



TESIS DOCTORAL

**APLICACIÓN DE CARBÓN BIOLÓGICO EN EL
CULTIVO DEL ARROZ CON DIFERENTES SISTEMAS
DE MANEJO:
EFECTOS EN LA DINÁMICA DE HERBICIDAS**

Jaime Terrón Sánchez

Programa de Doctorado Modelización y Experimentación en
Ciencia y Tecnología

CONFORMIDAD DE LOS DIRECTORES:

Fdo: **Ángel Albarrán Liso**

Fdo: **David Peña Abades**

Esta tesis cuenta con la autorización del director/a y codirector/a de la misma y de la Comisión Académica del programa. Dichas autorizaciones constan en el Servicio de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Extremadura.

2023

A mis abuelos

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la financiación de contratos predoctorales para formación de Doctores en los centros de I+D pertenecientes al Sistema Extremeño de Ciencia, Tecnología e Innovación (ref. PD18025) de la Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital de la Junta de Extremadura y el Programa Operativo del Fondo Social Europeo. Además, la investigación ha sido financiada gracias a los proyectos RTI2018-095461-B-I00 y PID2021-123062OB-I00 financiados por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa; el Proyecto TED2021-129790B-I00 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/ PRTR; el proyecto IB16075, y las ayudas para la realización de actividades de investigación y desarrollo tecnológico, de divulgación y de transferencia de conocimientos por los grupos de investigación de Extremadura (GR18011 y GR21038) financiados por la Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).



Agradecimientos

Cuando se emprende un camino, es necesario realizar paradas a lo largo del trayecto, tomar aire, y mirar hacia atrás para poder observar lo que has recorrido, pero sobre todo, quienes te han acompañado. Hoy miro hacia atrás, y me gustaría agradecer a los que, directa o indirectamente, han intervenido en la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, agradecer al Catedrático Dr. Antonio López Piñeiro por brindarme la oportunidad de realizar la Tesis en el grupo de Gestión, Conservación y Recuperación de Suelo, Agua y Sedimentos (GORSAS), y por inculcarnos la constancia y el esfuerzo en el trabajo. Nos has enseñado que para llegar a una meta, es necesario luchar día tras día. Tu trayectoria profesional es un claro ejemplo de ello.

En segundo lugar, a mis directores, el Dr. Ángel Albarrán Liso y el Dr. David Peña Abades por su esfuerzo, compromiso y dedicación; pudiendo con ello, desarrollar el trabajo que aquí se expone. Sin sus conocimientos en el mundo de la investigación no hubiera sido posible llegar a donde estoy hoy. Gracias por concederme la ayuda necesaria en cada momento, tanto en lo profesional, como en lo personal, y por la paciencia y el tesón que habéis tenido conmigo.

Dar las gracias también a mis compañeros de laboratorio y pasillo: Bea, Sandra, Mirian, Antonio. Tener compañeros siempre dispuestos a echar una mano es de vital importancia para conseguir el éxito. Las frustraciones y las alegrías que se experimentan en un laboratorio se reparten entre todos. Mención especial requieren Soraya, Damián, David, Carmen y Luis. Estos últimos años hemos pasado más tiempo juntos, que con nuestras familias. Han sido muchas horas de laboratorio, despacho, barrenazos, riego, o de rodillo y tamiz. Todo ello ha forjado una bonita amistad, más allá de las paredes de la Universidad.

A mis amigos, por ser el respiro y la distracción fuera del ámbito científico. Son muchas las veces que he escuchado la frase “¿Cuándo acabas esa dichosa tesis?”. Os puedo asegurar que la espera ha merecido la pena. Gracias por vuestra comprensión, pero sobre todo, por respetar mis ausencias en determinados momentos.

A mi familia, de la cual no puedo estar más orgulloso. Gracias a mis abuelos, por enseñarme a crecer de la mejor forma posible, avanzando sin retroceder en el camino.

Estáis en la cima de una montaña donde el ascenso no ha sido nada fácil. *Chapeau* por vosotros. A mis tíos y primos, por alegraros con mis logros. Desde aquí mando un fuerte abrazo al cielo para mi primo Andrés. ***No saltes, vuela.***

Pero sobre todo, dar las gracias a mis padres, por el apoyo, por los consejos y por habernos educado a mi hermana y a mí, de la mejor manera posible. Los valores que tenemos y en definitiva, lo que somos, os lo debemos a vosotros. Puedo lanzarme al vacío con total confianza, sabiendo que vais a estar ahí para sujetarme. Gracias a Carmen y a Javier, por el cariño y por la confianza depositada en mí. Aunque ya lo sabéis, os aprecio mucho más de lo que imagináis. Vais a formar una familia estupenda. Os deseo lo mejor, de corazón.

Y por último, pero no por ello, menos importante, a la persona que me ha acompañado este último trayecto. Gracias Ana por tu comprensión, por tu cariño, tu alegría y optimismo. Has sido capaz de encender una vela en los días más oscuros. Gracias también a tu familia, por acogerme como uno más, y hacerme sentir como en casa.

A todos, de corazón, GRACIAS.

*“La vida sólo puede ser comprendida mirando hacia atrás,
pero ha de ser vivida mirando hacia delante”*

Soren Kierkegaard

*[...]Y si me vuelvo a quedar desnudo y muerto en la calle
Y si me vuelve a atrapar la vida entre sus fauces
Regresare a aquel lugar, en el día que me salvasteis
Cuando os hicisteis hogar y estabais en todas partes [...]*

Mikel Izal Luzuriaga

Prólogo

La investigación llevada a cabo para la realización de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado dentro del programa de doctorado “Modelización y Experimentación en Ciencia y Tecnología” en el grupo “Gestión, Conservación y Recuperación de Suelo, Agua y Sedimentos (GORSAS)”, concretamente, en el área de Producción Vegetal del Departamento de Ingeniería del Medio Agronómico y Forestal de la Universidad de Extremadura. La línea de investigación se ha centrado en conocer el efecto que producen distintos sistemas de manejo del cultivo del arroz (convencional con irrigación por inundación y aplicando técnicas de agricultura de conservación con riego por aspersión) junto con la aplicación de carbón biológico como enmienda orgánica en el comportamiento de los herbicidas Clomazona (CLO), Bispyribac-sodio (BS) e Imazamox (IMZX). Esta investigación contribuye a minimizar el riesgo de contaminación de suelo y aguas subterráneas originado por la aplicación de sustancias contaminantes como son los herbicidas y, además, a mejorar la sostenibilidad del cultivo del arroz, minimizando los riesgos ambientales asociados al mismo con ayuda de los diferentes sistemas de manejo, acompañado de enmiendas orgánicas. La investigación ha sido posible gracias a la financiación de contratos predoctorales para formación de Doctores en los centros de I+D pertenecientes al Sistema Extremeño de Ciencia, Tecnología e Innovación (ref. PD18025) de la Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital de la Junta de Extremadura y el Programa Operativo del Fondo Social Europeo. Además, la investigación ha sido financiada gracias a los proyectos RTI2018-095461-B-I00 y PID2021-123062OB-I00 financiados por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033/ y por FEDER Una manera de hacer Europa; el Proyecto TED2021-129790B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGeneration EU/ PRTR el proyecto IB16075, y las ayudas para la realización de actividades de investigación y desarrollo tecnológico, de divulgación y de transferencia de conocimientos por los grupos de investigación de Extremadura (GR18011 y GR21038) financiados por la Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Organización de la Tesis Doctoral

Esta Tesis Doctoral ha sido redactada cumpliendo los requisitos del programa de doctorado “Modelización y Experimentación en Ciencia y Tecnología” de la Universidad de Extremadura y según la normativa vigente.

La Tesis Doctoral se ha redactado en castellano, donde se ha incluido, además, el Resumen/Abstract en inglés, y un compendio de tres artículos de investigación publicados en diversas revistas científicas del JCR. Se han incluido ocho capítulos distribuidos de la siguiente manera:

El Capítulo I recoge una Introducción en la que se presentan los antecedentes de la línea de investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral, destacando la problemática del cultivo del arroz y las posibles alternativas para mejorar su sostenibilidad y minimizar los riesgos ambientales que conlleva el cultivo convencional. También se describen los procesos de transformación y transferencia que pueden sufrir los herbicidas aplicados al suelo y el efecto que ejercen las prácticas alternativas (como el cultivo de arroz en condiciones aeróbicas, el uso de la agricultura de conservación o las enmiendas orgánicas) en su destino ambiental.

El Capítulo II incluye los Objetivos perseguidos en la presente Tesis Doctoral.

El Capítulo III detalla los Materiales y Métodos utilizados en la presente Tesis Doctoral.

El Capítulo IV presenta la publicación “**Impacts of fresh and aged holm-oak biochar on clomazone behaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation**” publicado en la revista científica *Geoderma* (<https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2022.115768>). Este artículo evalúa los efectos del biochar, tanto fresco como envejecido, en los procesos de adsorción-desorción, disipación y lixiviación del herbicida Clomazona en suelos procedentes de un cultivo de arroz después de la transición de sistemas tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación) a sistemas alternativos de riego por aspersión con y sin laboreo convencional.

El Capítulo V presenta la publicación **“Environmental fate and efficiency of bispyribac-sodium in rice soils under conventional and alternative production systems affected by fresh and aged biochar amendment”** publicado en la revista *Science of the Total Environment* (<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157651>). Este artículo evalúa los efectos del biochar, tanto fresco como envejecido, en los procesos de adsorción-desorción, disipación y lixiviación del herbicida Bispyribac-sodio, así como su eficacia frente a la infestación de malas hierbas en suelos procedentes de un cultivo de arroz después de la transición de sistemas tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación) a sistemas alternativos de riego por aspersión con y sin laboreo convencional.

El Capítulo VI presenta la publicación **“Combined use of biochar and alternative management systems for Imazamox induced pollution control in rice growing environments”** publicado en la revista *Journal of Environmental Management*. (<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2023.117430>). Este artículo evalúa los efectos del biochar, tanto fresco como envejecido, en los procesos de adsorción-desorción, disipación y lixiviación del herbicida Imazamox en suelos procedentes de un cultivo de arroz después de la transición de sistemas tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación) a sistemas alternativos de riego por aspersión con y sin laboreo convencional.

El Capítulo VII presenta una breve Discusión General donde se lleva a cabo un análisis de los resultados obtenidos más relevantes, así como una comparativa en el comportamiento de los tres herbicidas bajo los diferentes sistemas de manejo.

El Capítulo VIII presentan las Conclusiones finales de esta Tesis Doctoral.

Finalmente, en esta memoria se presentan las Referencias Bibliográficas.

ÍNDICE GENERAL

Abstract.....	1
Resumen	5
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	9
I.1. El cultivo del arroz	11
I.2. Biochar	20
I.3. Pesticidas	26
I.3.1. Producción y uso actual.....	26
I.3.2. Herbicidas.....	28
I.3.2.1. Clomazona.....	32
I.3.2.2. Bispyribac-sodio.....	33
I.3.2.3. Imazamox	35
I.4. Dinámica de herbicidas en el suelo	36
I.4.1 Procesos de transferencia	37
I.4.1.1. Adsorción-Desorción.....	37
I.4.1.1.1. Isotermas de adsorción-desorción	39
I.4.1.1.2. Modelos de adsorción.....	41
I.4.1.2. Lixiviación.....	47
I.4.1.3. Escorrentía.....	50
I.4.1.4. Otros procesos de transferencia.....	50
I.4.2. Procesos de transformación.....	51
I.4.2.1. Biodegradación.....	51
I.4.2.2. Degradación química.....	52
I.5. Influencia de los sistemas de manejo alternativos en la dinámica de herbicidas.....	54
CAPÍTULO II: OBJETIVOS	63

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS.....	67
III.1. Localización.....	69
III.2. Climatología	69
III.3. Diseño experimental	71
III.3.1. Manejo del cultivo	72
III.3.2. Biochar.....	75
III.3.3. Suelo	78
III.3.3.1. Muestreo	79
III.4. Análisis de propiedades físico-químicas del suelo	80
III.5. Herbicidas	82
III.5.1. Clomazona	82
III.5.2. Bispyribac-sodio	82
III.5.3. Imazamox	83
III.6. Dinámica de herbicidas.....	84
III.6.1. Estudios de adsorción-desorción	84
III.6.2. Estudios de disipación	86
III.6.3. Actividad microbiana.....	88
III.6.4. Estudios de lixiviación.....	89
III.6.5. Métodos de análisis de herbicidas	91
III.6.6. Estudios de bieficacia	92
III.7. Análisis estadístico.....	94
CAPÍTULO IV: Impacts of fresh and aged holm-oak on clomazone beaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation.	95
CAPÍTULO V: Environmental fate and efficiency of bispyribac-sodium in rice soils under conventional and alternative production systems affected by fresh and aged biochar amendment.....	115

CAPÍTULO VI: Combined use of biochar and alternative management systems for imazamox induced pollution control in rice growing environments	137
CAPÍTULO VII: DISCUSIÓN GENERAL	159
VII.1. Estudios de adsorción-desorción	161
VII.2. Estudios de disipación	170
VII.3. Estudios de lixiviación	179
VII.4 Estudio de bioeficacia del herbicida Bispyribac-sodio	186
CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES	189
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I:

Tabla 1.1: Clasificación de los herbicidas por el modo de acción.....	30
---	----

CAPÍTULO III:

Tabla 3.1: Datos meteorológicos estación “El Bercial” (Promedio mensual 1999-2019).....	70
Tabla 3.2: Volumen de agua aportada al cultivo ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) por campaña.	75
Tabla 3.3: Propiedades del biochar en estado fresco y envejecido.....	78
Tabla 3.4: Propiedades de los diferentes horizontes presentes en el perfil del suelo en la parcela de estudio.	79
Tabla 3.5: Propiedades fisico-químicas iniciales de los suelos en función de los diferentes sistemas de manejo (0-20 cm).	80
Tabla 3.6: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las propiedades fisico-químicas del suelo (0-20 cm).....	81

CAPÍTULO IV:

Table 1. Selected properties of the fresh and aged biochar.....	99
Table 2. Selected soil properties.	99
Table 3. Clomazone sorption–desorption parameters.....	101
Table 4. Dehydrogenase activity and clomazone dissipation parameters.	104
Table 5. Clomazone leaching parameters.	104
Table S1. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of the biochar applied to the soils in the field study.	113
Table S2. Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.....	114

CAPÍTULO V:

Table 1: Selected properties of the fresh and aged biochar.	119
--	-----

Table 2: Effect of different management regimes on bispyribac-sodium sorption–desorption parameters.....	120
Table 3 Efect of different management regimes on dehydrogenase activity and Bispyribac-sodium dissipation parameters	123
Table 4: Effect of different management regimes on bispyribac-sodium leaching parameters.....	125
Table S1 Effect of different management regimes on selected soil properties (0–20 cm depth).....	132
Table S2: Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.....	133
Table S3: Effect of different management regimes on bispyribac-sodium efficiency against <i>Echinochloa crus-galli</i> L. Beauv.....	134

CAPÍTULO VI:

Table 1. Effects of different management regimes on imazamox sorption–desorption parameters.....	141
Table 2. Effects of different management regimes on dehydrogenase activity and imazamox dissipation parameters.....	142
Table 3. Effects of different management regimes on imazamox leaching parameters.	145
Table S1. Effect of different treatments on selected soil properties.	152
Table S2. Selected properties of the fresh and aged biochar.	153
Table S3. Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.....	154

CAPÍTULO VII:

Tabla 7.1: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de adsorción–desorción para los herbicidas Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox.	162
Tabla 7.2: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de disipación de Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox	171
Tabla 7.3: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de lixiviación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox	179

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I:

Figura 1.1: Evolución de la superficie y producción de arroz en España	13
Figura 1.2: Labores de fanguero en cultivo tradicional de arroz	14
Figura 1.3: Cultivo de arroz bajo sistema aeróbico.	16
Figura 1.4: Máquina empleada para realizar la siembra directa en el cultivo de cereal. Modelo Semeato TDNG320	17
Figura 1.5: Sistema de canalización de aguas (izquierda) y problemática de malas hierbas en cultivo tradicional de arroz (derecha).	18
Figura 1.6: Microscopía electrónica de barrido de biochar	24
Figura 1.7: Efecto de Clomazona sobre <i>Echinochloa crus-galli</i>	32
Figura 1.8: Efecto de Bispyribac-sodio en <i>Echinochloa</i>	34
Figura 1.9: Efecto de la aplicación de Imazamox en <i>Echinochloa</i> en cultivo de arroz....	35
Figura 1.10: Procesos que determinan la dinámica de los herbicidas.	36
Figura 1.11: Tipos de Isotermas de adsorción	39

CAPÍTULO III:

Figura 3.1: Localización del ensayo de campo en las Vegas Bajas del Guadiana.	69
Figura 3.2: Diseño y distribución de los diferentes tratamientos en el ensayo de campo	72
Figura 3.3: Labor de Fanguero realizada tras la cosecha del cultivo (octubre).	73
Figura 3.4: Pase de fresadora previo a la siembra del cultivo (abril-mayo).	73
Figura 3.5: Labor de siembra en los tratamientos irrigados mediante aspersión (mayo).	74
Figura 3.6: Diferentes sistemas de irrigación empleados en el cultivo. Aspersión (izquierda) e inundación (derecha).	74
Figura 3.7: Aplicación (izquierda) e incorporación (derecha) del biochar en las subparcelas del ensayo de campo(abril-mayo).	76

Figura 3.8: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Clomazona.....	82
Figura 3.9: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Bispyribac-sodio.....	83
Figura 3.10: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Imazamox	83
Figura 3.11: Diferentes condiciones de humedad empleadas en los estudios de disipación (izquierda). Condiciones de la cámara de incubación para el desarrollo del estudio de disipación (derecha).....	86
Figura 3.12: Diseño y montaje de las columnas alteradas empleadas en los estudios de lixiviación	91
Figura 3.13: Equipo de cromatografía Líquida (HPLC) empleado en los métodos de análisis de los herbicidas.	92
Figura 3.14: Bandejas alveoladas del estudio de bioeficacia antes (izquierda) y después (derecha) de la aplicación del herbicida Bispyribac-sodio.. ..	93

CAPÍTULO IV:

Figure 1. Clomazone sorption and desorption isotherms.	100
Figure 2. Clomazone dissipation and dehydrogenase activity	103
Figure 3. Relative and cumulative breakthrough curves of clomazone.	105
Figure S1. FTIR spectra of the fresh and aged biochar samples under different management regimes.	112

CAPÍTULO V:

Fig. 1. Effect of different management regimes on dehydrogenase activity and bispyribac-sodium dissipation	122
Fig. 2. Effect of different management regimes on the relative (above) and cumulative (below) breakthrough curves of bispyribac-sodium.....	124
Fig. 3. Effect of different management regimes on bispyribac-sodium efficiency against <i>Echinochloa crus-galli</i> L.....	125
Figure S1. FTIR spectra of the fresh and aged biochar samples under different management regimens.	135

Fig. S2. Effect of different management regimes on bispyribac-sodium sorption–desorption parameters.....	136
--	-----

CAPÍTULO VI:

Fig. 1. Effects of treatments on the relative and cumulative breakthrough curves of Imazamox..	144
Figure S1: Location of study area.....	155
Figure S2. Effects of treatments on the imazamox sorption and desorption isotherms.	156
Figure S3. Effects of treatments on the imazamox dissipation and dehydrogenase activity..	157

