas y la dotación de riego aplicado en cada una de ellas (Figura 4). En el caso de los hidrocaptadores cerámicos el volumen de muestra recogido es similar en todas las parcelas, al contrario de lo que ocurre con los tomamuestras metálicos en los que la recogida de agua fue mayor en las parcelas en que se aplicó una irrigación media (parcela B y E) y baja (parcela F), mientras que en las parcelas con riego alto (A y D) se muestreó el menor volumen de solución acuosa. El hecho de que los tomamuestras metálicos recojan volúmenes mayores en parcelas de riego medio y bajo durante todo el periodo de muestreo, solo puede explicarse por fenómenos de flujo preferencial debido a la presencia de agujeros (toperas) y grietas (de retracción) observados en las parcelas B, E y F. Sin esta distorsión, los mayores volúmenes de muestra debían haberse recogido lógicamente en las parcelas de alta irrigación.

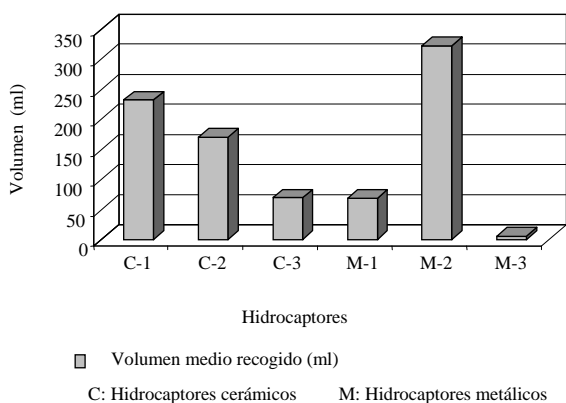


Fig.5. Volumen recogido por hidrocaptadores de la parcela B durante el periodo de muestreo.

En la Figura 5 se presenta el volumen de muestra recogido por los tomamuestras, cerámicos y metálicos, ubicados en la parcela B (riego medio). El volumen recogido por el tomamuestras metálico M-2 es entre 0,5 y 2 veces superior

al recogido por los tomamuestras cerámicos de la misma parcela y muy superior al de los tomamuestras de su mismo tipo, debido a la presencia de un gran agujero en las proximidades de este hidrocaptor.

En el cálculo del volumen medio de muestra recogido por los hidrocaptadores metálicos en la parcela B (concentración de bensulfuron alta y riego medio) (Figura 4), se ha obviado el tomamuestras metálico marcado como M-2.

3.2. Movilidad del bensulfuron metilo en agua

Puesto que no se disponía de información previa acerca del funcionamiento de las cápsulas metálicas, y previendo el comportamiento que posteriormente se produjo, se aplicaron dos niveles de concentración del herbicida en las parcelas, para poder llevar a cabo, en caso necesario, el análisis directo de las muestras acuosas, sin necesidad de concentración en el cartucho (Figura 1).

Como se ha indicado anteriormente (Figura 4), el volumen de agua recogido por los tomamuestras cerámicos es, en general, suficiente para poder extraer el herbicida mediante SPE con cartuchos C18.