CAPÍTULO VII:

Figura 7.1: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Clomazona.....	164
Figura 7.2: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Bispyribac-sodio.....	166
Figura 7.3: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Imazamox.	168
Figura 7.4: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la disipación y la actividad deshidrogenasa del herbicida Clomazona.....	173
Figura 7.5: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la disipación y la actividad deshidrogenasa del herbicida Bispyribac-sodio.....	175
Figura 7.6: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la disipación y la actividad deshidrogenasa del herbicida Imazamox.....	177
Figura 7.7: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Clomazona.	181
Figura 7.8: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Bispyribac-sodio.....	183
Figura 7.9: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Imazamox.	185

Figura 7.10: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre la eficacia de Bispyribac-sodio contra *E. cruz-galli* L. 188

Listado de Abreviaturas

AD	Actividad Enzimática Deshidrogenasa
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
ALS	Enzima Acetolactasa Sintasa
ANOVA	Análisis de Varianza
ASE	Área de Superficie Específica
BET	Teoría Brunauer-Emmett
BS	Bispyribac-sodio
CE	Conductividad Eléctrica
C_e	Concentración de Equilibrio
CEE	Comunidad Económica Europea
C_i	Concentración Inicial
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CLO	Clomazona
COH	Carbono Orgánico Hidrosoluble
COT	Carbono Orgánico Total
C_s	Cantidad de Solute adsorbida
CT	Carbono Total
D	Porcentaje de Desorción
EBC	Certificado Europeo del Biochar
EE	Estabilidad Estructural
ETc	Evapotranspiración del Cultivo
ETo	Evapotranspiración de referencia
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FTIR	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier Fourier-transform Infrared spectroscopy
H	Coeficiente de Histéresis
HAP	Hidrocarburo Aromático Policíclico
HPLC	Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento High Performance Liquid Chromatography

HRAC	Herbicide Resistance Action Committee Comité de Acción contra la Resistencia a Herbicidas
HT	Hidrógeno Total
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IMZX	Imazamox
INT	2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio
INTF	Iodonitrotetrazolioformazán
IRRI	Instituto Internacional de Investigación del Arroz International Rice Research Institute
K_d	Coefficiente de distribución
K_f	Coefficiente de adsorción
LC	Laboreo Convencional regado por aspersión
LCB	Laboreo Convencional regado por aspersión con aplicación de Biochar
LCI	Laboreo Convencional regado por Inundación permanente
LCIB	Laboreo Convencional regado por Inundación permanente con aplicación de Biochar
m	Cantidad de adsorbente
MAPA	Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación
MCPA	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético
NT	Nitrógeno Total
n_f	Intensidad de adsorción
OMS	Organización Mundial de la Salud
OT	Oxígeno Total
pKa	Constante de disociación
PES	Polietersulfurona
Precip	Precipitación
PSII	Fotosistema II
r²	Coefficiente de ajuste de isoterma
ROPMF	Registro Oficial de Productos y Material Fitosanitario
SD	Siembra Directa regado por aspersión
SDB	Siembra Directa regado por aspersión con aplicación de Biochar
sp.	Especie

<i>spp.</i>	Utilizada para denotar todas las especies de un taxón superior
T^a	Temperatura
t_{1/2}	Vida media
UE	Unión Europea
USDA	Departamento de Estado de Agricultura del Gobierno de Estados Unidos United States Department of Agriculture
UTM	Universal Transversa de Mercator
V	Volumen
WSSA	Sociedad Americana de la Ciencia de la Maleza

Abstract

In order to adapt rice (*Oryza sativa* L.) cultivation to the current climate change stage, the development of new alternative management systems to the traditional production (flooding and conventional tillage) is urgent and necessary, especially in areas of high water stress. In this sense, rice production under sprinkler irrigation in combination with conservation agriculture techniques and the application of organic amendments can improve the sustainability and viability of the crop. However, the implementation of these new systems leads to changes in soil properties, which in turn affect the behaviour of the herbicides applied. Therefore, the overall objective of this work was to evaluate the effects that the application of biochar from holm oak (*Quercus ilex* L) pruning remains has on the dynamics of Clomazone (CLO), Bispyribac-sodium (BS) and Imazamox (IMZX), herbicides widely used in rice cultivation, under different management systems. For this purpose, a trial was carried out under real field conditions in Vegas Bajas del Guadiana (Extremadura) during 2018 and 2019 with six treatments: (SD) direct seeding with sprinkler irrigation; (SDB) direct seeding with sprinkler irrigation and with biochar application; (LC) conventional tillage with sprinkler irrigation; (LCB) conventional tillage with sprinkler irrigation and with biochar application; (LCI) conventional tillage with flood irrigation and (LCIB) conventional tillage with flood irrigation and with biochar application. Each year, after crop harvest (September-October), soil samples were taken from each of the management systems at a depth of 0-20 cm for herbicide dynamics studies. Biochar was applied only once throughout the study at the rate of 28 Mg ha⁻¹, in the month of April 2018. Therefore, the fresh effect of biochar was determined in the 2018 samples and after ageing under field conditions in the 2019 samples its aged effect was determined. With regard to herbicide dynamics, adsorption-desorption studies were carried out under laboratory conditions, using so-called batch experiments, where the adsorption and desorption capacity of the different management systems was calculated. Dissipation studies were also carried out under aerobic (80% field capacity) and anaerobic (1:1.25 w/v) conditions, calculating the half-life ($t_{1/2}$) of the herbicides. In addition, the enzyme dehydrogenase activity (AD) was also monitored in dissipation studies. Leaching studies were carried out using soil disturbed columns. Finally, a bioefficacy study of the herbicide BS was carried out with seeds of *Echinochloa crus-galli* L.

Sorption studies showed that the transition from flood irrigation to sprinkler irrigation systems, irrespective of the type of tillage, led to a decrease in the sorption capacity of herbicides, although desorption studies revealed a more irreversible sorption, especially for ionic herbicides such as BS and IMZX. Furthermore, while the application of biochar increased the sorption capacity of CLO, the organic carbon content being the most relevant factor, the sorption capacities of BS and IMZX, which were dependent on soil pH, were reduced. However, the application of biochar increased the irreversibility of herbicide sorption, especially under its fresh effect, with specific surface area and porosity being key factors in the desorption processes.

As in the sorption-desorption studies, the results obtained in the dissipation studies showed differences between the three selected herbicides, demonstrating the importance of the physico-chemical characteristics of the herbicides in this process. Thus, the high volatility of CLO could explain its lower persistence ($t_{1/2} = 12.5$ to 53.2 days), compared to BS ($t_{1/2} = 31.3$ to 129 days) and IMZX ($t_{1/2} = 70.5$ to 125 days), both considered as non-volatile herbicides. However, the main dissipation pathway of the selected herbicides could be biological degradation. However, while biochar, both in its fresh and aged effect, generally decreased BS and IMZX persistence because of a greater stimulation of soil microorganisms as a result of increased organic carbon content, CLO persistence increased in the spray-irrigated treatments, with no differences observed between the LCI and LCIB treatments. This last result suggested a better adaptation of the microorganisms to degrade CLO under anaerobic irrigation conditions, probably due to the better adaptation of the microorganisms to flooding conditions, the irrigation system used in the study plot in the past.

Regarding the leaching study, the three selected herbicides have a high water solubility, which, together with the adsorption-desorption and dissipation results, affected the mobility of the herbicides in the soil. Thus, the transition from flooding irrigation to sprinkler irrigation systems, especially under conventional tillage, increased the leaching of CLO and BS herbicides, mainly due to a decrease in their sorption capacity. However, this transition reduced the leaching of IMZX, due to a decrease in the reversibility of adsorption together with the lower persistence of this herbicide under spray irrigation. Biochar, both in its fresh and aged effect, reduced the mobility of the selected herbicides. Thus, on average for the different management systems and compared to the original

soils, the amount of herbicide leached was reduced by a factor of 1.7, 1.12 and 1.5 in its fresh effect for CLO, BS and IMZX, respectively, and by a factor of 1.5, 1.08 and 1.15 in its aged effect for CLO, BS and IMZX, respectively.

In reference to the efficacy study, the transition from flood irrigation to sprinkler irrigation systems improved the bioefficacy of BS. However, biochar in its fresh effect reduced herbicide bioefficacy, a result attributed to increased irreversibility and reduced persistence; however, this reduction persisted only after amendment ageing under LCIB treatment, suggesting that the effects of biochar on herbicide efficacy may be time-dependent.

In conclusion, the application of biochar in combination with spray irrigation in rice cultivation, under different tillage systems, can be considered an effective alternative to reduce the risk of soil and water contamination by CLO, BS and IMZX, thus improving the sustainability and viability of the crop, especially in areas of high water stress.

Resumen

Con el objetivo de adaptar el cultivo del arroz (*Oryza sativa* L.) al escenario actual de cambio climático, el desarrollo de nuevos sistemas de manejo alternativos al tradicional (inundación y laboreo convencional) es urgente y necesario, especialmente en zonas de elevado estrés hídrico. En este sentido, la producción de arroz bajo riego por aspersión en combinación con técnicas de agricultura de conservación junto con aplicación de enmiendas orgánicas puede mejorar la sostenibilidad y viabilidad del cultivo. No obstante, la implementación de estos nuevos sistemas produce cambios en las propiedades de los suelos, lo que a su vez, afecta al comportamiento de los herbicidas aplicados. Por ello, el objetivo global de este trabajo fue evaluar los efectos que la aplicación de carbón biológico (biochar) procedente de restos de poda de encina (*Quercus ilex* L) ejerce en la dinámica de Clomazona (CLO), Bispyribac-sodio (BS) e Imazamox (IMZX), herbicidas ampliamente utilizados en el cultivo del arroz, bajo diferentes sistemas de manejo. Para ello, se ha desarrollado un ensayo en condiciones reales de campo en las Vegas Bajas del Guadiana (Extremadura) durante los años 2018 y 2019 con seis tratamientos: (SD) siembra directa con riego por aspersión; (SDB) siembra directa con riego por aspersión y con aplicación de biochar; (LC) laboreo convencional con riego por aspersión; (LCB) laboreo convencional con riego por aspersión y con aplicación de biochar; (LCI) laboreo convencional con riego por inundación y (LCIB) laboreo convencional con riego por inundación y con aplicación de biochar. Cada año, tras la cosecha del cultivo (septiembre-octubre), se tomaron muestras de suelos de cada uno de los sistemas de manejo a la profundidad de 0-20 cm para realizar los estudios de dinámica de herbicidas. El biochar fue aplicado una sola vez a lo largo del estudio a la dosis de 28 Mg ha⁻¹, en el mes de abril de 2018. Por tanto, el efecto fresco del biochar se determinó en las muestras de 2018 y tras su envejecimiento bajo condiciones de campo en las muestras de 2019 se determinó su efecto envejecido. Con respecto a la dinámica de herbicidas, se llevaron a cabo en condiciones de laboratorio estudios de adsorción-desorción, mediante experimentos denominados en *batch* (lotes), donde se calculó la capacidad de adsorción y desorción de los diferentes sistemas de manejo. También se llevaron a cabo estudios de disipación, bajo condiciones aeróbicas (80% capacidad de campo) y anaeróbicas (1:1.25 p/v), calculando la vida media ($t_{1/2}$) de los herbicidas. Además, la actividad enzimática deshidrogenasa (AD) también fue monitorizada en los estudios de disipación. Estudios de lixiviación fueron realizados mediante el uso de

columnas alteradas de suelo. Por último, se realizó un estudio de bioeficacia del herbicida BS con semillas de *Echinochloa crus-galli* L.

Los estudios de adsorción mostraron que la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo, provocó un descenso en la capacidad de adsorción de los herbicidas, aunque los estudios de desorción revelaron que se trataba de una adsorción más irreversible, especialmente en herbicidas iónicos como BS e IMZX. Además, mientras la aplicación de biochar aumentó la capacidad de adsorción de CLO, siendo el contenido en carbono orgánico el factor más relevante, las capacidades de adsorción de BS e IMZX, las cuales dependieron del pH edáfico, fueron reducidas. No obstante, la aplicación de biochar aumentó la irreversibilidad de la adsorción de los herbicidas, especialmente bajo su efecto en fresco, siendo la superficie específica y la porosidad factores claves en los procesos de desorción.

Al igual que en los estudios de adsorción-desorción, los resultados obtenidos en los estudios de disipación se observaron diferencias entre los tres herbicidas seleccionados, demostrando la importancia de las características físico-químicas de los herbicidas en este proceso. Así, la alta volatilidad de CLO podría explicar su menor persistencia ($t_{1/2} = 12.5$ a 53.2 días), en comparación con BS ($t_{1/2} = 31.3$ a 129 días) e IMZX ($t_{1/2} = 70.5$ a 125 días), ambos considerados como herbicidas no volátiles. No obstante, la principal vía de disipación de los herbicidas seleccionados podría ser la degradación biológica. Sin embargo, mientras el biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, generalmente disminuyó la persistencia de BS e IMZX a causa de una mayor estimulación de los microorganismos del suelo como resultado del incremento en el contenido en carbono orgánico, la persistencia de CLO aumentó en los tratamientos irrigados por aspersión, no observando diferencias entre los tratamientos LCI y LCIB. Este último resultado sugirió una mejor adaptación de los microorganismos para degradar CLO bajo condiciones de riego anaeróbicas, motivado, probablemente, a la mejor adaptación de los microorganismos a las condiciones de inundación, sistema de riego empleado en la antigüedad en la parcela de estudio.

Con respecto al estudio de lixiviación, los tres herbicidas seleccionados presentan una alta solubilidad en agua, que junto con los resultados de adsorción-desorción y disipación, afectaron a la movilidad de los herbicidas en el suelo. Así, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, especialmente bajo laboreo

convencional, incrementó la lixiviación de los herbicidas CLO y BS, motivado principalmente a un descenso en su capacidad de adsorción. Sin embargo, dicha transición redujo la lixiviación de IMZX, debido a un descenso en la reversibilidad de la adsorción junto con la menor persistencia de este herbicida bajo riego por aspersión. El biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, redujo la movilidad de los herbicidas seleccionados. Así, de media para los diferentes sistemas de manejo y en comparación con los suelos originales, la cantidad de herbicida lixiviada fue reducida por un factor de 1.7, 1.12 y 1.5 en su efecto fresco para CLO, BS e IMZX, respectivamente, y por un factor de 1.5, 1.08 y 1.15 en su efecto envejecido para CLO, BS e IMZX, respectivamente.

En referencia al estudio de eficacia, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión mejoró la bioeficacia del BS. Sin embargo, el biochar en su efecto fresco redujo la bioeficacia del herbicida, resultado atribuido a una mayor irreversibilidad y una menor persistencia; no obstante, esta reducción solo persistió tras el envejecimiento de la enmienda bajo el tratamiento LCIB, sugiriendo que los efectos del biochar sobre la eficacia de los herbicidas pueden depender con el tiempo.

En conclusión, la aplicación de biochar en combinación con el riego por aspersión en el cultivo del arroz, bajo diferentes sistemas de laboreo, puede ser considerado una alternativa eficaz para disminuir el riesgo de contaminación de suelos y aguas por CLO, BS e IMZX, mejorando así la sostenibilidad y viabilidad del cultivo, especialmente en zonas de elevado estrés hídrico.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. El cultivo del arroz

El arroz (*Oryza sativa* L.) se encuentra entre los tres cereales de mayor importancia a nivel mundial, junto con el maíz y el trigo. Además, es uno de los alimentos básicos más consumidos, cubriendo las necesidades alimentarias de más de la mitad de la población mundial (Fukagawa & Ziska, 2019; Poole et al., 2021). El consumo de arroz medio por persona y año se sitúa en torno a los 54.0 kg (FAO, 2018), cifra que aumenta considerablemente en países en vías de desarrollo, siendo, por tanto, un alimento crucial para garantizar la seguridad alimentaria. La superficie cultivada de arroz a nivel mundial alcanza las 165 millones de hectáreas, con una producción de 787 millones de toneladas. Su origen se estima hace unos 7 000 años, en el continente asiático, donde se concentra actualmente el 90% de la producción y donde, además de ser un alimento fundamental para toda su población, es el sustento económico de la mayoría de familias de su población rural. China es el mayor productor de arroz a nivel mundial, con un total de 213 millones de toneladas, seguido de India, con 195 millones de toneladas, y Bangladesh, con 57 millones de toneladas. En Europa, la superficie dedicada a este cultivo es de unas 400 000 ha, con una producción de 2.6 millones de toneladas, siendo Italia el mayor productor europeo, seguido de España, Grecia, Portugal y Francia (FAOSTAT, 2021).

Concretamente, en España, la producción anual de arroz se encuentra en torno a las 615 000 toneladas, dedicando unas 84 000 ha para este cultivo, las cuales se concentran en su mayor parte en Andalucía, Cataluña y Extremadura. Se estima que a nivel nacional, la dimensión económica del cultivo de arroz, con un valor aproximado de 250 millones de euros, representa el 0.6% de la producción de la rama agraria y el 1% de la producción de la rama vegetal (MAPA, 2023). Extremadura cuenta con una superficie de 19 000 ha que producen alrededor de 140 000 toneladas, con más del 70% de la superficie situada en la provincia de Badajoz, concretamente en las Vegas del Guadiana. Tan solo en Extremadura, el cultivo del arroz tiene un valor superior a los 44 millones de euros, descontando la facturación por jornadas de trabajo, productos fitosanitarios, etc.; poniendo de manifiesto el gran interés económico y social que este cultivo tiene en la región extremeña.

El cultivo del arroz producido de forma tradicional requiere de sistemas de laboreo convencionales y riego por inundación permanente (García-Jaramillo et al., 2016), lo cual genera una serie de graves riesgos ambientales. Así, la producción de arroz bajo estos sistemas conlleva asociado un elevado volumen de agua (Peña et al., 2022), fuerte degradación de suelos, contaminación de los recursos hídricos por plaguicidas (Sharma et al., 2020; Qie et al., 2023), así como importantes tasas de emisión de gases de efecto invernadero (Fernández-Rodríguez et al., 2022; Deng et al., 2023). Además, existen estudios que han demostrado como el riego por inundación permanente provoca una mayor acumulación de metales pesados en los granos de arroz (Wei et al., 2021; Alvarenga et al., 2022), pudiendo tener por tanto, consecuencias muy graves sobre la salud humana.

Se estima que el arroz consume entre el 34% y el 43% del agua total de regadío a nivel mundial (Bouman et al., 2007). Además, se calcula que para producir un kilogramo de arroz mediante riego por inundación permanente se precisan entre 3 000 y 5 000 L de agua (IRRI, 2019). Por tanto, la productividad del agua mediante este sistema de riego es muy baja. Esta situación es preocupante, especialmente en aquellas regiones donde existe una progresiva disminución en la disponibilidad del agua, como sucede en los países de ambiente mediterráneo (Garrote et al., 2016). Adicionalmente, la variabilidad ambiental que está sufriendo el planeta en los últimos años agrava aún más la situación, puesto que la disponibilidad del agua destinada a la agricultura está disminuyendo de forma considerable, aumentando así las zonas con un elevado estrés hídrico. Concretamente, en la región extremeña, durante el año 2022 se produjo un acusado descenso de la superficie sembrada de arroz, situándose por debajo de un 10% de la superficie con respecto a los años anteriores, debido a la situación de sequía prolongada que padece la región. Del mismo modo, a nivel nacional, durante los últimos años se ha observado una fuerte reducción en la superficie dedicada al cultivo del arroz, así como en su producción (Figura 1.1.). Además de la escasez de recursos hídricos para abastecer el cultivo, el aumento de los costes de producción, que llevan asociados una disminución en la rentabilidad para el agricultor, también podría ser otro de los motivos que expliquen la evolución de la superficie y producción del cultivo del arroz en España.