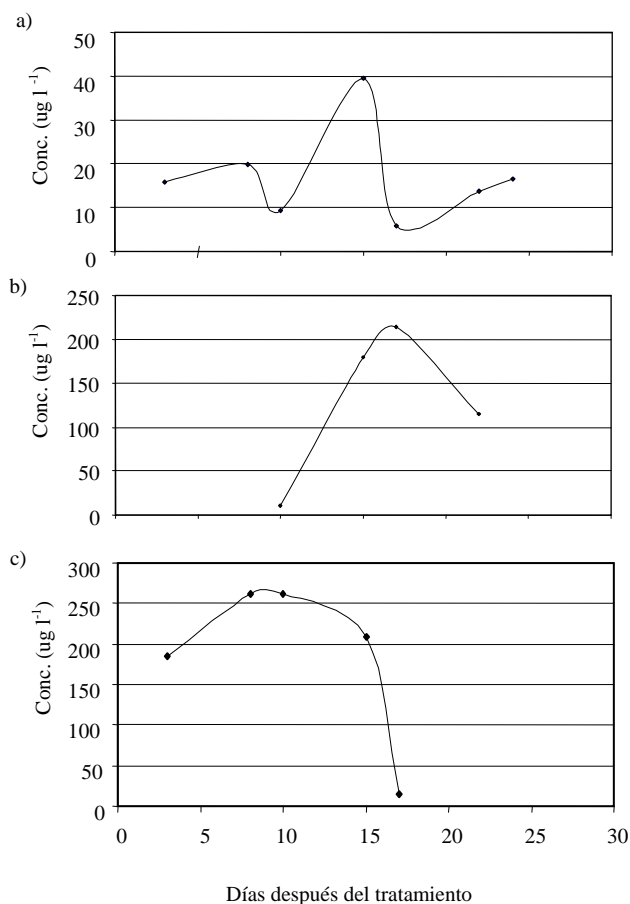


Fig.6. Datos experimentales de hidrocaptadores: a) cerámicos en parcelas A y D (conc. baja y riego alto). Muestras concentradas por SPE; b) metálicos en parcelas C y F (conc. alta y riego bajo). Inyección directa. c) Flujo

preferencial en hidrocaptor metálico de la parcela B (conc. alta y riego medio).

Ensayos previos de laboratorio muestran que los cartuchos C18 de 500 mg de relleno, empleados en la concentración de la muestra, presentan una capacidad limitada de retención del bensulfuron metilo. Una vez superada esta cantidad el herbicida no se retiene por lo que este sistema ha sido sólo utilizado para las parcelas A y D (concentración baja y riego alto) (Figura 6 a). Para el resto de las parcelas se utilizaron los datos obtenidos por inyección directa de las muestras acuosas recogidas con los tomamuestras metálicos (Figura 6 b), que lamentablemente fueron poco frecuentes como se ha indicado anteriormente (Tabla 2 y Figura 4).

Como era de esperar, la aportación de agua de riego (Figura 2) afecta a la movilidad de bensulfuron-metilo (Figura 6 a y b). El tiempo de aparición de la máxima concentración de bensulfuron metilo a la profundidad de muestreo viene determinado por la dosis de riego aplicada. Así, en las parcelas A y D (riego alto) la máxima concentración del herbicida llega a la profundidad de muestreo 15 días después del tratamiento (Figura 6 a), mientras que en las parcelas C y F (riego bajo) se retrasa hasta 17 días después de la aplicación del herbicida en suelo (Figura 6 b).

La importancia de la irrigación en la movilidad de los plaguicidas hacia la capa freática se ha indicado en estudios anteriores, destacándose no sólo la cantidad aportada sino la forma de irrigación (por inundación, por aspersión, por goteo) (Troiano et al. 1993; Flury et al. 1995; Beulke et al. 2001).

Otro de los factores que influyen en gran medida en la movilidad de plaguicidas en la solución del suelo son los flujos preferenciales. En ocasiones, a causa de procesos de humectación-desección del suelo, fuerzas mecánicas, crecimiento de raíces de plantas, toperas, etc, y dadas las características de los suelos del sureste español, se originan grietas o surcos, visibles ya en la superficie, por los que el plaguicida se mueve directamente con el frente de agua y no es retenido por el suelo (Li y Ghodrati, 1994; Flury, 1996; Li et al. 1998). Por otro lado se reduce también el tiempo en que el plaguicida está expuesto a procesos de degradación biológica y química. La existencia de flujos preferenciales en el suelo puede ser la causa de que plaguicidas que aparentemente no tienen gran movilidad o se degradan rápidamente, puedan alcanzar las aguas subterráneas. La Figura 6 c, muestra el efecto de la presencia de grietas superficiales alrededor de un tomamuestras metálico de la parcela B (riego medio). El máximo de concentración de bensulfuron metilo a la profundidad de muestreo se alcanza el octavo día después del tratamiento, una semana antes que en las parcelas A y D (riego alto) y no se pudo detectar la presencia de bensulfuron 18 días después del tratamiento.