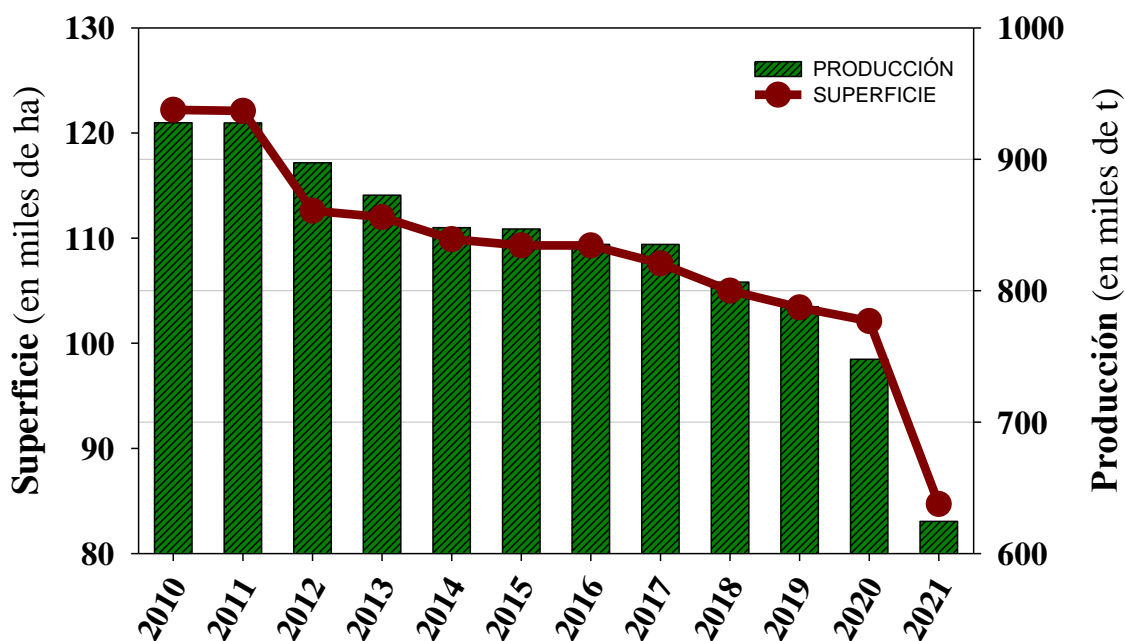


Figura 1.1 Evolución de la superficie y producción de arroz en España. (MAPA, 2022).

Otro gran inconveniente que tiene el cultivo del arroz bajo sistemas de manejo tradicionales es la degradación de los suelos debido al exceso de laboreo que se emplea para su producción. De forma tradicional, las labores comienzan con una nivelación del terreno, para evitar que la pendiente supere el 0.1%, y de esta forma no existan diferencias considerables en las alturas de la cota de agua en distintos puntos de la parcela. Seguido a las nivelaciones, se realizan labores de alzado y labrado con el fin de homogeneizar y airear el suelo. Una vez realizada la cosecha, se realizan labores de fanguero, que consisten en enterrar los restos de cultivo del año anterior con ayuda de un tractor con ruedas metálicas con el fin de destruir la estructura edáfica, impidiendo así la percolación del agua a lo largo del perfil del suelo (Figura 1.2). Todo ello, conlleva por tanto, una fuerte degradación de los suelos, llevando asociado una disminución de su calidad y fertilidad (Liang et al., 2020). Ante esta problemática, han surgido diversos estudios que apoyan la hipótesis que el uso de técnicas de agricultura de conservación en la producción de arroz puede ser una alternativa eficaz a las técnicas de laboreo convencional con el fin de mejorar las propiedades de los suelos. Así, estudios llevados a cabo por Sánchez-Llerena et al. (2016) pusieron de manifiesto como la implantación de técnicas de no laboreo en el cultivo del arroz permitió incrementar el contenido en materia orgánica, propiedad fundamental en la calidad y fertilidad de los suelos, bajo condiciones de ambiente

mediterráneo. Del mismo modo, Song et al. (2019) mostraron como el uso de técnicas de no laboreo en los sistemas de rotación de cultivos arroz-trigo en China puede permitir aumentar el contenido en carbono orgánico en la superficie del suelo mejorando a su vez las propiedades físicas del mismo.



Figura 1.2: Labores de fanguero en cultivo tradicional de arroz. Fuente: Periódico ABC Sevilla.

Además del laboreo, el riego por inundación permanente puede afectar negativamente a las propiedades edáficas. Así, el pH del suelo tiende a disminuir bajo condiciones de inundación permanente (Sparks, 2003; El-Shahway et al., 2016), provocando alteraciones en otros procesos químicos o bioquímicos, como los relacionados con una menor biodisponibilidad de los nutrientes (Zeng et al., 2011; Havlin et al., 2013) y un descenso de la actividad microbiana del suelo (Malik et al., 2018). De hecho, Gopalakrishnan et al. (2014) indicó que el sistema de riego por inundación en el cultivo del arroz impide el correcto desarrollo de la actividad microbiana y biológica en la rizosfera, derivando en un peor desarrollo del cultivo. Con respecto al efecto, que el riego por inundación ejerce en el contenido de materia orgánica del suelo, los resultados publicados hasta la fecha no son claros, pues existen estudios donde manifiestan que la implementación de los sistemas de riego alternativos a la inundación permanente puede promover el incremento en el contenido de carbono orgánico (Zhang et al., 2023). Sin embargo, en un meta análisis realizado por Livsey et al. (2019) se mostró como el establecimiento de sistemas de riego alternativos a la inundación permanente en el cultivo del arroz puede provocar un descenso en el contenido de materia orgánica presente en el suelo, siendo interesante por tanto, combinar estos sistemas de riego alternativos con manejos que permitan aumentar el contenido en materia orgánica, como son las técnicas

de agricultura de conservación y/o aplicación de enmiendas orgánicas (Gómez et al., 2020; Fernández et al., 2020; Peña et al., 2022, 2023).

Por todo ello, la sostenibilidad del cultivo del arroz se ve comprometida; surgiendo la necesidad de llevar a cabo investigaciones como las del presente trabajo, con el objetivo de generar los conocimientos científicos y bases metodológicas que permitan desarrollar estrategias que garanticen la sostenibilidad, adaptación y mejora de la resiliencia climática del cultivo del arroz mediante un uso eficiente de los recursos, reduciendo la huella hídrica y ambiental del cultivo. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la productividad del agua de riego en sistemas tradicionales de arroz es muy baja. Aunque depende de multitud de factores como el clima o el suelo, se estima que la productividad hídrica del arroz con oscila entre 0.2 y 1.2 gramos de arroz producido por cada litro de agua aplicado, con 0.4 g L⁻¹ como valor medio, siendo aproximadamente la mitad que la del trigo, la cual se sitúa entre 1.0 y 1.2 g L⁻¹ (Steduto et al., 2012). La escasez de agua a nivel mundial, junto con el aumento de la demanda de arroz está originando un gran interés por desarrollar técnicas de cultivo en el que el riego no se lleve a cabo por inundación permanente. Así, se habla del cultivo del arroz de forma aeróbica, en el que se siembran las semillas en el suelo, con unas condiciones de humedad favorables para la nascencia, con el aporte de agua necesario, pero sin inundar el terreno (Ishfaq et al., 2021), tal y como muestra la Figura 1.3. Son numerosas las técnicas que permiten el desarrollo del arroz sin necesidad de inundación permanente, pudiendo reducir de forma significativa el consumo de agua, independientemente del sistema de riego que se utilice. Entre todas ellas, hay que destacar el riego por aspersion (Sánchez-Llerena et al., 2016; Peña et al., 2022), riego a pie mediante surcos (Singh et al., 2008; Nalley et al., 2022), riego mediante goteo (Zhang et al., 2019; Wang et al., 2023) o el riego mediante inundaciones intermitentes (Lampayan et al., 2015; Malumpong et al., 2020).



Figura 1.3: Cultivo de arroz bajo sistema aeróbico. Fuente: Elaboración propia.

De todas las técnicas de irrigación de forma aeróbica, el riego por aspersión es el que presenta ventajas más importantes. En primer lugar, no precisa de nivelaciones del terreno, con el ahorro de costes que este tipo de operaciones conlleva. También permite una gran uniformidad en el riego, permitiendo un ahorro de agua importante con respecto a otros sistemas de riego (surcos, inundaciones intermitentes, etc.). Además, el riego por aspersión es compatible con técnicas de fertirrigación, las cuales presentan numerosas ventajas debido a la distribución uniforme, controlada y localizada de los nutrientes. Estudios realizados por Sánchez-Llerena et al. (2016) en una zona de ambiente mediterráneo, mostraron que el riego por aspersión provocó un aumento del 75% en la productividad del agua en comparación con el riego por inundación; obteniendo valores de rendimiento agronómico similares entre ambos sistemas de riego. Una de las ventajas más importante es la posibilidad de combinar este sistema de riego con técnicas de agricultura de conservación, como la siembra directa, permitiendo un ahorro adicional en los costes de preparación del terreno, como el azada o el fanguero, minimizando así la degradación del suelo debido a la eliminación del exceso de laboreo. Así, estudios llevados a cabo por Peña et al. (2022) combinaron técnicas de agricultura de conservación con el riego por aspersión, aumentando la productividad del agua hasta un 71% a la vez que mejoraron de forma significativa las propiedades del suelo, demostrando que estas técnicas pueden ser una alternativa sostenible para el cultivo del arroz en ambiente mediterráneo.

La agricultura de conservación es un sistema de producción sostenible que comprende un conjunto de prácticas adaptadas a las exigencias del cultivo y los condicionantes de cada región protegiendo al suelo de la erosión, mejorando sus propiedades y contribuyendo a la preservación de los recursos naturales. Una de las técnicas más utilizadas en la agricultura de conservación es la siembra directa. Esta acción se lleva a cabo realizando la siembra sobre los restos del cultivo anterior, sin realizar, o minimizando las labores, y manteniendo al menos un 30% de la superficie del suelo, con restos vegetales o rastrojo. Para ello, es necesario el uso de maquinaria específica que permita sembrar de una forma homogénea (Figura 1.4).



Figura 1.4: Máquina empleada para realizar la siembra directa en el cultivo de cereal.
Modelo Semeato TDNG320.

Diversos estudios afirman la implementación de la siembra directa puede aumentar el contenido en materia orgánica del suelo, con las ventajas que ello provoca sobre el resto de propiedades (Nandan et al., 2019), aumentando los niveles de biomasa microbiana y de actividades enzimáticas (Panettieri et al., 2014), mejorando la capacidad de retención de agua y la estabilidad estructural (Muñoz et al., 2007), así como la disponibilidad de los nutrientes en el suelo (Livsey et al., 2019), mejorando por tanto, la calidad y fertilidad del suelo.

No obstante, aunque los sistemas aeróbicos son una alternativa eficaz para reducir el gasto de agua, y aumentar su productividad, sobre todo en regiones donde las precipitaciones son escasas, es conveniente conocer los posibles efectos que la transición al riego en condiciones aeróbicas puede ocasionar en el rendimiento del cultivo. Actualmente no existe una tendencia clara sobre estos efectos. En primer lugar, la

transición de riego inundado permanente a riego por aspersión podría llevar asociado una mayor densidad de maleza (Opeña et al., 2014), especialmente si se combina con técnicas de agricultura de conservación como la siembra directa (Carter, 2017). Sin embargo, aunque uno de los objetivos principales del sistema anaeróbico fue el control de malas hierbas adventicias, al imposibilitar la germinación de algunas plantas competencia del arroz debido a la falta de aireación del suelo (Ziska et al., 2015), estos sistemas de manejo tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación permanente) pueden dar lugar a una pérdida de calidad y fertilidad del suelo, impidiendo la posibilidad de llevar a cabo rotaciones con otros cultivos (El-Shahway et al., 2016). Esta situación de monocultivo año tras año puede conllevar consigo la adaptación de las malas hierbas a las condiciones de inundación permanentes (Lal et al., 2014; Peña et al., 2022) comprometiendo gravemente la sostenibilidad del cultivo, pues los rendimientos agronómicos del arroz son muy sensibles a la competencia que genera la maleza (Tian et al., 2020). Además, las canalizaciones utilizadas en los sistemas de riego por inundación son una de las principales vías de transporte y dispersión de semillas de malas hierbas (Zhang et al., 2021) (Figura 1.5). El uso de un sistema de filtrado en los sistemas de riego por aspersión podría evitar esta problemática, contribuyendo así, a reducir el banco de semillas.



Figura 1.5: Sistema de canalización de aguas (izquierda) y problemática de malas hierbas en cultivo tradicional de arroz (derecha). Fuente: Elaboración propia.

Además, el uso de herbicidas en muchas ocasiones no garantiza un correcto control sobre la maleza, pues un uso continuado de los mismos ha derivado a la aparición de fenómenos de resistencias a los herbicidas en muchas especies. Un ejemplo de ello es la resistencia presentada por *Echinochloa crus-galli* (una de las hierbas más problemáticas en desarrollo del cultivo del arroz), la cual, debido al continuo uso de varios tipos de herbicidas se ha convertido en una de las 15 principales especies de malas hierbas en todo el mundo (Yang et al., 2017). Concretamente, en Extremadura existen estudios que han confirmado resistencia a herbicidas en especies como *Echinochloa* spp., *Leptochloa* spp. o *Cyperus diformis*, por lo que se recomienda el uso de la rotación de cultivos (Osuna et al., 2016). Los fenómenos de resistencia provocan en numerosas ocasiones un uso inadecuado y excesivo de los herbicidas, lo que puede derivar en procesos de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por estos productos en zonas arroceras (García-Jaramillo et al., 2016). De hecho, Calvo et al. (2021) encontraron grandes cantidades de herbicidas usados en el cultivo del arroz en ecosistemas acuáticos en el Parque Natural de Albufera (Valencia).

Así, las especies de malas hierbas que predominan en la región mediterránea son las pertenecientes a la familia *Poaceae* (gramíneas), seguido de la familia de las *Cyperaceae*. En España, las zonas arroceras se llevan a cabo estrategias químicas centradas en el control de *Alisma plantago-aquatica*, *Cyperus* spp., *Ammania* spp., *Echinochloa* spp., o *Leptochloa* spp.

Por otro lado, la transición de riego inundado permanente a riego por aspersión podría generar disminuciones en el rendimiento agronómico del cultivo del arroz debido a un estrés hídrico. El Instituto Internacional de Investigación del Arroz (IRRI), en 2007 informó sobre distintos experimentos en los que la producción de arroz en condiciones aeróbicas disminuyó, e informó sobre la necesidad de desarrollar variedades tolerantes al estrés hídrico. Similarmente, resultados obtenidos por Pinto et al. (2020) ponen de manifiesto que la implementación del riego por aspersión puede causar disminuciones en el rendimiento del cultivo del arroz debido a posibles procesos de déficit hídrico. Sánchez-Llerena et al. (2016), bajo condiciones climáticas mediterráneas observaron que la transición a corto plazo del riego inundado al riego por aspersión del cultivo del arroz combinado con técnicas de agricultura de conservación disminuyó el rendimiento del cultivo, sin embargo, cuando esa transición era a largo plazo, los rendimientos

aumentaron de forma significativa. Resultados similares fueron encontrados por Song et al. (2019), con reducciones de rendimiento aplicando la agricultura de conservación a corto plazo. Estas diferencias entre el corto y largo plazo se han explicado en términos del contenido de materia orgánica presente en el suelo, pues a largo plazo el contenido es significativamente superior que el observado a corto plazo (Xue et al., 2008). Por lo tanto, la aplicación de enmiendas orgánicas podría contribuir al aumento de materia orgánica en el suelo, así como aumentar la capacidad de retención de agua de los suelos y contribuyendo a una mayor productividad y rendimientos del agua, especialmente en regiones donde la disponibilidad de agua es limitada (Haque et al., 2021).

I.2. Biochar

El incremento de la población en los últimos años ha generado un aumento en la producción de residuos, ya sean orgánicos o inorgánicos. Según la legislación española, la Ley 7/2022 de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular define como “economía circular” al sistema económico en el que el valor de los productos, materiales y demás recursos de la economía dura el mayor tiempo posible; potenciando su uso eficiente en la producción y el consumo, reduciendo de este modo el impacto medioambiental de su uso, y reduciendo al mínimo los residuos y la liberación de sustancias peligrosas en todas las fases del ciclo de vida; en su caso mediante la aplicación de la jerarquía de residuos. Una buena gestión de estos residuos permite la reutilización de estos, en lugar de desecharlos, y aprovechar el valor económico que puedan tener. Este aumento en la producción de residuos genera una mayor inquietud a la hora de pensar en la gestión de estos productos desechados. Los residuos orgánicos procedentes de origen animal o vegetal suponen aproximadamente el 80% de los residuos totales. Es por ello que es imprescindible una gestión adecuada para evitar problemas medioambientales o de salud humana.

Debido a la pérdida de materia orgánica, la intensificación de las prácticas agrícolas reduce la fertilidad de los suelos, acelerando así su degradación, pudiendo causar graves problemas ecológicos (Garbowski et al., 2023). Por ello, el uso de enmiendas orgánicas puede ser una alternativa eficaz para esta situación. Concretamente, en la zona mediterránea, donde la mayoría de los suelos se caracterizan por un bajo contenido en materia orgánica, es muy conveniente el uso de éstas, con el fin de

incrementar la fertilidad de los suelos, y reducir su degradación (Gámiz et al., 2012; Peña et al., 2019). Así, la aplicación de estas enmiendas para mejorar las propiedades físico-químicas del suelo es una alternativa muy interesante, debido a que el incremento en la materia orgánica edáfica aumenta la disponibilidad de los nutrientes, mejora el desarrollo de la estructura así como su estabilidad, y aumenta la capacidad de retención del agua por el suelo (FAO, 2022). Además, el contenido de materia orgánica influye sobre las propiedades biológicas, como la actividad microbiana, manteniendo su población activa, o incluso incrementándola (López-Piñeiro et al., 2011; Santos et al., 2012; Gui et al., 2021).

En los últimos años, el estudio de diferentes tipos de carbón biológico (Biochar) ha adquirido gran interés para su uso como enmienda para mejorar la productividad y la sostenibilidad agrícola (Alghamdi, 2018). Así, un estudio llevado a cabo por Chen et al. (2022) mostraron como la aplicación de biochar en suelos dedicados al cultivo de arroz en China disminuyó la densidad aparente del propio suelo, aumentando su porosidad. Además, el biochar tuvo un efecto positivo. Estas modificaciones en las propiedades del suelo podrían tener un efecto en la dinámica de los herbicidas una vez aplicados al suelo.

El término Biochar hace referencia a un material carbonoso resultante de someter una cierta cantidad de biomasa a procesos pirolíticos en condiciones controladas de temperatura. Estudios recientes revelan que la producción de biochar depende de varios factores, como las propiedades de la biomasa del que procede (naturaleza, contenido de humedad, tamaño de las partículas), las condiciones de la reacción (temperatura de pirólisis, tiempo, velocidad de calentamiento), el entorno circulante de los gases (tipo de gas, caudal), etc. (Trigo et al., 2016; Kamarudin et al., 2022). Durante la pirólisis se obtienen diferentes productos, como son el bioaceite (líquido), el carbón (sólido), y los gases combustibles (gaseoso), y para lograr el máximo rendimiento en cada uno de ellos, se deben de optimizar las condiciones de la pirólisis.

Como ya se ha comentado, uno de los factores es la naturaleza de la biomasa. Ésta se puede clasificar de diferentes maneras, dependiendo de varios factores como orgánica, inorgánica y fluida (Vassilev et al., 2010, 2012), en primaria, secundaria y terciaria (Vassilev et al., 2013). También podemos clasificarla en natural (aquella que proviene de masa vegetal, o animal) o antropogénica (aquella que procede del procesado de la materia natural). La mayor parte de la biomasa utilizada es de naturaleza vegetal y corresponde a

la masa de cultivos leñosos o bosques (tallos, ramas, hojas, corteza, etc.). La biomasa es una composición compleja de carbono, oxígeno, hidrógeno, azufre, nitrógeno, cenizas y pequeñas cantidades de otros elementos como metales. La proporción de estos elementos en la biomasa viene determinada por su naturaleza, y la situación geográfica de la región. La biomasa leñosa y agrícola con un alto contenido de carbono y oxígeno es la más adecuada para la producción de biochar mientras que la biomasa acuática (algas y plantas acuáticas), con alto contenido de hidrógeno es adecuada para el biocombustible.

Pirólisis

La pirólisis es un mecanismo complejo donde las moléculas de los compuestos se descomponen térmicamente, en ausencia de oxígeno. La división de moléculas volátiles por la temperatura alcanzada produce bioaceites. La ausencia de oxígeno permite alcanzar temperaturas por encima del límite de la estabilidad térmica, y evitar la combustión, lo que resulta productos más estables y residuos sólidos. En la primera parte de la pirólisis, la biomasa sufre una volatilización de sus principales constituyentes por efecto del calor, y se forman grupos carboxilo, carbonilo, e hidroxilo. Más tarde, se dividen las moléculas de los compuestos más pesados; es entonces cuando la biomasa se convierte en carbón, y en gases como el CH_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Dependiendo de las condiciones del funcionamiento, las pirólisis se pueden clasificar en:

- **Pirólisis lenta:** es el tipo convencional de pirólisis, caracterizándose por un calentamiento lento, y un largo tiempo de residencia de los gases. Las temperaturas oscilan entre los 400 a 500 °C aproximadamente. Este tipo de pirólisis favorece la formación de carbón, aunque también se forman pequeñas cantidades de productos líquidos y gaseosos.
- **Pirólisis rápida:** en este proceso, las temperaturas alcanzan los 800-1 000 °C aproximadamente, con una alta tasa de calentamiento. Este tipo de pirólisis favorece la producción de bioaceites. La alta tasa de calentamiento convierte la biomasa de entrada en producto líquido antes de que pueda reaccionar para formar carbones.

La pirólisis es una técnica de rápido crecimiento que adquiere una gran adaptabilidad. Una de las ventajas es que se puede optimizar su técnica, de acuerdo con

los productos deseados, como se ha mencionado anteriormente. Se está utilizando como una herramienta muy adecuada para la reducción de residuos y su conversión en productos de valor añadido como el bioaceite, el biogas, y el biochar.

Origen

Aunque las investigaciones sobre el uso del biochar para la sostenibilidad ambiental son relativamente recientes, Ogawa & Okimori, (2010) afirman que desde la antigüedad se viene utilizando los desechos orgánicos, cenizas y carbón de cáscara de arroz como fertilizantes y acondicionadores del suelo. El uso del carbón de cascara de arroz viene descrito en un libro de texto titulado *Nogyo Zensho* (Enciclopedia de la agricultura) escrito por Yasusada Miyazaki en 1967, y lo denomina “estiércol de ceniza”. Debido al cambio en las fuentes de energía, a partir de la década de los 80, es cuando las investigaciones sobre el biochar empiezan a intensificarse.

Por otro lado, el interés por su aplicación en suelo agrícolas se debe a la similitud del biochar con unos suelos de ciertas regiones de la Amazonia, a los que se les llama *Terra preta do indio*. Son suelos ricos en carbono orgánico y muy fértiles, en contraposición con otros suelos de la región Amazónica, que suelen ser muy pobres en nutrientes esto puede llevar a pensar que, en la antigüedad, las poblaciones amerindias aplicaran Biochar para buscar la fertilidad del suelo en los trópicos húmedos (Glaser et al., 2001; Haefele et al., 2009)

El biochar se trata de un material muy poroso, con un alto contenido en carbono y otros nutrientes como nitrógeno, fósforo o azufre, junto con cenizas, hidrógeno y oxígeno. Posee un alto contenido de carbono recalcitrante en forma de anillos aromáticos en algunos grupos funcionales, lo que le confiere una alta resistencia a la degradación (Xu et al., 2012). La mayoría son alcalinos ($\text{pH} > 7$), lo que puede tener un gran beneficio en suelos ácidos, ya que pueden aproximar el valor del pH a la neutralidad (van Zwieten et al., 2010). Su alta porosidad y baja densidad le confieren una elevada área de superficie específica (Figura 1.6). Esta propiedad determina su reactividad, y capacidad de retener distintos iones en su superficie

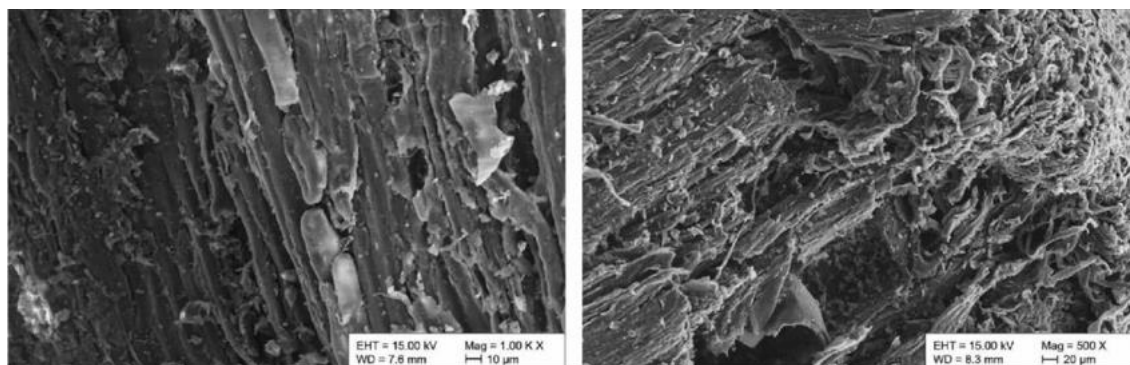


Figura 1.6: Microscopía electrónica de barrido de biochar. Fuente: (Ulusal et al., 2021).

La dehesa es un sistema agrosilvopastoral en el que árboles del género *Quercus* ocupan casi la totalidad de la masa arbórea, y el estrato inferior se encuentra compuesto por pastizal o matorrales. Este bosque típico de la zona mediterránea es, probablemente el sistema de este tipo más extenso de Europa (Eichhorn et al., 2005) con una superficie de 3.5 millones de hectáreas en España, y 870 000 hectáreas en Portugal (Leco et al., 2011), de las cuales, más de 1.2 millones se encuentran en Extremadura (López & Mateos, 2019). Este ecosistema resulta como consecuencia de labores culturales tales como la formación de los árboles a partir del matorral bajo gracias a la poda de éste. El objetivo es la ganancia de suelo útil para el aprovechamiento del pasto como alimento de la ganadería extensiva. Además, los árboles de este sistema dan como fruto la bellota, alimento que sustenta al cerdo ibérico en la época de montanera (octubre-marzo). Sin embargo, el valor del aprovechamiento de los restos de poda de encina disminuyó drásticamente en las últimas décadas y su conversión a biochar podría resolver simultáneamente los problemas de reciclado de residuos, así como mejorar las propiedades del suelo, aumentando su productividad (Teutscherova et al., 2018).

El objetivo de la producción de Biochar es utilizarlo como enmienda orgánica, teniendo la condicionalidad de que sea rentable durante todo el proceso. Entre los beneficios que el biochar le aporta al suelo como enmienda, se encuentra la reducción de la densidad aparente. Esta reducción se debe en gran medida a la menor densidad de las partículas de carbón en comparación con las del suelo (Omondi et al., 2016). Esta reducción viene asociada con un incremento en la porosidad del suelo. La alta porosidad del biochar (70-90%) le confiere la capacidad de transporte de agua y gases a través de

estos poros. Adicionalmente, la disminución de la densidad aparente podría mejorar la compactación del terreno, favoreciendo el desarrollo radicular de los cultivos.

Otra de los beneficios que presenta la aplicación de biochar como enmienda es la capacidad de alterar la conductividad hidráulica del suelo, reduciendo el flujo de agua en suelos de textura gruesa, y aumentándolo en suelos de textura fina, contribuyendo a un aumento en la capacidad de retención de agua (Yu et al., 2019).

Con respecto a las propiedades químicas del suelo, es importante mencionar que la acidez de este es un problema creciente en todo el mundo. La aplicación de biochar en el suelo puede aliviar esta acidez debido a la alcalinidad que presenta el biochar, y su capacidad de amortiguación del pH (Dai et al., 2016). Por otro lado, la oxidación del biochar en el suelo mediante procesos bióticos y abióticos aumenta la carga negativa en su superficie, favoreciendo la retención de nutrientes, aumentando la capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Lehmann, 2007; Muñoz et al., 2016).

La aplicación de biochar mejora la fertilidad de los suelos debido a que contiene una gran cantidad de carbono orgánico, y nutrientes vegetales. Dependiendo de la deficiencia de cada suelo, el biochar podría satisfacer necesidades particulares de cada cultivo (Yu et al., 2019).

Además de afectar a las propiedades físico-químicas, el biochar también puede influir positivamente en las propiedades biológicas del suelo, como la diversidad y actividad microbiana. Los beneficios pueden atribuirse a una mejora en la disponibilidad de los nutrientes. Además, en suelos ácidos, la adición de biochar generalmente conduce hacia pH más cercanos a la neutralidad, favoreciendo el desarrollo y la actividad microbiana (Ding et al., 2016).

Con respecto al impacto que ejerce la adición de biochar en la dinámica de herbicidas, ya se han mencionado que las modificaciones sufridas por el suelo en sus propiedades influyen directamente en el comportamiento de estos productos. Las características que presenta el biochar, como la porosidad, el área de superficie específica o el pH son las principales propiedades que afectan a la adsorción de los contaminantes orgánicos, como los herbicidas (Liu et al., 2017). Esta adsorción influye de manera directa o indirecta en los procesos de lixiviación y degradación. En primer lugar, la adsorción puede evitar el transporte del herbicida a través del perfil del suelo debido a los

lavados ocasionados por la lluvia o el riego. En segundo lugar, una mayor adsorción puede minimizar la biodisponibilidad del herbicida para la degradación los microorganismos del suelo, aumentando así, su persistencia (Liu et al., 2018). Además, gracias a su estructura aromática, el biochar se trata de una enmienda altamente resistente a la degradación; lo que lo hace muy interesante frente a otras enmiendas orgánicas, debido tanto al secuestro de carbono, como al aumento de la fertilidad del suelo (Cabrera et al., 2011).

I.3. Pesticidas

I.3.1. Producción y uso actual

El incesante crecimiento de la población mundial hace que se demande cada vez más alimento para satisfacer necesidades; es por ello que cada vez son más los productos utilizados en la agricultura con el fin de lograr una mayor tasa de producción y de rentabilidad. En la actualidad, es inconcebible alcanzar grandes producciones sin utilizar agroquímicos. Este término comprende los productos químicos utilizados en la agricultura, en los que se engloban los fertilizantes sintéticos, hormonas o agentes del crecimiento, y pesticidas.

Los pesticidas, a su vez, son productos químicos, orgánicos o inorgánicos cuya finalidad es controlar alguna plaga, ya sea previniendo su aparición, destruyéndola, atrayéndola o combatiéndola. Las plagas son colonias de organismos vivos, ya sean animales (ratones, insectos o parásitos), vegetales (malas hierbas) o microorganismos (virus, bacterias, hongos) que atacan y/o destruyen una determinada población o cultivo. Aunque actualmente los pesticidas desempeñan un papel muy importante en el control de los daños causados por las plagas, un uso inadecuado y prolongado de éstos puede suponer grandes riesgos de contaminación ambiental, afectando a la calidad y seguridad de los productos agrícolas, y por consiguiente, a la salud humana (Arisekar et al., 2021).

Hoy en día, los pesticidas son sustancias cuya comercialización y uso está regulado por normativas en todo el mundo, debido a que deben cumplir una serie de requisitos para su aprobación y entrada en el mercado. Esto conlleva consigo la dificultad para aprobar nuevos pesticidas, la no renovación, o retirada de muchos otros (Lykogianni et al., 2021). Por ejemplo, el Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y

del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo ha prohibido alrededor de 70 materias activas (lo que representa un 7%) de las evaluadas por el anterior reglamento lanzado en 1993 y completado en 2009, mientras que un 26% fueron aprobadas, y en cambio, un 67% no se autorizaron.

La concentración máxima de pesticidas en agua se encuentra regulada por diferentes normativas, que tratan de minimizar el riesgo de contaminación de sistemas acuáticos. La Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano establece el límite de concentración máxima individual de plaguicidas en $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta un máximo de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ total; entendiéndose por total a la suma de todos los plaguicidas cuantificados en el procedimiento de control.

Todos los productos fitosanitarios utilizados en España deben estar inscritos en el Registro Oficial de Productos y Material Fitosanitario (ROPMF), y su utilización debe atender tanto a las condiciones específicas de uso contenidas en su inscripción en el citado Registro, como al Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. Este Real Decreto tiene por objeto establecer el marco de acción para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios mediante la reducción de los riesgos y los efectos del uso de los productos fitosanitarios en la salud humana y el medio ambiente, y el fomento de la gestión integrada de plagas y de planteamientos o técnicas alternativos, tales como los métodos no químicos.

Actualmente, la Comisión Europea ha adoptado un conjunto de propuestas para adaptar las políticas de la Unión Europea en materia de clima, energía y sostenibilidad ambiental. Así, en diciembre de 2019 se presentó el Pacto Verde Europeo, en los que los veintisiete Estados miembros de la UE se comprometieron a hacer de Europa el primer continente climáticamente neutro de aquí a 2050. Dentro de estas medidas, se presenta la estrategia “De la Granja a la Mesa” en la que se pretende hacer evolucionar el sistema alimentario actual de la UE hacia un modelo sostenible, sin olvidar que la seguridad alimentaria y la inocuidad de los alimentos son prioridades. Entre los principales objetivos de la estrategia se encuentra la reducción del 50% en el uso actual de plaguicidas en 2030.

Los pesticidas pueden clasificarse según diferentes criterios. Según los diferentes usos, se pueden clasificar en herbicidas (control de malas hierbas), acaricidas (control de ácaros), nematocidas (control de nemátodos), fungicida (control de hongos), antibióticos (control bacteriano), insecticidas (control de insectos), rodenticida (control de roedores), avicida (control de aves), molisquicidas (control de moluscos), etc. La organización mundial de la Salud (OMS) clasifica los pesticidas en base al peligro de toxicidad, así, podemos encontrar las clases Ia (sumamente peligroso), Ib (muy peligroso), II (moderadamente peligroso), III (poco peligroso), y U (poco probable que presente peligro agudo) (OMS, 2019). La mayor parte de los pesticidas se encuentran en la categoría de herbicidas, con un 46% del total, seguidos de fungicidas, con un 29%, insecticidas con un 17%, el resto, ocupa un 8% del total en base a los organismos que combatan (Balmer et al., 2019). Durante el año 2020, la mayor proporción de pesticidas usados en la agricultura se encontraba en América, con 1 358 000 toneladas, seguido de Asia, 658 000 toneladas, y de Europa, con 468 000 toneladas. Dentro de la Unión Europea, España ocupa el cuarto puesto, con un 9% del total, detrás de Francia, con un 14%, Italia con un 12%, y Alemania con un 10% (FAOSTAT, 2020).

I.3.2. Herbicidas

Los herbicidas son aquellos pesticidas encargados de controlar las poblaciones de malas hierbas, las cuales van a competir con los cultivo agrícolas por el agua y/o los nutrientes disponibles en el suelo, la luz solar o el espacio, reduciendo así, la productividad del cultivo, limitando la cosecha y reduciendo los costes económicos. Desde la década de los años 40, la sofisticación de los herbicidas ha ido evolucionando en el espectro de control, duración del periodo de control y selectividad de los cultivos (Amaro Blanco, 2019).

Los herbicidas han reemplazado a otros métodos de control de maleza, por varias razones, como su eficacia, su facilidad de aplicación, o su versatilidad a la hora de utilizarlos en épocas determinadas (Khaliq et al., 2012; Kulan & Kaya, 2023), pero sobre todo por la rentabilidad que presentan frente a otros métodos. Dentro de los herbicidas, se pueden distinguir los herbicidas selectivos si son usados para controlar la maleza sin causar daños a un cultivo determinado, o no selectivos si el propósito de su aplicación es eliminar toda la vegetación existente en una zona determinada. Atendiendo a la forma en

la que el herbicida influye en la vida de la planta, se clasifican como de contacto a los que dañan los tejidos de la planta cuando éste se pone en contacto con ellos, y sistémicos, aquellos que cuando son absorbidos (ya sea a través las raíces o por la parte aérea de la planta), circulan por dentro del sistema de la planta hasta llegar a los tejidos donde ejercen su acción. De acuerdo con el momento de la aplicación del herbicida, se pueden distinguir entre los herbicidas de presembrado, que son los aplicados antes de la siembra del cultivo; herbicidas de preemergencia, aplicados antes de la emergencia del cultivo o de la maleza; y los herbicidas de post-emergencia, aplicados después de la emergencia del cultivo o de la maleza.

Sin embargo, la clasificación más acertada es la de agrupar a los herbicidas por su modo de acción, el cual se refiere a la manera en cómo los herbicidas interaccionan con las plantas para causarles un daño, o la muerte. El modo de acción trata de los procesos que surgen desde que el herbicida entra en contacto con la planta; esto incluye la absorción, el movimiento y la interacción con el tejido que verá afectado su metabolismo (Pitty, 2018). El mecanismo de acción, en cambio, se define como la reacción bioquímica o biofísica realizada por el herbicida para causar daño a la planta. El mecanismo de acción incluye la inhibición de algún proceso enzimático de vital importancia para continuar el crecimiento o el desarrollo de la planta. La Sociedad Americana de la Ciencia de la Maleza (WSSA) ha creado un sistema de clasificación numérico para agrupar los herbicidas en 200 materias activas y 145 familias químicas. Por otro lado, el Comité de Acción contra la Resistencia a Herbicidas (HRAC) ha creado un sistema alfanumérico (Tabla 1.1) para clasificar los herbicidas en 291 materias activas y 58 familias químicas; siendo éste, el más utilizado a nivel mundial (Forouzesh et al., 2015). Esta revisión se realizó por última vez en 2010, y la inclusión de nuevos modos de acción ha llevado a HRAC a actualizar la clasificación en 2020, en el que el sistema será numérico, compartido con la propuesta por WSSA. Las razones por las que se ha realizado dicha transición han sido por la dificultad de comprensión que tiene el sistema de letras latinas/inglesas en regiones donde no se utiliza este alfabeto. El sistema de números arábigos es conocido a nivel global. Los cambios se reflejarán a finales de 2023 (Global HRAC, 2020).