3.3. Movilidad del bensulfuron metilo en suelo.

Los resultados que aparecen en la Figura 7 corresponden a las parcelas que habían sido tratadas con el herbicida a la concentración más alta, es decir, las parcelas B y E, con riego medio y las parcelas C y F, con riego bajo.

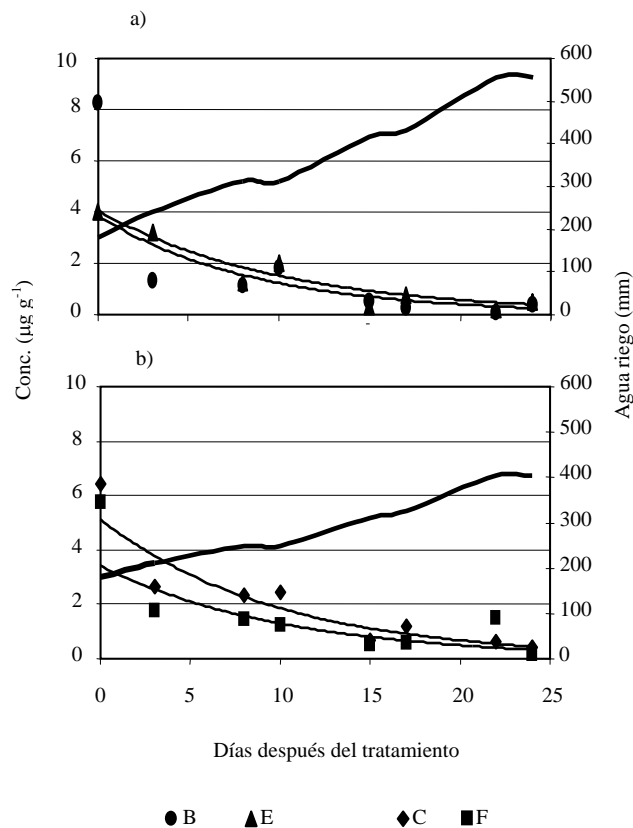


Fig. 7. Concentración de BSM en muestras de suelo (2,5 cm de profundidad). a) Parcelas B y E. b) Parcelas C y F.

La constante de degradación (K_d) de bensulfuron metilo en las parcelas de concentración alta se recogen en la Tabla 3, así como el tiempo de semidegradación ($t_{1/2}$) y el grado de correlación (R^2) de los datos experimentales a la ecuación cinética de primer orden.

Tabla 3. Constante de degradación (K_d), tiempo de semidegradación ($t_{1/2}$) y coeficiente de correlación (R^2) de bensulfuron metilo en las parcelas B, E, C y F.

PARCELAS	K_d	$t_{1/2}$	R^2
B	0,11	6,09	0,81
E	0,10	7,09	0,87
C	0,10	6,83	0,90
F	0,10	7,19	0,63

La concentración del herbicida, en las condiciones estudiadas, decae rápidamente, ya que el tiempo necesario para que el BSM se encuentre a la mitad de la concentración inicial ($t_{1/2}$) (Tabla 3), calculado mediante el ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden, oscila entre 6 y 7 días. Las velocidades de disipación (K_d), calculadas con estos datos suponen que, en nuestras condiciones de campo, el herbicida se degrada más rápidamente que lo reflejado en la bibliografía (Berger y Wolfe, 1996). Los niveles residuales de BSM en el suelo de las parcelas, no parecen estar muy influenciados por la dotación de agua de riego, aunque las diferencias en las aportaciones son pequeñas (405 y 555 mm, respectivamente).