Tabla 1.1: Clasificación de los herbicidas por el modo de acción (HRAC Mode of Action Classification 2022).

Grupo (2020)	Grupo (2010)	Modo de Acción	Familia Química
1	A	Inhibición de la acetil CoA carboxilasa (ACCase)	Ariloxifenoxipropionatos, ciclohexanodionas, fenilpirazolinás
2	B	Inhibición de la acetolactato sintasa (ALS)	Imidazolinonas, sulfonilureas, triazolopirimidinas, pirimidiniltiobenzoatos, triazolinonas, sulfonanilidas, pirimidinilbenzoatos
3	K1	Inhibición de la unión de los microtúbulos de la mitosis	Dinitroanilinas, fosforoamidatos, piridinas, Benzamidas
4	O	Auxinas sintéticas	Ácido fenoxi-carboxílicos, ácido benzoico, ácido pirimidin-carboxílico, ácido quinolin-carboxílico, otros
5	C1, C2	Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Triazinas, triazinonas, uracilos, piridazinona, fenil-carbamatos, ureas, amidas
6	C3	Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Benzotiadiazinonas, fenilpiridazina, nitrilos
9	G	Inhibición de la EPSP sintetasa	Glicinas
10	H	Inhibición de la glutamino sintetasa	Ácido fosfínico
12	F1	Decoloración: Inhibición de la síntesis de carotenoides a nivel de la fitoeno desaturasa (PDS)	Difenilheterociclos, N-Fenilheterociclos, Fenileter
13	F4	Inhibición de la sintasa de fosfato de desoxi-D-xilulosa	Isoxazolidinona
14	E	Inhibición del protoporfirinógeno oxidasa (PPO)	Difeniléteres, N-fenilimidás, N-feniloxadiazilononas, N-feniltriazolinonas
15	K3/N	Inhibición de la división celular	Cloroacetamidás, carbamatos, acetamida, Isoxazolinás, oxiranos, benzofuranos, azolilcarboxamidás, oxiacetamida
18	I	Inhibición del dihidropterato sintetasa (DHP)	Carbamato
19	P	Inhibición del AIA	Arilcarboxilatos
22	D	Desviación del flujo electrónico en el fotosistema I	Bipiridilos
23	K2	Inhibición de la mitosis	carbamatos
24	M	Desacopladores (alteración de membrana)	Dinitrofenoles, nitrilos
27	F2	Decoloración: Inhibición de la 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenasa (4-HPPD)	Trikenona, ixosazol, pirazol
28	ø	Inhibición de Dihidrorrotato deshidrogenasa	Aril-pirrolidinona-anilida
29	L	Inhibición de la síntesis de pared celular (celulosa)	Nitrilos, benzamidas, alquilazina, triazolocarboxamida
30	Q/Z	Inhibición de la Tioesterasa de ácidos grasos	éter bencílico
31	R	Inhibición de la proteína fosfatasa serina-treonina	Otros
32	S/F3	Inhibición de la sintasa de difosfato de solanesilo	Difenil éter
33	T	Inhibición de Homogentisate Solanesyl Transferasa	Fenoxipiridazina
34	F3	Inhibición de licopena ciclosa	Triazol
ø	Z	Desconocido	acetamidás, benzamidas, ácido clorocarbónicosOtros

A nivel mundial, se estima que la pérdida anual de rendimiento del arroz debida a la infestación de malas hierbas es de alrededor del 15-21% (Hakim et al., 2021). Concretamente, la sostenibilidad del cultivo del arroz se está viendo afectada, entre otros motivos, por el aumento de las poblaciones de malas hierbas resistentes a los herbicidas, causando importantes pérdidas económicas. Como resultado de esta resistencia, y de la disminución significativa en el número de nuevos herbicidas, además de una regulación cada vez más estricta del uso los mismos, especialmente en Europa, se necesitan herramientas más eficaces para controlar las poblaciones de malas hierbas (De Barreda et al., 2021). Las recomendaciones para evitar la aparición de resistencias varían desde el uso de semillas certificadas, combinar el tratamiento químico con escardas manuales, evitar la dispersión de las malas hierbas en los equipos empleados en el cultivo (tractores, cosechadoras, etc) y evitar el uso de herbicidas con el mismo mecanismo de acción. Generalmente, esta problemática, deriva en un mayor uso de los herbicidas, dando lugar a fenómenos de contaminación de suelos y aguas por estos productos (Villamizar et al., 2020), siendo necesario desarrollar alternativas para para minimizar este riesgo (Khalid et al., 2020).

Actualmente, existen diferentes materias activas autorizadas por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación para su uso en el cultivo del arroz, las cuales, pertenecen a seis mecanismos de acción diferentes. Sin embargo, éstos mecanismos de acción principales y que actúan frente a las malas hierbas más frecuentes son dos, los inhibidores de la acetolactato sintasa (ALS), como el Bispyribac-sodio, o Imazamox, y los inhibidores de la acetil CoA carboxilasa (ACCase), como el Cyhalofop-butyl. Los otros cuatro modos de acción son inhibidores del fotosistema II (PSII), como Bentazona, inhibidores de la síntesis de carotenoides, como Clomazona, auxinas sintéticas, como MCPA e inhibidores de microtúbulos, como la Pendimetalina (Amaro, 2019). Concretamente, el presente trabajo se centra en tres de los herbicidas más utilizados en el cultivo del arroz a nivel mundial como son Clomazona, Bispyribac-sodio, e Imazamox.

I.3.2.1. Clomazona

El herbicida conocido comúnmente como Clomazona (**CLO**) pertenece al grupo de las Isoxazolidinonas (HRAC Grupo 13), cuyo mecanismo de acción actúa indirectamente sobre el proceso de fotosíntesis, inhibiendo la enzima desoxixilulosa fosfato sintasa (DXP), responsable de la síntesis de los isoprenoides, precursores básicos de los carotenoides (Ferhatoglu & Barrett, 2006; Schreiber et al., 2013). Por tanto, se trata de un herbicida que interrumpe la formación de clorofila, causando clorosis a la planta objetivo, con un blanqueamiento característico de partes verdes del vegetal y su posterior muerte (Figura 1.7).



Figura 1.7: Efecto de Clomazona sobre *Echinochloa crus-galli*. Fuente: (Rasool et al., 2022).

Como se ha comentado anteriormente, CLO es un herbicida ampliamente utilizado para controlar la maleza en el cultivo del arroz, aunque también está presente en cultivos como la soja, yuca, algodón, caña de azúcar, tabaco, etc. (Aguiar et al., 2020). Se trata de un herbicida de preemergencia, aunque también se ha probado su efectividad en post-emergencia y por ello se utiliza en los arrozales para el control de pastos y maleza de hoja ancha (Fernández et al., 2020; Gómez, 2021). La planta absorbe CLO a través del sistema radicular y de los brotes y lo transporta a través del xilema hacia las partes superiores, alcanzando aquellos tejidos donde ejerce su acción.

Entre las especies objetivo de CLO, destacan: *Digitaria sanguinalis* (pata de gallina), *Echinochloa crus-galli* (pasto dentado), *Eleusine indica* (pata de gallo), *Setaria sp.* (cola de zorra) entre las malas hierbas gramíneas y, entre las malas hierbas dicotiledóneas: *Abutilon theophrasti* (abuti6n), *Amaranthus hybridus* (quelite), *Bidens pilosa* (mozote), *Chenopodium 6lbum* (cenizo blanco), *Datura stramonium* (estramonio), *Galinsoga parviflora* (jarilla), *Galium aparine* (lapa), *Polygonum sp.* (alcohol), *Portulaca oleracea* (verdolaga), *Sida spinosa* (malva de escoba), *Solanum nigrum* (hierba mora), etc.

CLO es un herbicida de alta persistencia debido a que su degradaci6n es lenta. Presenta un valor de solubilidad en agua relativamente alto (1.21 g L^{-1} a 20°C) lo que produce que el riesgo de contaminaci6n de aguas subterr6neas por este herbicida sea alto. De hecho, estudios desarrollados por Mattice et al. (2010) en zonas arroceras del este de Arkansas, indicaron que CLO ha sido detectado en concentraciones superiores a $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Adem6s, la persistencia de este herbicida es relativamente alta (28-135 d6as), lo que hace posible que pueda afectar a organismos que no son objetivos de su aplicaci6n (Andres et al., 2013).

Estudios previos han corroborado que la utilizaci6n de enmiendas org6nicas puede disminuir la capacidad de lixiviaci6n de CLO al aumentar su adsorci6n por el suelo (G6miz et al., 2017; Fern6ndez et al., 2020) debido principalmente al aumento de la materia org6nica tras la adici6n de las enmiendas.

I.3.2.2. Bispyribac-sodio

El Bispyribac-Sodio (**BS**) es uno de los herbicidas m6s importantes para combatir la maleza en el cultivo del arroz. Perteneciente a la familia de los Pirimidinil-benzoatos (HRAC Grupo 2), esta materia activa lleva a cabo la inhibici6n de la acetolactato sintasa (ALS) (Zhang et al., 2013a) y, por tanto, la s6ntesis de los amino6cidos de cadena ramificada. Se trata de un herbicida selectivo y sist6mico, no residual, utilizado contra malas hierbas de hoja ancha, gram6neas y ciper6ceas, actuando a trav6s de absorci6n foliar y las ra6ces, viajando a trav6s del sistema de la planta. La maleza susceptible al producto suspende su crecimiento, se vuelven clor6ticas, y comienza a necrosar sus tejidos hasta llegar a la muerte (Figura 1.8).



Figura 1.8: Efecto de Bispyribac-sodio en *Echinochloa*. Fuente: www.engormix.com.

Algunos ejemplos de especies susceptibles a este herbicida son: Especies de *Echinochloa* (Damalas et al., 2008) (*Echinochloa crus-galli*, *E. oryzoides*, *E. hispidula*), *Scirpus maritimus*, *Scirpus mucronatus*, *Heteranthera limosa*, *Heteranthera reniformis*, *Alisma plantago-aquatica*, *Alisma lanceolatum*.

Debido a su alta solubilidad en agua (64 g L^{-1} a 20°C) y su moderada persistencia, el riesgo de contaminación de recursos hídricos por este herbicida es elevado. De hecho Vieira et al. (2016) encontraron niveles de BS de $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ en muestras de agua de regiones asociadas con la producción de arroz en Brasil. Además, la aplicación de BS puede afectar negativamente a los procesos microbianos del suelo. Un estudio realizado por Kumar et al. (2020) reveló que la aplicación de BS en un suelo dedicado al cultivo del arroz en India disminuyó ciertas actividades enzimáticas y las poblaciones de bacterias heterotróficas, actinomicetos y hongos edáficos.

La adición de enmiendas orgánicas puede influir en el comportamiento del BS, debido a cambios en las propiedades físico-químicas del suelo, como el pH, la actividad microbiana o el contenido de materia orgánica (Gómez et al., 2019). Sin embargo, la bibliografía actual reporta tendencias contradictorias, pues mientras que López-Piñero et al. (2016) relacionaron negativamente la adsorción de BS con pH edáfico y positivamente con el contenido de materia orgánica, Singh & Singh (2015) encontraron correlaciones positivas de la adsorción de BS con el pH, sin encontrar correlaciones con el contenido en materia orgánica.

I.3.2.3. Imazamox

El herbicida conocido comúnmente como Imazamox (**IMZX**) es un herbicida sintético de las Imidazolinonas (HRAC Grupo 2). Este grupo de herbicidas son los encargados de la inhibición de la ALS. Se trata de un herbicida de postemergencia para el control de gramíneas y plantas de hoja ancha, que es absorbido por el follaje, y en menor proporción, por el sistema radicular, translocándose por el xilema y floema. Es de muy rápida acción, y los síntomas aparecen 1-2 semanas después de la aplicación, presentando áreas cloróticas, y posterior necrosis, hasta llegar a la muerte de la planta (Figura 1.9).



Figura 1.9: Efecto de la aplicación de Imazamox en *Echinochloa* en cultivo de arroz.

Fuente: Elaboración propia.

Algunos ejemplos de especies susceptibles son *Aegilops cylindrica* Host., *Bromus tectorum* L., *Avena fatua* L., *Lolium multiflorum* Lam. (Ball et al., 2003). Es importante mencionar que este herbicida debe aplicarse en combinación con variedades de cultivos clearfield (variedades tolerantes a las Imidazolinonas). Por ello es una buena opción para combatir el arroz silvestre (Milan et al., 2017).

Este herbicida posee una solubilidad en agua bastante alta (626 g L^{-1} a 20°C) y una reducida degradación, por ello se considera persistente (Xie et al., 2018). Además, su alto potencial de lixiviación puede causar problemas de contaminación de aguas subterráneas (Sakaliene et al., 2007) e incluso un uso inadecuado puede causar una amenaza para organismos que no son el objetivo de la aplicación. Además, diferentes estudios han corroborado que tiene efecto fitotóxico sobre cultivos que se realicen posteriormente

como el glifosato, algodón, patata, tomate, debido a su alta persistencia (O’Sullivan et al., 1998; García-Garijo et al., 2012). Se han detectado concentraciones de IMZX superiores a $16 \mu\text{g L}^{-1}$ en acuíferos próximos a zonas de cultivo de arroz (Gosetti et al., 2019). La adsorción de ácidos débiles como es el caso de IMZX depende en gran medida del pH del medio, disociándose parcial o totalmente, generando repulsión entre la carga negativa del coloide y la molécula cargada negativamente del herbicida (Gámiz et al., 2019).

I.4. Dinámica de herbicidas en el suelo

Una vez los herbicidas son aplicados comienzan a distribuirse por los diferentes medios ambientales, como el suelo, agua, aire y biota (Figura 1.10), donde sufren complejas reacciones físicas, químicas y biológicas.

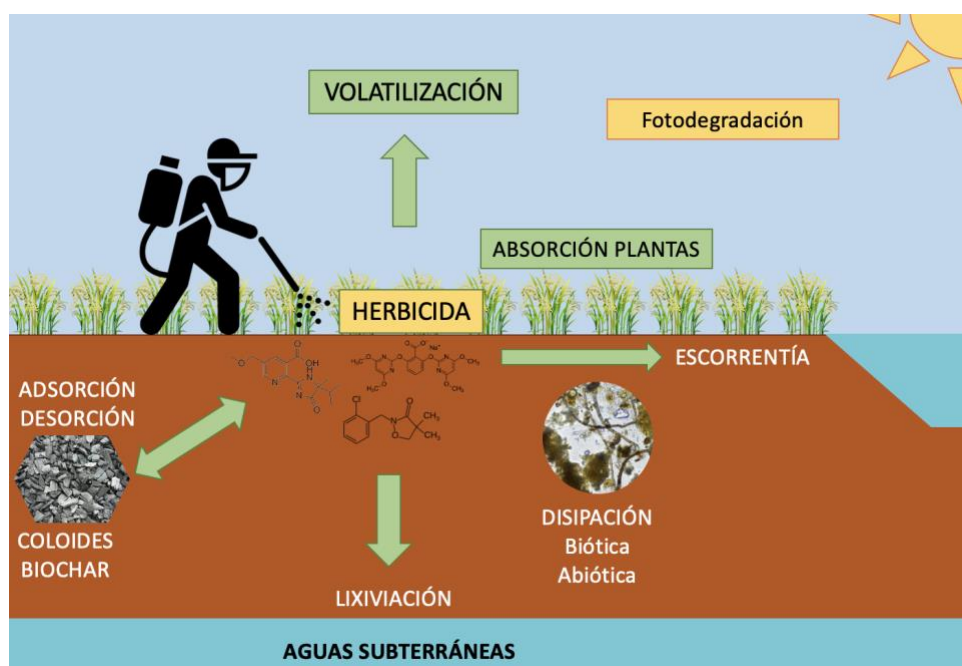


Figura 1.10: Procesos que determinan la dinámica de los herbicidas.

Los herbicidas pueden incorporarse al suelo a través de tres vías fundamentalmente: como aplicación directa, tal y como se realizan los tratamientos de herbicidas pre-emergentes; como aplicación sobre la parte aérea de las plantas, y posteriormente, arrastrados por el agua de lluvia o el viento; y en tercer lugar por medio de los restos vegetales que se desprenden en cosechas, aclareos, entresaques, podas etc. Una vez los herbicidas se encuentran en el suelo, puede sufrir procesos de transferencia o de transformación (Copaja & Sepúlveda, 2022).

I.4.1 Procesos de transferencia

Los procesos de transferencia son aquellos en los que un determinado compuesto se mueve dentro de un mismo medio, o se desplaza de uno a otro sin que ello produzca ningún cambio en su estructura química, por lo que el herbicida puede conservar su función. Entre estos procesos podemos encontrar los fenómenos de adsorción-desorción, lixiviación, volatilización, escurrimiento, absorción y difusión.

I.4.1.1. Adsorción-Desorción

La adsorción es el un proceso por el cual un compuesto o una sustancia química (líquida o gaseosa) se adhiere a la superficie de una fase sólida (Calvert, 1990). El soluto recibe el nombre de adsorbato, mientras que el sólido recibe el nombre de adsorbente. Generalmente, los procesos de adsorción ocurren entre la disolución del suelo, y la fase sólida de este, y vienen determinados en gran parte por la cantidad de superficie de contacto del sólido, que es inversamente proporcional a su tamaño. Por ello, las partículas coloidales del suelo ya sean orgánicas o inorgánicas, son las responsables de la adsorción de los herbicidas. Este proceso puede ser de naturaleza física, cuando el adsorbato se enlaza al adsorbente mediante fuerzas atractivas débiles (generalmente de van der Waals), o de naturaleza química, si se une mediante un enlace químico (enlaces covalentes, iónicos, de hidrógeno, entre otros) (Wu et al., 2019). Las propiedades físico-químicas del suelo que influyen en la adsorción son el contenido y naturaleza de la materia orgánica, minerales del suelo, pH, textura, capacidad de intercambio catiónico; y por otro lado factores como la humedad y temperatura también presentan importancia. Además, el proceso de adsorción está relacionado con la estructura química del herbicida.

De todos los procesos implicados en la dinámica de herbicidas en suelo, la adsorción-desorción puede ser considerado el más importante, debido a que va a determinar la cantidad de herbicida sobre la que van a actuar el resto de los procesos. Así, la adsorción determina si un herbicida persistirá o se degradará, si será transportado, y se convertirá en un posible contaminante, o no (Jensen et al., 2019).