Como puede observarse tanto en la Figura 7 como en la Tabla 3, existe una buena correlación, con valores de R^2 entre 0,8 y 0,9, excepto en un caso, parcela F, dada la dispersión normalmente encontrada en ensayos de campo (Guzzella et al, 2000). Esta dispersión podría explicarse por fenómenos distintos al de degradación, que existen simultáneamente en el suelo, tales como la evaporación y la lixiviación que también contribuye a la pérdida del plaguicida. De todas formas dada la escasa volatilidad de este compuesto (Tabla 1) es de esperar que la evaporación contribuya en pequeña medida a la desaparición del bensulfuron metilo. Por otro lado, el arrastre a zonas más profundas por lixiviación no parece tener un efecto muy importante sobre el valor de K_d , como se ha indicado anteriormente, ya que oscila entre 0,10 y 0,11 para las cuatro parcelas, que han recibido distintas dotaciones de riego.

Es posible que los datos experimentales se ajusten mejor y se aumente el grado de correlación si se aplicara un modelo bifásico en lugar de una cinética de primer orden. Este aspecto ya ha sido señalado para otros herbicidas sulfonilureicos y para otros plaguicidas (Morrica. et al. 2001; Sánchez. et al. 2003). Sin embargo, su ajuste se realizó a una ecuación cinética de primer orden porque la utilización del modelo FOCUS PELMO para la predicción de la movilidad del herbicida así lo requiere.

3.4. Modelo matemático de predicción. FOCUS PELMO.

La predicción del modelo FOCUS PELMO para la solución del suelo no presenta una buena correlación con los datos obtenidos experimentalmente.

En el caso de las parcelas A y D, donde los datos proceden de las cápsulas cerámicas, la máxima concentración de bensulfuron metilo a la profundidad de muestreo apareció a los 15 días después del tratamiento, es decir, una semana después de lo predicho por el modelo (Figura 8). Si bien, a los ocho días después del tratamiento (tiempo en el que se alcanza la máxima concentración de herbicida según el modelo) los valores experimentales y predichos coinciden. Las variaciones obtenidas hacen pensar que las cápsulas cerámicas se comportaron de manera irregular durante el periodo de muestreo, como se ha descrito en otras ocasiones (Sánchez, 2002), ya que el

tiempo de permanencia enterradas no parece ser suficiente para provocar procesos de envejecimiento (Sánchez, 2002; Haberhauer et al. 2000).

Los datos en las parcelas a alta concentración (50 veces por encima de la cantidad máxima permitida) y riego bajo, parcelas C y F, se separan más de las predicciones del modelo (Figura 9).

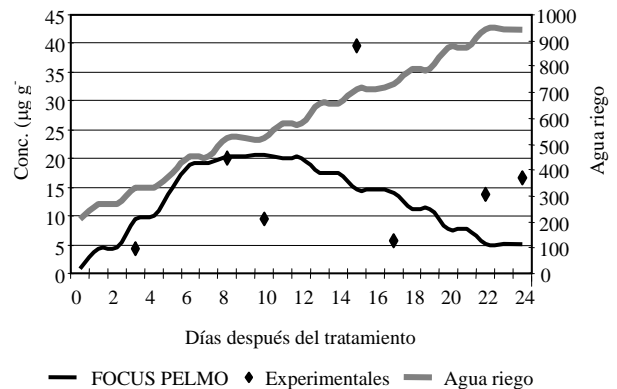


Fig. 8. Comparación de los datos experimentales y teóricos (modelo FOCUSPELMO) en muestras de agua de parcelas con concentración baja y riego alto (A y D) (cápsulas cerámicas).

Según el modelo FOCUS PELMO, la máxima concentración de herbicida a la profundidad de muestreo (aproximadamente $950 \mu\text{g g}^{-1}$) aparece 22 días después de la aplicación de bensulfuron metilo, lo que supone cinco días después de lo calculado con los datos de campo y una concentración 5 veces más elevada. Hay que destacar que en este caso, los datos corresponden a las cápsulas metálicas, de baja eficacia, y a diferencia del caso anterior donde habitualmente se dispone de 6 datos para cada fecha, los datos experimentales corresponden frecuentemente a una única cápsula en una de las dos parcelas ensayadas (Figura 6 b).