Por otra parte, la desorción es el proceso mediante el cual el adsorbato es liberado de la superficie del adsorbente, es decir, se trata de un fenómeno contrario a la adsorción,

donde el herbicida retenido en la fase sólida del suelo vuelve a la fase líquida o gaseosa. En el caso de una desorción total, se habla de adsorción reversible, mientras que el término irreversible hace referencia a una desorción restringida (Olvera-Velona et al., 2008; Chen et al., 2016). La desorción del herbicida depende de la energía de adsorción, cuanto mayor sea ésta, más difícil será la desorción. Esta energía viene dada un conjunto de interacciones o de fuerzas de unión entre el soluto con la fase sólida, o adsorbente.

Estos procesos de adsorción-desorción son dinámicos, y se encuentran relacionados entre sí, de tal forma que las moléculas se adsorben y desorden, alcanzando el denominado equilibrio dinámico. La forma de expresar el equilibrio dinámico es:

$$C_e \rightleftharpoons C_s$$

Donde C_e representa la concentración de soluto en la solución, y C_s la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa de sólido.

Como se ha mencionado anteriormente, en el proceso de adsorción-desorción se alcanza un equilibrio dinámico, después de hacer interaccionar un volumen (V) y una concentración inicial (C_i) determinada de adsorbato, con una determinada cantidad de adsorbente (m). Se puede representar de la siguiente forma:

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Generalmente, se asume que C_s depende linealmente de C_e y se define un coeficiente de distribución K_d , calculado como:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

No obstante, en la mayoría de los casos, la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en la disolución no es lineal, si no que depende de la concentración a la que se esté llevando a cabo el proceso. Es por ello, que lo adecuado es realizar una valoración, a través de isothermas de adsorción.

I.4.1.1.1. Isotermas de adsorción-desorción

Cuando se realizan experiencias de adsorción-desorción con cantidades conocidas de sólido (adsorbente) y soluciones de herbicida con distintas concentraciones iniciales, es interesante representar gráficamente C_s en función de C_e . Existen varios métodos para determinar la cantidad de herbicida adsorbido:

- **Método directo:** tras la extracción mediante un procedimiento adecuado, se determina la cantidad de soluto adsorbida por el sólido
- **Método indirecto:** la cantidad de herbicida adsorbido por el sólido viene dada por la diferencia entre la cantidad de adsorbato inicial, y la cantidad que se encuentra en la disolución, una vez alcanzado el equilibrio. Este método puede ocasionar errores al no tenerse en cuenta los procesos de degradación o volatilización, aunque es el más habitual por su sencillez y rapidez.

Existen diferentes tipos de isotermas (Figura 1.11), y cada una de ellas nos informa acerca de los tipos y mecanismos de adsorción. Giles et al. (1960) describieron diferentes tipos de isotermas dependiendo de la posición inicial de la curva, que informan sobre el mecanismo de adsorción, naturaleza del adsorbato, y la superficie adsorbente. Estos tipos son:

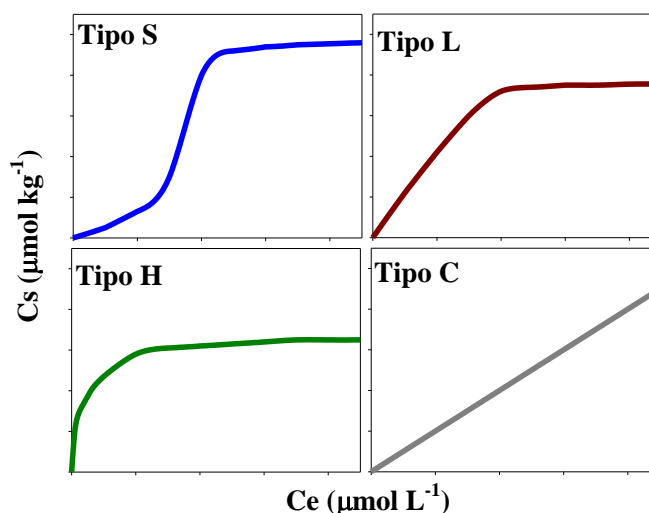


Figura 1.11: Tipos de Isotermas de adsorción. Fuente: (Giles et al., 1960)

- **Isotermas tipo S:** son aquellas en las que la adsorción mejora a medida que la concentración de adsorbato aumenta. Implica una atracción intermolecular moderada; una interacción específica entre soluto y adsorbente y una competencia fuerte entre el adsorbato, el solvente y otras moléculas adsorbidas. Este tipo de isoterma puede ser producida por interacciones entre solutos y adsorbentes con carácter confrontado, por ejemplo, solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas, solutos hidrofóbicos y superficies lipofílicas y solutos hidrofílicos y superficies hidrofílicas.
- **Isotermas tipo L:** es el tipo más común, la forma cóncava respecto al eje de abscisas muestra un aumento más lento de la capacidad de adsorción a medida que aumenta la concentración de adsorbato. Esta curva indica una fuerte atracción entre las moléculas de soluto, múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente y poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. Entre los sistemas que muestran este tipo de isotermas están aquellos producidos por interacciones entre solutos lipofílicos y superficies lipofílicas, solutos ionizables y superficies de diferente carga y entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficies hidrofílicas.
- **Isotermas tipo H:** esta isoterma representa elevados valores de capacidad de adsorción, incluso para pequeñas concentraciones. Suele darse en adsorbatos voluminosos como micelas iónicas. Algunos ejemplos de éstas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.
- **Isotermas tipo C:** son lineales, por tanto, existe la misma relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la concentración en la solución cuando se alcanza el equilibrio. Son características de adsorbentes porosos, y relativamente puros. Pueden aparecer entre compuestos no iónicos y superficies orgánicas.

I.4.1.1.2. Modelos de adsorción

Para representar cuantitativamente los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en suelos y sus componentes, las isothermas suelen ajustarse a diferentes modelos matemáticos. En la actualidad, se utilizan dos modelos que se encuentran muy aceptados. Así, podemos encontrar el modelo de Langmuir (Langmuir, 1918), y el de Freundlich (Freundlich, 1907). El primero de ellos, asume una serie de consideraciones, tales como:

- La superficie está formada por sitios de adsorción.
- Las especies adsorbidas interactúan solo con un sitio.
- La adsorción se limita a una sola capa.
- La energía de adsorción es idéntica e independiente a la presencia de otras especies en sitios vecinos.

La bibliografía que se ha revisado indica que, habitualmente, la adsorción de herbicidas viene descrita de mejor forma por el modelo de Freundlich (Martin et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2017; Kumar & Singh, 2020), modelo que se describe a continuación.

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es un modelo empírico, que no está limitado a superficies homogéneas y a monocapas, a diferencia del modelo de Langmuir. La ecuación relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración de la disolución cuando se encuentra en equilibrio. Se puede expresar de la siguiente manera:

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

O, en su versión logarítmica:

$$\log C_s = \log K_f + n_f \cdot \log C_e$$

Donde C_s es la cantidad de soluto adsorbido, C_e es la concentración de soluto en la disolución cuando ésta alcanza el punto de equilibrio; mientras que K_f y n_f son constantes características obtenidas a partir del ajuste lineal de $\log C_s$ frente a $\log C_e$.

El valor absoluto de K_f corresponde a la cantidad de soluto adsorbido para la concentración de equilibrio $C_e=1$ y está considerado como una medida de la capacidad de adsorción que tiene el adsorbente estudiado. La constante n_f coincide con la pendiente de la representación gráfica de $\log C_s$ frente a $\log C_e$, y es considerada como la intensidad de adsorción. Cuando se desea comparar entre diferentes sistemas de adsorbato-adsorbentes, si la intensidad de adsorción es similar entre ellos, el valor de K_d proporcionará dicha información.

Cuando $n_f=1$, la ecuación de Freundlich se expresará:

$$C_s = K_f \cdot C_e$$

De la ecuación anterior se puede comprobar que existe una linealidad entre C_s y C_e , y, por tanto, el valor de K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d . Cuando el valor de n_f es distinto de la unidad, el error inducido al asumir una relación lineal entre C_s y C_e dependerá del valor de n_f y de la concentración. Las diferencias entre los valores de K_f y K_d serán mayores cuanto más se aleje n_f de la unidad; especialmente para valores de C_e muy diferentes a 1 (Green & Karickhoff, 1990).

El contenido de materia orgánica de un suelo desempeña un papel fundamental en la adsorción de muchos herbicidas, debido a que favorece la capacidad de adsorción, sobre todo en herbicidas no iónicos (Motoki et al., 2014). Por esta razón, el coeficiente de distribución K_d se suele expresar en función del contenido en carbono orgánico del suelo de la siguiente manera:

$$K_{CO} = \frac{K_d}{CO (\%)}$$

A continuación de la adsorción, se suele medir la desorción por medio de diluciones sucesivas, produciendo un lavado de las moléculas adsorbidas por el suelo. Las isothermas de desorción representan la cantidad de herbicida que permanece adsorbida por el suelo (C_s), frente a la concentración de herbicida en el equilibrio (C_e). Al igual que la adsorción, los procesos de desorción son de gran importancia, ya que una vez adsorbido

el herbicida por las partículas del suelo, podrían volver al medio, debido a posteriores lavados por el riego o la lluvia, pudiendo ser transportado horizontal, o verticalmente a lo largo del perfil del suelo. El porcentaje de desorción se puede calcular de la siguiente forma:

$$\%D = \frac{(C_{s \text{ adsorción}} - C_{s \text{ 3ª desorción}})}{C_{s \text{ adsorción}}} \cdot 100$$

En el caso de existir diferencias entre las intensidades de adsorción y desorción, se dice que hay fenómeno de histéresis. Así, la histéresis se puede calcular como el cociente de los valores de la intensidad de adsorción y de desorción:

$$H = \frac{n_f \text{ adsorción}}{n_f \text{ desorción}}$$

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades físico-químicas del suelo influyen directa o indirectamente en el destino ambiental de los herbicidas. Particularmente, los factores que influyen en los procesos de adsorción y desorción de herbicidas en los suelos son los siguientes:

Composición coloidal del suelo

La fracción coloidal del suelo debido a sus características, como la superficie específica, o su reactividad superficial, presenta un gran interés en los estudios de adsorción-desorción, debido a que pueden determinar el mecanismo de interacción con las distintas materias activas, y, por tanto, predecir su comportamiento en el suelo. Se pueden distinguir dos tipos de fracciones coloidales diferentes, la inorgánica y la orgánica.

La fracción coloidal inorgánica está compuesta fundamentalmente por minerales cristalinos, y los óxidos e hidróxidos de distintos metales, fundamentalmente de hierro y aluminio. La carga eléctrica superficial de estos coloides les permite interactuar, uniéndose a compuestos con carga superficial opuesta; siendo este hecho muy interesante para conocer los procesos de adsorción-desorción que ocurren en el suelo. Entre los componentes del suelo podemos encontrar filosilicatos (caolinita, haloisita, montmorillonita, vermiculita), silicatos fibrosos (sepiolita y paligorskita), minerales no

laminares (feldespatos, óxidos de hierro y carbonatos) y los compuestos amorfos que son alófanos y óxidos amorfos.

La materia orgánica del suelo está formada por un sistema complejo, con diversos grupos de sustancias procedentes de transformaciones químicas y microbianas. Estas sustancias se pueden clasificar en:

- **Material inalterado:** donde se incluyen los desechos frescos y componentes que no han sido transformados, de desechos más antiguos.
- **Material transformado:** donde se incluyen componentes transformados, o humus, muy diferente al material del que proceden.

Este material transformado generalmente recibe el nombre de productos humificados. Éstos constituyen la fracción coloidal orgánica del suelo, y se pueden dividir a su vez en:

- **Sustancias no húmicas:** están formados por carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, grasas, lípidos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular procedentes de restos de animales y vegetales. Son degradados por microorganismos en un tiempo relativamente corto, formando los constituyentes de las sustancias húmicas.
- **Sustancias húmicas:** son un grupo de sustancias heterogéneas formadas por moléculas altamente polimerizadas, de peso molecular alto. Se tratan de sustancias amorfas, con propiedades coloidales e hidrofílicas. Sus moléculas compuestas principalmente por Carbono, Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno presentan estructuras alifáticas y aromáticas. Esto les confiere una alta capacidad de intercambio catiónico, y una alta resistencia a la degradación. En base a su solubilidad, se pueden clasificar en: ácidos húmicos (AH), solubles en medios alcalinos e insolubles en medios ácidos, ácidos fúlvicos (AF), solubles tanto en medios ácidos como alcalinos, y huminas (insolubles a cualquier pH) (Grinhut et al., 2007).

Las sustancias húmicas forman gran parte de la materia orgánica de suelo, y representan la reserva más grande de carbono orgánico recalcitrante del medio ambiente (Kelleher & Simpson, 2006). Estructuralmente, los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos

son muy similares, tan solo el peso molecular y en el contenido en grupos funcionales los diferencia. La carga de las sustancias húmicas es variable dependiendo del pH. Generalmente, las sustancias húmicas tienen carga negativa debido a la disociación de los grupos funcionales de carácter ácido como los grupos carboxílicos y fenólicos, lo que les confiere capacidad de intercambio catiónico (CIC). Sin embargo, en suelos muy ácidos pueden tener carga positiva, adsorbiendo en ese caso sustancias de carácter aniónico.

Generalmente, la adsorción de herbicidas presenta una correlación positiva con el contenido en materia orgánica del suelo (Peña et al., 2019); así, aquellas técnicas que promuevan un mayor contenido la materia orgánica edáfica pueden incrementar la adsorción de los herbicidas en el suelo.

Características de la solución del suelo

La composición iónica de la disolución del suelo puede tener una influencia sobre la adsorción a través del pH y de la cantidad de iones minerales presentes en la misma (fuerza iónica) (Zhang et al., 2009). Esto es debido a que la variación de carga de la superficie adsorbente puede aumentar o disminuir la adsorción del herbicida al suelo. La adsorción de compuestos iónicos a óxidos metálicos aumenta al disminuir el pH, por el contrario, la adsorción de compuestos catiónicos a sustancias húmicas disminuye. El aumento de la fuerza iónica disminuye la adsorción de especies iónicas por la competencia que se produce por los sitios de adsorción (Calvet, 1989). De hecho, existen estudios donde se ha correlacionado el pH con la adsorción de herbicidas (López-Piñeiro et al., 2019). Así, estudios realizados por Barriuso et al. (1994) determinaron que la adsorción presenta un máximo para valores de pH próximos al pKa del plaguicida, aunque este también puede depender de otras propiedades. El suelo, generalmente sufre cambios en su pH debido al uso o a diferentes prácticas, como la fertilización, riego, el labrado o la aplicación de enmiendas orgánicas (López-Piñeiro et al., 2019; Gómez et al., 2019), y esto, puede ocasionar cambios en el comportamiento de los herbicidas en el suelo (López-Piñeiro et al., 2017).

También es importante mencionar que la adsorción de un contaminante como puede ser un herbicida puede estar influenciada por la presencia de materia orgánica disuelta, ya que puede formar complejos estables en la solución del suelo, o incluso competir con el herbicida por los sitios de adsorción (Jin et al., 2016; Zhang et al., 2018).

Otros factores medio del medio

Los procesos de adsorción también están influenciados por factores ambientales, derivados de la climatología. Los más importantes son la humedad y la temperatura.

- **Humedad:** El contenido de humedad influye en gran medida en la adsorción, debido a que la relación sólido/disolución determinará en parte, la magnitud de la adsorción. Una menor cantidad de agua en la disolución favorecerá la adsorción pues las moléculas del adsorbato compiten con menos moléculas de agua por los sitios de adsorción del adsorbente. Además, una mayor concentración de soluto hace que haya más interacción con el sólido, debido a que existen más colisiones entre las superficies. Sin embargo, es posible que una alta concentración de soluto cause la precipitación o cristalización del propio soluto, estando menos disponible para ser adsorbido por el adsorbente.
- **Temperatura:** La interacción entre la molécula del adsorbato con la superficie del adsorbente produce una reacción exotérmica, por tanto, un aumento de la temperatura disminuiría el proceso de adsorción. En cambio, la desorción se vería beneficiada por este aumento de la temperatura, al producirse una reacción endotérmica. Sin embargo, un aumento de la temperatura podría incrementar la velocidad de adsorción en aquellas que fueran más lentas, y estuvieran condicionadas por la difusión del soluto hacia los sitios de adsorción. De la misma forma, la temperatura afecta a la solubilidad del compuesto, lo que implica un cambio en la concentración en el disolvente, que afecta también al equilibrio del proceso.

Características físico-químicas de la materia activa

Otro de los factores que puede influir en la adsorción de herbicidas en el suelo es la naturaleza del propio herbicida. Las características físico-químicas determinan su comportamiento en la adsorción. Entre las características más importantes, destacan la estructura molecular, forma y tamaño de la molécula, carga y polaridad.

La naturaleza de los grupos funcionales puede aumentar la afinidad del herbicida por la superficie del suelo; también, su posición y las insaturaciones en la molécula afectan al balance hidrofóbico-hidrofílico (Bailey & White, 1970), determinando el

carácter químico del herbicida. Con respecto a la carga, los herbicidas pueden interactuar con las moléculas de la superficie del suelo que se encuentren cargadas de forma opuesta. Los compuestos aniónicos son atraídos por superficies con carga positiva, como los óxidos metálicos, mientras que son repelidos por los filosilicatos, y las sustancias húmicas. Por el contrario, si el herbicida tiene carácter catiónico, será atraído por superficies de carga negativa. Los compuestos no iónicos con una determinada polaridad son fijados mediante enlaces de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc. Los compuestos no iónicos de baja polaridad son atraídos por los componentes del suelo mediante interacciones hidrofóbicas.

El tamaño molecular también puede influir en la adsorción. En primer lugar, una molécula voluminosa puede favorecer la unión debido a que contiene más superficie de contacto; no obstante, puede impedir la adsorción en los microporos edáficos. Por otro lado, el tamaño de la molécula está relacionado con su solubilidad en agua o su coeficiente de reparto entre el agua y un disolvente orgánico. Generalmente, cuanto mayor es la molécula, menor solubilidad presenta el compuesto y mayor adsorción podría experimentar.

I.4.1.2. Lixiviación

La lixiviación es el proceso por el cual se produce el transporte de un compuesto a lo largo del perfil del suelo, por la influencia del agua de lluvia, o el riego de los cultivos, produciendo un arrastre o disolución de los herbicidas. Este proceso, tiene importantes implicaciones en la efectividad del herbicida, y en la contaminación de aguas subterráneas (Pérez-Lucas et al., 2020). El riesgo de contaminación por lixiviación viene dado por la velocidad de transporte de la materia activa, su adsorción a la fracción coloidal del suelo, y su degradación, de tal forma que una mayor adsorción y/o una mayor degradación podrían disminuir considerablemente el riesgo de contaminación (Cao et al., 2022).

La lixiviación de herbicidas en suelos depende de varios factores, entre los que se encuentran:

- **Adsorción por los coloides del suelo:**

La movilidad del suelo, como se ha comentado anteriormente, depende en gran medida del proceso de adsorción. En la parte superficial de los suelos (0-20 cm), es el contenido de materia orgánica de quien depende fundamentalmente la adsorción del herbicida (López-Piñeiro et al., 2011; Gámiz et al., 2012). Sin embargo, al aumentar la profundidad del suelo, generalmente el contenido de materia orgánica disminuye, y es la fracción mineral, óxidos metálicos y arcillas quien determinan el proceso de adsorción (Real et al., 2021). Existen estudios cuyos resultados corroboran la relación inversa que existe entre la lixiviación y la adsorción (López-Piñeiro et al., 2016; Gómez et al., 2019). En cambio, si se producen y/o favorecen los fenómenos de desorción, el herbicida puede ser transportado de nuevo a la solución del suelo y de ahí arrastrado hacia las capas más profundas del perfil edáfico, por las lluvias o el riego del cultivo.