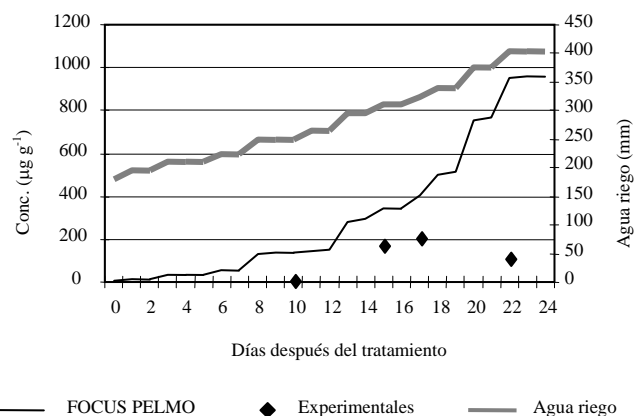


Fig.9. Comparación de los datos experimentales y teóricos (modelo FOCUSPELMO) en muestras de agua de parcelas con conc. alta y riego bajo (C y F) (cápsulas metálicas).

Las predicciones del modelo, también ponen de manifiesto, la influencia de la irrigación en el movimiento del bensulfuron metilo en el suelo. Según el modelo

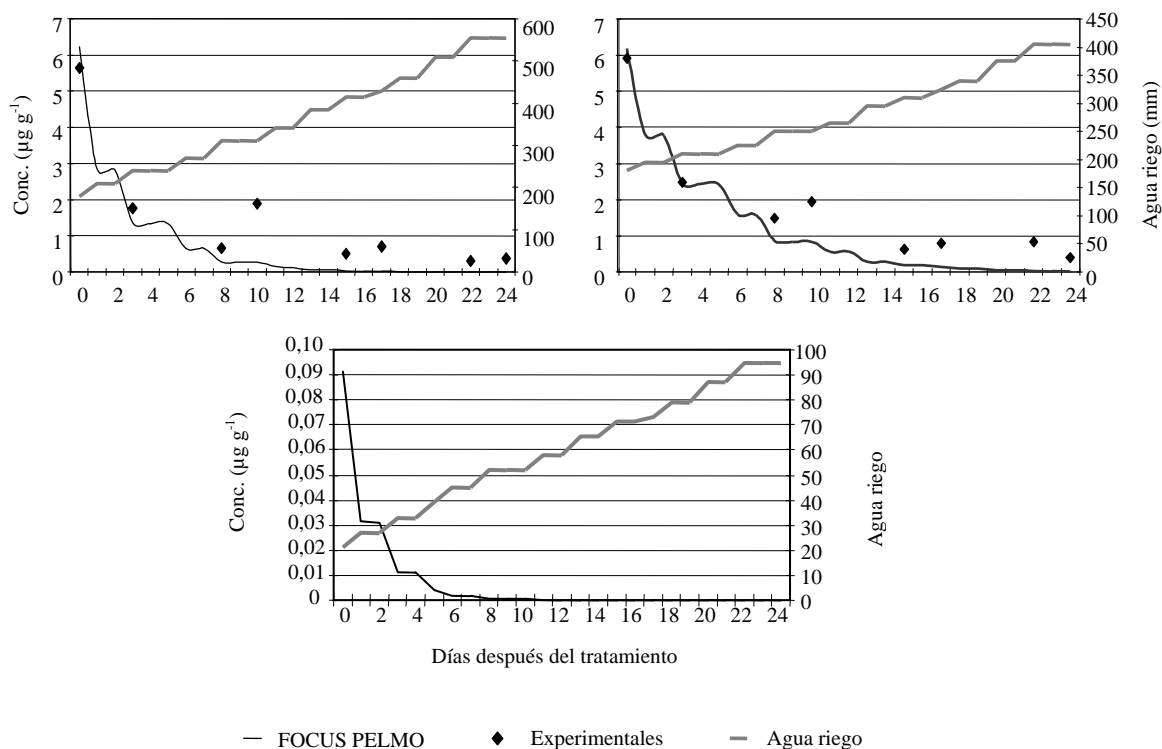


Fig.10. Comparación de los datos experimentales con los teóricos del modelo FOCUSPELMO en parcelas con concentración alta de BSM: a) Parcelas con riego medio (B y E); b) Parcelas con riego bajo (C y F); c) Datos teóricos de FOCUS PELMO para parcelas con concentración baja y riego alto (A y D).

FOCUS PELMO, los valores máximos de concentración del herbicida se adelantan con riego alto (Figura 8) y aparecen aproximadamente 8-10 días después del tratamiento. Cuando disminuye la aportación de riego, el plaguicida aparece más tarde, entre 18 y 25 días (Figura 9).

A diferencia de lo ocurrido con los datos de la solución de suelo, existe una buena concordancia con los datos experimentales con respecto al suelo (Figura 10, a y b). Todo ello nos permite predecir, con un alto margen de fiabilidad, los datos que se van a encontrar en las parcelas A y D, con concentración baja y una dotación de agua de riego alta (945 mm), para los que no se llevó a cabo el análisis, por su menor concentración.

Como puede observarse, tanto en los datos experimentales como teóricos, el herbicida bensulfuron metilo se degrada rápidamente en el suelo y su impacto en la zona no saturada será bajo. Es importante, sin embargo, en suelos áridos y semiáridos, como los empleados en este ensayo, tener cuidado con las grietas y toperas, ya que constituyen un camino de entrada rápido de cualquier producto fitosanitario hacia la zona no saturada del suelo.

4. Conclusiones

1. Los hidrocaptadores cerámicos empleados se comportan mejor que los metálicos tanto en el volumen recogido como en la eficacia del muestreo.

2. La aportación de agua de riego tiene un gran efecto sobre la movilidad de bensulfuron-metilo. El tiempo de aparición de la máxima concentración de bensulfuron metilo a la profundidad de muestreo viene determinado por la dosis de riego aplicada

3. El flujo preferencial por grietas y toperas en la superficie del suelo determina un movimiento más rápido del plaguicida hacia la zona saturada del suelo.

4. Existe una correlación razonable entre los datos de concentración experimentales y los predichos por el modelo Focus Pelmo, siendo ésta una herramienta útil de predicción de la movilidad de contaminantes orgánicos en suelo.

Agradecimientos. Este estudio ha sido financiado por una Acción Coordinada de la Junta de Andalucía y un Proyecto CSIC-Univ. de Chile (2001CL0010). L.D.M agradece la concesión de una beca FPU al MED. Se agradece a I. Peralta Fernández y a J. Fenoll Castillo la asistencia técnica tanto en los ensayos de campo como en los de laboratorio.