No obstante, existen casos donde la adsorción del herbicida a las partículas del suelo puede favorecer el proceso de lixiviación de los compuestos, como puede ser el caso de la interacción de los herbicidas con moléculas de materia orgánica soluble (Spark & Swift, 2002; Fan et al., 2021). Esta situación suele ser relevante en el caso de herbicidas adsorbidos por partículas que se encuentran en suspensión, y con baja solubilidad en agua.

- **Propiedades físico-químicas del suelo, y prácticas culturales:**

Las propiedades físico-químicas del suelo son un factor clave para el transporte o el lixiviado de materias activas. En primer lugar, la textura edáfica es una propiedad muy importante en el proceso de lixiviación, así en los suelos arenosos el proceso de lixiviación se encuentra muy favorecido. Además, como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de la partícula es inversamente proporcional al área de superficie de contacto; por ello, las partículas más pequeñas, como las arcillas, son las responsables de la adsorción de los compuestos en el suelo, por tanto, en un suelo arcilloso el proceso de lixiviación será limitado. La mayor parte de la percolación vertical del agua se produce a través de los macroporos, donde se producen los procesos hidrodinámicos, y de difusión; y más lentamente, a través de los poros de menor tamaño (microporos), donde se producen los procesos de difusión, degradación y adsorción. Estudios confirman que la

estructura y la distribución de poros en el suelo se puede modificar con el uso de prácticas culturales como el laboreo de conservación (López-Piñero et al., 2017), o el uso de enmiendas orgánicas (Li et al., 2011; Hossain et al., 2023).

- **Intensidad y frecuencia de lluvia o riego**

La frecuencia y la intensidad de irrigación, ya sea de forma natural a través de la lluvia, o por medio del riego, influye en gran medida en el lavado de los herbicidas, por tanto, afecta obviamente a la capacidad de lixiviación de los herbicidas, y en consecuencia, en la contaminación de aguas subterráneas. (Regitano et al., 2002)..

- **Características del herbicida**

Las características que influyen en el proceso de lixiviación de un herbicida son aquellas que determinan el grado de retención por los coloides del suelo, como la solubilidad en agua, presión de vapor, ionizabilidad, hidrofobicidad (Duchowicz, 2019). Los herbicidas cargados positiva o negativamente suelen ser poco móviles, debido a que se adhieren más a los coloides del suelo debido a la capacidad de intercambio iónico. En el caso de herbicidas sin carga, pero con cierta polaridad, pueden interaccionar con la superficie del adsorbente, mediante enlaces de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc. (Hanna et al., 2012).

La solubilidad es otra característica para tener en cuenta, debido a que está relacionada con el tamaño molecular, y su adsorción; de manera que un compuesto poco soluble suele tener un peso molecular elevado y una adsorción alta, por ello suelen tener baja movilidad. Los herbicidas que son ácidos o bases débiles tan solo se ionizan parcialmente. A valores de pH bajos, estos herbicidas se cargan positivamente y permanecen fuertemente unidos a los coloides del suelo, pero bajo condiciones neutras o alcalinas, la unión es más débil, quedando más disponibles en la solución del suelo. Bajo estas condiciones se comportan como moléculas descargadas y la fuerza de enlace dependerá de propiedades como la solubilidad en agua y la presión de vapor (Labrada et al., 1996).

I.4.1.3. Escorrentía

La escorrentía es el movimiento superficial del agua, que conlleva el transporte de sustancias fuera de la zona objetivo. Este fenómeno se produce cuando la cantidad de agua que llega al suelo procedente del riego y/o de la lluvia es mayor que la capacidad de infiltración del suelo, y es una de las vías que potencialmente puede contaminar aguas superficiales debido al transporte de sustancias disueltas en el agua o adheridas a las partículas del suelo (Pritchard et al., 2023). Por tanto, el proceso de escorrentía depende de factores climáticos, las propias características del terreno, características del herbicida (solubilidad), además de la capacidad de adsorción del suelo. En el caso del cultivo del arroz, al sembrarse en parcelas niveladas (sin pendiente) el riesgo por escorrentía no es muy elevado.

I.4.1.4. Otros procesos de transferencia

- **Volatilización:** es el proceso por el cual, el herbicida se evapora desde la superficie del suelo, el agua, o la planta, y se transporta por la atmósfera a lugares fuera de la zona de aplicación. Este fenómeno ocurre en dos pasos; en primer lugar, tiene lugar la evaporación, y seguida de una difusión y mezcla turbulenta (Gish et al., 2011). La volatilización desde el suelo hace que el herbicida pierda efectividad, sobre todo aquellos que son altamente volátiles. Las propiedades del compuesto influyen en su volatilidad; entre ellas, la solubilidad, estructura química, y su presión de vapor son las que más influyen. Además de esto, la naturaleza del suelo, así como sus propiedades físico-químicas, su capacidad de adsorción y la humedad de la superficie influyen en la tasa de volatilización (Schneider et al., 2013). También existen otros factores ambientales, como la temperatura, la humedad, velocidad del viento, la presión de aplicación, etc. En cultivos inundados como el arroz, además de lo mencionado anteriormente, la volatilización del herbicida también depende de la tasa de evaporación del agua, y la altura de la lámina de agua; de tal forma que una cota de agua baja y temperatura templada favorecerá la volatilización.

- **Absorción por plantas y organismos:** Los herbicidas que se encuentran en el suelo pueden ser absorbidos por las plantas a través de su sistema radicular y transportarse a todos los órganos de la planta. La solubilidad en agua de los compuestos, o la adsorción por los coloides del suelo influyen en la absorción de éstos. Es posible que plantas que no son objetivos de la aplicación del herbicida lo absorba, creando una resistencia a dicho producto, metabolizándolo y transformándolo en compuestos no tóxicos; lo que constituye una vía natural de detoxificación de estos (Schmidt & Fedtke, 1977).

I.4.2. Procesos de transformación

Los procesos de transformación son aquellos en los que el herbicida se degrada o transforma en otros compuestos. Estos procesos están influenciados por multitud de factores, entre los que destacan el contenido de materia orgánica, el pH del suelo, salinidad, la actividad microbiana, la oxigenación, humedad, biodisponibilidad, etc. Los procesos de transformación o degradación que afectan a los pesticidas en los suelos se pueden dividir, según su origen, en tres grandes grupos: procesos de degradación microbiana (biodegradación), procesos de degradación química y procesos de fotodegradación.

I.4.2.1. Biodegradación

La degradación biológica o biodegradación es uno de los procesos más relevantes en el comportamiento de los herbicidas en suelo. Se trata del proceso por el cual los microorganismos (hongos y bacterias) obtienen alimento y energía para su crecimiento a partir de sustancias orgánicas como los herbicidas, descomponiéndolos en sustancias más simples. Si la degradación es completa, se habla entonces de mineralización, formándose NH_3 , CO_2 y H_2O . Además de las propiedades de los herbicidas, las propiedades fisico-químicas del suelo (pH, textura, humedad, contenido en materia orgánica, etc) y biológicas (la cantidad y diversidad microbiana), junto con las ambientales (temperatura, radiación solar) son las responsables de la tasa de biodegradación de los herbicidas (Noshadi & Homae, 2018). Estos procesos conducen a la desaparición del producto y

originan otros compuestos que pueden ser de la misma, mayor o menor toxicidad que el original. La tasa de biodegradación suele verse favorecida por la temperatura y la humedad del suelo, hasta la capacidad de campo, siendo generalmente más altas en las partes más superficiales, donde se concentra la mayor parte de la biomasa microbiana, y la materia orgánica del suelo. Una vez en el suelo, los plaguicidas pueden ser adsorbidos en mayor o menor medida por la fracción coloidal, afectando así a la biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los plaguicidas y, por tanto, a su biodegradación.

El uso de enmiendas orgánicas puede favorecer la actividad microbiana. El papel que juega la materia orgánica es fundamental; por una parte, se produce una mayor adsorción del herbicida, reduciendo la biodegradación, sin embargo, por otra parte, el aumento de la población microbiana con el aporte de materia orgánica aumenta la tasa de degradación (Liu et al., 2020).

Otro aspecto a tener en cuenta es la frecuencia de aplicación del herbicida, debido a la adaptación de los microorganismos; lo cual facilita la biodegradación de estos compuestos. Así, Cabrera et al. (2010), después de la aplicación durante once años del herbicida diurón obtuvieron valores de vida media más bajos que los obtenidos por Cabrera et al. (2007), cuya antigüedad tan solo era de cinco años.

En los arrozales cultivados de forma tradicional, la degradación de los herbicida viene dada por factores distintos a otros cultivos que crecen de forma aeróbica. Además de factores como la temperatura y el pH, la tasa de degradación también vendrá determinada por las condiciones reductoras causadas por el riego inundado permanente, ya que la población microbiana puede estar adaptada a estas condiciones anaeróbicas (López-Piñeiro et al., 2019).

I.4.2.2. Degradación química

La degradación química se trata de la descomposición del herbicida que viene dada por procesos físicos y químicos en ausencia de actividad microbiológica. Estos procesos son más lentos que la biodegradación, debido a la competencia que presentan los oxidantes por la materia orgánica.

La adsorción del herbicida por los coloides del suelo protege al herbicida de la degradación; sin embargo, también puede potenciarla, como es el caso de las reacciones catalizadas por la superficie de los componentes coloidales (Armstrong & Konrad, 1974). Los procesos de degradación química más frecuentes son las reacciones de hidrólisis y oxidación-reducción. Esto se ve afectado por factores como el pH, el potencial redox, la temperatura, composición de la disolución y de la fracción coloidal del suelo (Jiang et al., 2020).

Reacciones de hidrólisis

Las reacciones de hidrólisis son aquellas en las que una molécula de soluto se fragmenta en presencia de agua. Las reacciones hidrolíticas ocurridas en el suelo suelen tener lugar en el agua retenida en los poros, o en las superficie de los minerales arcillosos. La degradación por hidrólisis en un rango de pH y temperaturas normales son de suma importancia para conocer la persistencia de un plaguicida particular en un ecosistema (Saha & Kulshrestha, 2008), aunque las investigaciones se han centrado más en otras vías de degradación como la biodegradación. Este hecho es debido a dificultades experimentales a la hora de estudiar los mecanismos exclusivamente hidrolíticos en ausencia de otros procesos degradativos competidores, y también a la gran complejidad de la matriz del suelo. No obstante, estudios determinan que la hidrólisis, junto con la fotólisis son importantes procesos de degradación de herbicidas en suelos (Meng et al., 2022).

Los principales factores que influyen en este proceso se relacionan con las propiedades del suelo y del agua, principalmente. El pH del suelo y el agua, la temperatura, la humedad, el contenido de materia orgánica son algunos de los factores que determinan la cinética de degradación (Meng et al., 2022).

Reacciones de oxidación-reducción

Existen determinados herbicidas que son susceptibles a las reacciones de oxidación o reducción, en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, respectivamente. Herbicidas como la atrazina tiene una degradación más rápida en condiciones aeróbicas (oxidantes) que en condiciones reductoras o anaeróbicas (DeLaune et al., 1997). Sin embargo, insecticidas como paratión experimentan una degradación mucho más rápida en condiciones anaeróbicas (reductoras) (Racke et al., 1997). Este tipo de reacciones

reductoras son muy comunes en suelos dedicados al cultivo de arroz, debido a la inundación permanente al que se ve sometido durante todo el ciclo del cultivo.

Fotodegradación

La fotodegradación o fotólisis se trata del proceso por el cual la molécula de un herbicida sufre una degradación como consecuencia de la exposición a la energía de la luz solar. Esta reacción se produce en la superficie del suelo, de las plantas y en ecosistemas acuáticos de baja profundidad, donde los herbicidas pueden encontrarse en suspensión, o bien adsorbidos por los coloides del suelo. La fotólisis puede contribuir tanto a la degradación de los herbicidas en ambientes acuáticos, como en la superficie del suelo, penetrando hasta los 0.4 mm de profundidad (Su et al., 2019). La fotodegradación puede ser directa, cuando el herbicida es degradado por la acción de la luz solar, o indirecta, cuando la luz incide en otros compuestos, que luego la transmiten a la molécula de herbicida (Katagi, 2004; Mantzos et al., 2017) .

El proceso de fotodegradación depende de factores como la presencia de catalizadores fotoquímicos, el pH del suelo, el grado de aireación del suelo, del estado que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor), el grado de adsorción o la estructura química del plaguicida; pero sobre todo, la intensidad y el tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, por ello, otro de los factores es la localización geográfica, y la estación del año.

I.5. Influencia de los sistemas de manejo alternativos en la dinámica de herbicidas

El empleo de nuevos sistemas de manejo en las prácticas agrícolas, como es la agricultura de conservación, el tipo de riego o la adición de enmiendas orgánicas puede modificar las propiedades fisico-químicas y biológicas de los suelos, pudiendo suponer un cambio en la dinámica de los pesticidas (Alletto et al., 2010; Marín-Benito et al., 2018). En este sentido, la implantación de la siembra directa generalmente incrementa el contenido de materia orgánica del suelo y disminuye el pH edáfico (López-Piñeiro et al., 2016; Tadiello et al., 2022) debido al mayor aporte de carbono y la disminución de alteración del suelo (Scopel et al., 2005). De hecho, algunos estudios demuestran que el aumento en el contenido de materia orgánica en el suelo incrementa la adsorción de los

plaguicidas (Fernández et al., 2020; Cueff et al., 2021). Por otro lado, sustancias como los ácidos débiles y las moléculas ionizables, se disocian en su forma aniónica a medida que aumenta el valor del pH, lo que lleva a una reducción de la adsorción del plaguicida por los coloides del suelo (Dyson et al., 2002; Cueff et al., 2021). Además, una cobertura vegetal con los retos de la cosecha anterior, además de incrementar el contenido de materia orgánica y controlar la erosión del suelo, impide la germinación de maleza, mejora el contenido de humedad e intercepta parte el herbicida aplicado al cultivo, evitando que la totalidad llegue al suelo (Reddy et al., 1995). Por otro lado, una mayor adsorción de los herbicidas en la parte superficial del suelo podría conducir a una mayor persistencia de estos, ya que se encuentran menos disponible para microorganismos, y por lo tanto, puede mejorar la eficacia del producto (Cueff et al., 2021).

El comportamiento de los herbicidas depende en gran medida, de los procesos de adsorción y biodegradación. Como ya se ha mencionado anteriormente, el contenido de COT y la adsorción de un herbicida al suelo están relacionado positivamente, resultando una mayor adsorción en suelos que adoptan la agricultura de conservación, como la siembra directa (Alletto et al., 2010). Con respecto a la volatilización, un suelo desnudo estará más expuesto a las condiciones meteorológicas. La presencia de restos de cosecha en la superficie puede conducir a una mayor intercepción de los pesticidas aplicados. Además, la cubierta vegetal evita la evaporación de parte del agua contenida en el suelo, lo que aumenta la humedad, y amortigua las temperaturas; aspectos que pueden modificar la tasa de volatilización de los herbicidas (Bedos et al., 2017).

La movilidad de los herbicidas a lo largo del perfil del suelo, además de depender de las propiedades del propio herbicida, como su solubilidad, depende de las propiedades del suelo. Así, la agricultura de conservación juega un papel fundamental en la lixiviación de los herbicidas. Por un lado, el aumento de materia orgánica hace que la adsorción de los herbicidas sea mayor, y la actividad microbiana aumenta, favoreciendo la degradación, lo que en un principio ayuda a disminuir la movilidad de los herbicidas por lixiviación y escorrentía (Giuliano et al., 2021). Sin embargo, por otro lado, la reducción del laboreo aumenta la capacidad de infiltración de agua, que puede conducir a un aumento en el riesgo de contaminación de acuíferos (Prado et al., 2014). Aunque, se reduce la escorrentía, otra de las vías de contaminación de aguas superficiales por

plaguicidas, favoreciendo así, la no erosión del suelo, además de disminuir la contaminación de acuíferos.

En el caso particular del arroz, el riego aeróbico es otra técnica que se viene realizando en los últimos años para mejorar la sostenibilidad del cultivo. En este sentido, la transición al riego por aspersión puede modificar las propiedades físico-químicas del suelo, y por tanto, modificar el comportamiento de los herbicidas. De acuerdo con ello, López-Piñeiro et al. (2016) estudiaron los efectos que ejercían diferentes sistemas de manejo del cultivo del arroz en ambiente mediterráneo sobre el comportamiento del herbicida BS. Estos autores indicaron que la transición al riego por aspersión podría conllevar un aumento en el riesgo de contaminación de acuíferos por BS, pues bajo este tipo de riego se observó una menor capacidad de adsorción debido al incremento del pH edáfico y mayores tasas de lixiviación. No obstante, la implantación de técnicas de agricultura de conservación a largo plazo, como la siembra directa, en combinación con el riego por aspersión podría minimizar este riesgo.

Por otro lado, el uso de enmiendas orgánicas forma parte de las técnicas de agricultura de conservación, siendo una práctica habitual en los sistemas de manejo. La adición de enmiendas orgánicas modifica las propiedades del suelo, afectando por tanto de forma significativa al comportamiento de los herbicidas en el suelo (Peña et al., 2015). En los últimos años, son muchos los estudios que demuestran el efecto positivo de la adición de enmiendas orgánicas en la adsorción de plaguicidas (Calderón et al., 2015; Gámiz et al., 2017; Peña et al., 2019; Fernández et al., 2020; Marín-Benito et al., 2021), especialmente en suelos con bajo contenido en materia orgánica, reduciendo así la movilidad de estos compuestos, a la vez que puede aumentar la persistencia de estos, y así su efectividad.

Influencia del biochar en la dinámica de herbicidas

La aplicación de biochar en los suelos agrícolas, ha generado una gran atención en los últimos años, debido fundamentalmente a las mejoras que produce en las propiedades de estos suelos junto con la capacidad que presenta este material para inmovilizar metales pesados y contaminantes orgánicos presentes en el suelo.

En primer lugar, la porosidad y el área superficial son dos propiedades que afectan a la capacidad de adsorción del biochar. La estructura porosa se puede formar durante la

deshidratación de la biomasa, la volatilización de la materia orgánica y la fractura de sus partes. Estos poros pueden ser microporos (<2nm), mesoporos (2-50 nm) o macroporos (>50 nm) (IUPAC, 1972). Estudios llevados a cabo por Liu et al. (2017) informaron de una tendencia creciente de la superficie específica, y un volumen total de poros con el aumento de la temperatura de pirólisis en biochars producidos a partir de paja de arroz, y estiércol de cerdo.

La temperatura de pirólisis puede afectar al pH del biochar, de manera que una temperatura de pirólisis más alta dará lugar a un biochar con un pH más elevado. A su vez, esta situación generalmente se relaciona con un mayor contenido en cenizas (Li et al., 2017) y a la destrucción de los grupos funcionales ácidos y formación grupos funcionales básicos en la superficie del biochar (Li et al., 2023). Estos grupos funcionales son esenciales para la capacidad de adsorción del biochar, debido a que pueden formar enlaces químicos estables con iones o compuestos orgánicos. Sin embargo, a diferencia del pH, la porosidad y la superficie específica, temperaturas más altas en el proceso de pirólisis llevan asociado una disminución en las relaciones de H/C, O/C y N/C, indicando una reducción en la cantidad de grupos funcionales en la superficie del biochar (Liu et al., 2018).