Bibliografía

- Adams, C.D. y Thurman, E.M. (1991). Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1032-1042.
- Berger, T.A. y Wolfe, N.L. (1996). Hydrolysis and biodegradation of sulfonylurea herbicides in aqueous buffers and anaerobic water-sediment: assessing fate pathways using molecular descriptors. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 1500-1507.
- Bergström, L. (1990). Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils. *Environ. Pollut.* 67, 325-347.
- Beulke, S. y Brown, C.D. (2001). Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol. Fertil. Soils* 33, 558-564.
- Cavanna, S., Garatti, E., Rastelli, E. y Molinari, G. P. (1998). Adsorption and desorption of bensulfuron- methyl on Italian Paddy field soils. *Chemosphere* 37, 1547-1555.
- Castillo, A. (1995). El embalse subterráneo de la Vega de Granada, uno de los más importantes de Andalucía. *Tierra y Tecnología* 9, 37-42.
- de Liñan (2001). *Vademécum de Productos Fitosanitarios y Nutricionales. Ediciones Agrotécnicas, S.L. Madrid (España).*
- Dubus, I. G., Brown, C. D. y Beulke, S. (2003). Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest Manag. Sci.* (en prensa).
- Flury, M. (1996). Experimental evidence of transport of pesticides through field soils- A review. *J. Environ. Qual.*, 25, 25-45.
- Flury, M., Leuenberger, J., Studer, B. y Flühler, H. (1995). Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. *Water Resour. Res.* 31, 823-835.
- FOCUS (1995). Leaching models and EU registration. The final report of the work of the regulatory modelling Work Group of FOCUS. Document 4952/VI/95.
- FOCUS (1997). Soils persistence models and EU registration. The final report of the soil modelling Work Group of FOCUS. Document 7617/VI/96.
- Guzzella, L., Pozzoni, F. y Giuliano, G. (2000). Field study on mobility and persistence of linuron and monolinuron in agricultural soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 78, 87-106.
- Haberhauer, G. y Gerzabek, M.H. (2000). A method for determining the potential of suction cup materials to bias pesticide analysis of soil solutions. *Pesticide / Soil Interactions. INRA Editions, Paris* 355-360.
- Hogendoorn, E. A., Dijkman, E., Baumann, B., Hidalgo, C., Sancho, J. V y Hernández, F. (1999). Strategies in using analytical restricted access media columns for the removal of humic acid interferences in the trace analysis of acidic herbicides in water samples by coupled column. *Anal. Chem.* 71, 1111-1118.
- Li, Y. y Ghodrati, M (1994). Preferential transport of nitrate through soil columns containing root channels. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 653-659.
- Li, Z.C., Yost, R.S. y Green, R. E. (1998). Incorporating uncertainty in a chemical leaching assessment. *J. Contam. Hydrol.* 29, 285-299.
- Morrice, P., Giordano, A., Seccia, S., Hungaro, F. y Ventriglia, M. (2001). Degradation of imazosulfuron in soil. *Pest Manag. Sci.* 57, 360-365.
- Pérez, A. y Prieto, P (1980). *Memoria Explicativa de los Mapas de Suelos y Vegetación de la Provincia de Granada. Estación Experimental del Zaidín, CSIC, Granada.*
- Sánchez Moreno, L., Romero Taboada, E., Sánchez Rasero, F., Dios Candela, G., Castillo Martín, C., Cabrera, J.J. y Peña Heras, A. (1999). Efecto de la adición de materia orgánica y surfactantes sobre el comportamiento de metidatión en suelos de la Vega de Granada. *En: Estudios de la Zona No Saturada del Suelo. Instituto Canario de Investigaciones Agrarias.* 109-114.
- Sánchez Moreno, L. (2002). Prevención de la contaminación por plaguicidas, de las zonas no saturada y saturada de acuíferos detríticos, mediante el empleo de lodos tratados urbanos y/o surfactantes. Estudio de los procesos que la rigen. *Memoria de Tesis Doctoral. Universidad de Granada.*
- Sánchez, L., Peña, A., Sánchez Rasero, F. y Romero, E. (2003). Methidathion degradation in soil amended with biosolids and a cationic surfactant: use of different kinetic models. *Biol. Fertil. Soil* 37, 319-323.
- Sánchez Pérez, J.M. (1995). Nuevas tecnologías para el control y muestreo de la zona no saturada. *En: Avances en la investigación en zona no saturada. Servicio central de publicaciones del Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.* 33-48.
- Tomlin, C.D.S. (1997). *The Pesticide Manual.* 11th Ed. British Crop Protection Council.
- Troiano, J., Garretson, C., Krauter, C., Brownell, J. y Hutson, J. (1993). Influence of amount and method of irrigation water application on leaching of atrazine. *J. Environ. Qual.* 22, 290-298.
- Walker, A., Cotterill, E. G. y Welch, S. J. (1989). Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.* 29, 281-287.
- Walker, A. y Welch, S. J (1989). The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl and triasulfuron. *Weed Res.* 29, 375-383.