El alto contenido de carbono orgánico es otra de las interesantes propiedades que poseen las enmiendas orgánicas. Junto con las estructuras aromáticas, el carbono orgánico juega un papel fundamental en el comportamiento del biochar en el suelo, y, por tanto, sobre el comportamiento de los herbicidas. El biochar, como se ha mencionado anteriormente es un producto con un alto contenido en carbono orgánico, mostrando una alta capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos. Además, el valor de las relaciones H/C es un reflejo de la estructura aromática que posee, confiriéndole una alta estabilización frente a la descomposición. Por tanto, el biochar puede desempeñar un papel importante en la dinámica de herbicidas tanto a corto, como a largo plazo.

En este sentido, investigaciones llevadas a cabo por da Silva et al. (2018) ponen de manifiesto una mayor adsorción del herbicida CLO en suelos brasileños con bajo porcentaje de materia orgánica, y valores de pH que oscilaban entre 5.5 y 6.0 enmendados con biochar obtenido a partir de biomasa de caña de azúcar pirolizado a una temperatura de 400°C. Por otro lado, Gámiz et al. (2017) encontraron incrementos en la adsorción de BS en suelos enmendados con biochar producido a partir de madera a temperaturas de

500 y 700°C, los cuales presentaron mayor valores de sitios de adsorción debido al área de superficie específica.

Tan solo se han encontrado dos trabajos que estudiaran el comportamiento del herbicida IMZX en suelos enmendados con biochar. En este sentido, Gámiz et al. (2019) estudiaron el efecto que ejercía el biochar, tanto fresco como envejecido en el comportamiento de IMZX en suelos básicos de ambiente mediterráneo. Estos autores observaron como la adsorción de IMZX era muy limitada en el biochar fresco, probablemente porque los elevados valores de pH provocarían la disociación del herbicida en su totalidad, existiendo fenómenos de repulsión entre el herbicida en su forma aniónica y la superficie del biochar. Sin embargo, el envejecimiento del biochar cambió el comportamiento del herbicida, aumentando su adsorción significativamente. No obstante, no encontraron diferencias entre las tasas de degradación del herbicida entre biochar fresco y envejecido. Por otro lado, Dechene et al. (2014) no encontraron diferencias entre la adsorción y desorción de IMZX en suelos ácidos procedente de Alemania de pH 5.4 enmendados con biochar producido a partir de madera de Haya, aunque en su estudio los valores de pH tampoco se vieron afectados por las adiciones de biochar. Sin embargo, en ambos estudios, la aplicación de biochar se realizó en laboratorio, necesitando por tanto el desarrollo de nuevos estudios bajo condiciones reales de campo con el fin de ampliar el conocimiento sobre los efectos de la aplicación de biochar sobre el comportamiento del IMZX.

Los cambios en los procesos de adsorción-desorción influyen en los procesos de degradación de los herbicidas. Además, como se ha mencionado antes, la adición de biochar influye en la biomasa microbiana, encargada de la biodegradación de compuestos en el suelo. Existe controversia en la bibliografía consultada, debido principalmente a la materia prima con la que se produce el biochar, así como las condiciones de la producción. Así, Sharma et al. (2020) estudiaron el efecto que ejerce la adición de dos tipos de biochar de paja de arroz pirolizados a 350 y 550°C en la disipación de BS y la actividad deshidrogenasa en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Estos autores observaron una menor persistencia de BS en los suelos enmendados (independientemente de las condiciones de pirolisis) probablemente debido al aumento que experimenta la actividad microbiana en los suelos tras la aplicación del biochar, aunque no distinguieron diferentes tipos de riego y laboreo. Sin embargo, Gámiz et al. (2017) encontraron mayor persistencia

de BS en un suelo enmendado con biochar, aunque en este caso fue producido a altas temperaturas (700°C), y en un suelo con mayor contenido de COT que en el anterior estudio (0.39 % y 1.3 %, respectivamente).

De la misma forma que en los demás procesos, las enmiendas orgánicas como el biochar pueden influir en los procesos de lixiviación de herbicidas. En este sentido, Kaur et al. (2022) informaron de la disminución en la cantidad de BS lixiviado en suelos de la India cuando eran enmendados con biochar producidos a partir de paja de arroz pirolizada a 350 y 550°C. Por otro lado, Gámiz et al. (2017), en un experimento de columnas alteradas con suelos del sur de la Península Ibérica, observaron que la aplicación de biochar podría ser una estrategia eficaz para prevenir la contaminación de recursos hídricos por CLO, al reducir de forma significativa la capacidad de lixiviación de este herbicida debido probablemente al aumento de la adsorción.

Envejecimiento del biochar

El biochar, una vez aplicado al suelo cambia sus propiedades debido a una serie de procesos biológicos y geoquímicos, en los que reacciona con los demás componentes del suelo, y los microorganismos, alterando así, sus propiedades físico-químicas, como su composición elemental, aromaticidad, área superficial, morfología, pH, CIC, etc. Estos procesos son los que dan lugar al llamado el envejecimiento del biochar (Liu & Chen, 2022). Así, en primer lugar, debido a la variación de temperatura, y tensiones mecánicas producidas, por ejemplo, por ciclos de congelación y descongelación así como por las técnicas de laboreo, el biochar puede sufrir roturas en las partículas, formando grietas y fracturas. Esto puede desencadenar una modificación en la porosidad, pudiéndose conectar poros entre sí, o abrir nuevos poros, originando nuevas entradas a minerales más densos. Además, existen estudios que apoyan la justificación de que partículas que contiene el suelo como sales inorgánicas pueden llenar las cavidades expuestas de los fragmentos del biochar (Sorrenti et al., 2016). Similarmente, algunos autores como Zhang et al. (2013b), mantienen la hipótesis de que la materia orgánica disuelta podría reducir el área superficial del biochar, debido a la saturación que este tipo de materia orgánica provocaría en la microporosidad del biochar. Aunque en estos estudios el envejecimiento se realizó bajo condiciones de laboratorio y solamente durante un plazo de 20 días. Martin et al. (2012) realizaron estudios de adsorción-desorción en suelos agrícolas de Australia donde se aplicó biochar y se envejeció durante 32 meses. Así, los autores encontraron una

menor capacidad de adsorción de antrazina y diurón en los suelos tras el envejecimiento del biochar, debido posiblemente, a una acumulación de minerales del suelo y fracciones orgánicas en la superficie del biochar, bloqueando los sitios de adsorción. Otros trabajos llevados a cabo por Khorram et al. (2017) muestran el estudio de la capacidad de adsorción de herbicida fomesafen en suelos enmendados con biochar a partir de cáscara de arroz fresco y con distinto tiempo de envejecimiento, observando una disminución de la capacidad de adsorción a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento. En cuanto a la desorción, la cantidad de herbicida desorbido aumentó a medida que incrementaba el envejecimiento del biochar, debido probablemente a las uniones débiles que existía entre el herbicida y la superficie del carbón.

En cambio, autores como Yi et al. (2020) aseguran que, debido a las fracturas del esqueleto, y la modificación de la estructura porosa, el área de superficie específica del biochar aumenta durante el envejecimiento. Además, la pérdida de carbono soluble y volátil durante el proceso de envejecimiento facilitaría la desaparición de las sustancias que bloquean los poros, facilitando a priori, los procesos de adsorción.

Otra de las modificaciones químicas que sufre el biochar tras su envejecimiento es la disminución del pH. La oxidación que sufre el C del biochar conduce a la formación de nuevos grupos funcionales, como ácidos carboxílicos, (Ren et al., 2018) disminuyendo los sitios básicos en la superficie del biochar, explicando la reducción del pH, aumentando la relación O/C y reduciendo la relación H/C (Sorrenti et al., 2016). Esto sugiere que el potencial de alcalinidad que posee el biochar, se limite a un periodo de corto-medio plazo. Como se ha mencionado anteriormente, son muchos los herbicidas que cambian su comportamiento en el suelo debido al pH de éste. Además, el desarrollo de los nuevos grupos funcionales en el biochar envejecido aumenta la reactividad de la superficie, lo que lleva a una mejora de los sitios químicos, capaces de retener nutrientes y otros compuestos orgánicos en superficie. Este proceso también es responsable de la evolución de las cargas negativas, aumentando la capacidad de intercambio catiónico.

En suelos sometidos a la producción agrícola, el proceso del envejecimiento del biochar se ve acelerado, además de factores naturales (temperatura, humedad, luz solar), los cuales son comunes para todos los usos del suelo, por los factores antropogénicos (labrado del terreno, aplicación de fertilizantes, riego). En el caso concreto del cultivo del arroz, el laboreo y las transiciones entre las condiciones aeróbicas y anaeróbicas del suelo

producen un entorno de condiciones redox fluctuante idóneo para el envejecimiento del biochar (Yi et al., 2020), y con ello, cambios en sus propiedades.

Aún se necesita investigación sobre el envejecimiento del biochar, debido a que hay controversia entre los cambios producidos. Inicialmente, las hipótesis se centraban en el hecho de que la capacidad de adsorción del biochar disminuiría con el paso del tiempo, debido a un bloqueo de los poros (Kookana, 2010), como sostienen los estudios realizados por Teixidó et al. (2013). Sin embargo, autores como Ren et al. (2018) indica que el envejecimiento del biochar depende del suelo en el que residan, del tiempo del envejecimiento, y de las condiciones en las que se ha preparado el biochar; ya que encontraron mayor adsorción de atrazina en biochar envejecido producido con una temperatura de pirólisis de 300°C, que otro producido a 700°C.

Se necesita una mayor investigación sobre el efecto que produce el biochar, tanto en su estado fresco, como envejecido, sobre las propiedades del suelo y la dinámica de herbicidas. Como se ha comentado anteriormente, la mayoría de los trabajos consultados sobre el envejecimiento del biochar se ha realizado en condiciones de laboratorio. Además, no existe ningún trabajo que evalúe el efecto que ejerce la adición de biochar, combinado con su envejecimiento en condiciones de campo, bajo diferentes sistemas de manejo del cultivo del arroz en el comportamiento de los herbicidas CLO, BS e IMZX. Por ello, y por adquirir los conocimientos necesarios respecto al aprovechamiento de los recursos naturales para paliar el riesgo de contaminación ambiental, creemos que la realización de esta tesis doctoral está ampliamente justificada; debido a que generará conocimientos sobre los efectos que los nuevos sistemas de manejo en el cultivo del arroz pueden ejercer en el comportamiento de los herbicidas CLO, BS e IMZX bajo suelos enmendados con biochar, tanto en su estado fresco, como envejecido en las Vegas Bajas del Guadiana.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo global, evaluar el impacto que ejerce la aplicación de carbón biológico en la dinámica de herbicidas ampliamente utilizados en el cultivo del arroz bajo diferentes sistemas de manejo. Para ello se ha realizado un estudio de campo en las Vegas Bajas del Guadiana donde se ha cultivado arroz bajo diferentes sistemas de riego (anaeróbico y aeróbico) junto con el empleo de diferentes técnicas de laboreo (siembra directa y laboreo convencional) y aplicación, o no, de biochar. Este objetivo global se concreta con la integración de los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluar el efecto que la implementación de diferentes sistemas de riego (aspersión e inundación permanente) y laboreo (siembra directa y laboreo convencional) ejercen en la adsorción-desorción, disipación y lixiviación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-Sodio, e Imazamox.
2. Evaluar el efecto que la aplicación de biochar fresco ejerce en la adsorción-desorción, disipación y lixiviación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-Sodio, e Imazamox bajo diferentes sistemas de riego (aspersión e inundación permanente) y laboreo (siembra directa y laboreo convencional).
3. Evaluar el efecto que el envejecimiento del biochar en condiciones de campo ejerce en la adsorción-desorción, disipación y lixiviación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-Sodio, e Imazamox bajo diferentes sistemas de riego (aspersión e inundación permanente) y laboreo (siembra directa y laboreo convencional).
4. Evaluar el efecto que la implementación de diferentes sistemas de riego (aspersión e inundación permanente) laboreo (siembra directa y laboreo convencional) en combinación con la aplicación de biochar (fresco y envejecido) ejerce en la actividad microbiana del suelo, monitorizando la actividad deshidrogenasa previo y durante el estudio de disipación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-Sodio e Imazamox.
5. Evaluar el efecto que la implementación de diferentes sistemas de riego (aspersión e inundación permanente) laboreo (siembra directa y laboreo convencional) en combinación con la aplicación de biochar (fresco y envejecido) ejerce en la bioeficacia del herbicida Bispyribac-Sodio.

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. Localización

Para la realización de la presente Tesis Doctoral se realizó un ensayo de campo situado en una finca perteneciente a las Vegas Bajas del río Guadiana. La parcela sita en las inmediaciones de Gévora, pedanía perteneciente al término municipal de Badajoz. La localización exacta del ensayo se encuentra en el polígono 264, parcela 61 (huso 29, coordenadas UTM: X: 677.357 Y: 4.311.294 m; coordenadas geográficas: Latitud: 38° 55'57.58"N, Longitud 6° 57' 13.78"W; Datum ETRS89 (Figura 3.1). La ubicación descrita anteriormente es una zona utilizada para el cultivo del arroz de forma tradicional, bajo sistemas de riego por inundación permanente y laboreo convencional.

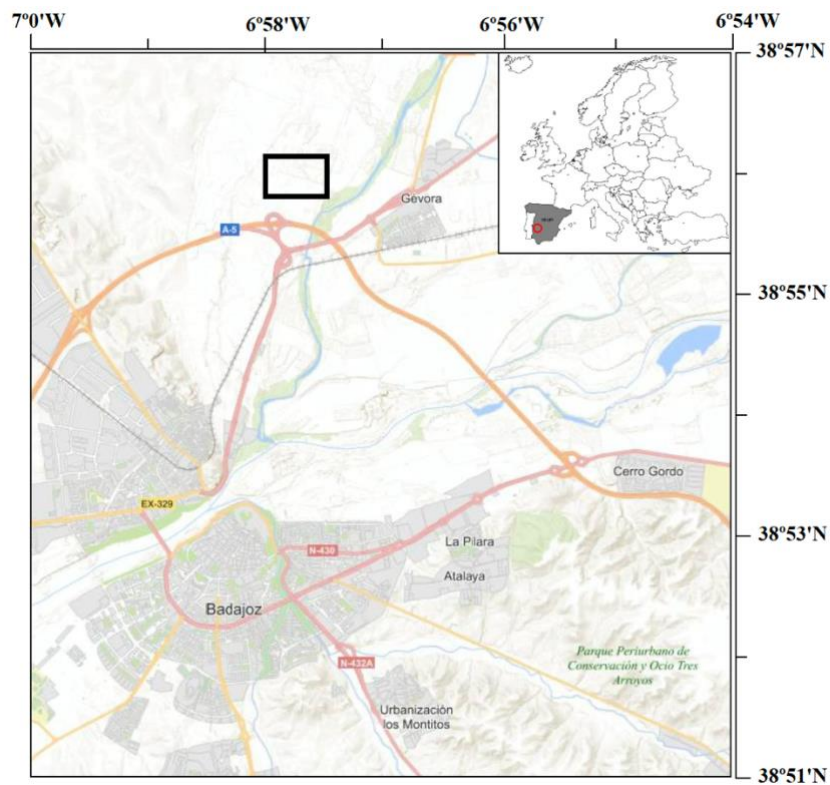


Figura 3.1 Localización del ensayo de campo en las Vegas Bajas del Guadiana.

III.2. Climatología

Los datos usados para la clasificación climática de la zona objeto de estudio se han tomado de la estación meteorológica “El Bercial”, la cual presenta una ubicación

próxima al ensayo de campo. Los datos climáticos para 20 años anteriores a la finalización del estudio se encuentran recogidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Datos meteorológicos estación “El Bercial” (Promedio mensual 1999-2019). Fuente: REDAREX.

Mes	T ^a Max (°C)	T ^a Mín (°C)	T ^a Med (°C)	Precip. (mm)	ET _o (mm)	ET _c (mm)
Enero	13.6	7.84	3.13	41.7	31.6	-
Febrero	15.6	9.26	3.70	43.9	48.0	-
Marzo	18.7	12.2	6.11	50.7	84.2	-
Abril	21.2	14.7	8.35	52.3	111	-
Mayo	25.8	18.5	11.2	39.9	154	162
Junio	30.8	22.8	14.5	14.6	187	196
Julio	33.5	24.8	15.9	5.2	212	255
Agosto	33.8	25.0	16.3	8.7	190	228
Septiembre	29.8	21.7	14.3	18.8	128	115
Octubre	24.0	17.0	11.1	69.4	74.3	67
Noviembre	17.3	11.2	6.19	58.0	40.0	-
Diciembre	14.0	8.44	3.96	55.3	27.1	-
Anual	23.2	16.1	9.6	458.4	1288	-

T^a max: Temperatura máxima; **T^a Mín:** Temperatura mínima; **T^a Med:** Temperatura media; **Precip.:** Precipitación media; **ET_o:** Evapotranspiración de referencia Penman Monteith; **ET_c:** Evapotranspiración de cultivo.

Según indica la clasificación de Papadakis (1966), la zona del ensayo posee un clima Mediterráneo semiárido, con inviernos tipo Avena, y veranos tipo Algodón, con régimen de humedad Mediterráneo. Durante los meses en los que se encuentra instaurado el cultivo del arroz (Mayo-Octubre), las precipitaciones son más escasas, coincidiendo con temperaturas y evapotranspiraciones más altas (Tabla 3.1).

III.3. Diseño experimental

Durante los años 2018 y 2019 se realizaron los ensayos de campo en un suelo clasificado como Antrosol Hidrágico (FAO, 2006). Tras realizar el estudio granulométrico mediante el método de pipeta de Robinson (Soil Conservation Service, 1972), el suelo de estudio presentaba un contenido del 50.3% de arena, 28.9% de limo, y 20.8% de arcilla, correspondiéndole una textura franca (USDA, 2014). En la parcela donde se situó el experimento se cultivaba arroz de forma tradicional (labranza convencional y riego por inundación permanente) durante los 14 años previos al ensayo. Sin embargo, en una parte de esa parcela experimental, en el año 2015, se implantó el riego por aspersión en combinación con diferentes técnicas de laboreo (siembra directa y laboreo convencional) con el objetivo fundamental de generar conocimiento científico y bases metodológicas que permitieran desarrollar estrategias para garantizar la sostenibilidad, adaptación y mejora de la resiliencia climática del cultivo del arroz, especialmente en áreas de elevado estrés hídrico. Así, en noviembre del año 2017, tras de la cosecha del cultivo, el área de estudio se dividió en dieciocho subparcelas (Figura 3.2) de aproximadamente 180 m² cada una de superficie para evaluar seis sistemas de manejo diferentes:

- Cultivo de arroz mediante técnicas de agricultura de conservación (siembra directa) con riego por aspersión y sin aplicación de Biochar (SD)
- Cultivo de arroz mediante técnicas de agricultura de conservación (siembra directa) con riego por aspersión y con aplicación el primer año de Biochar (SDB).
- Cultivo de arroz mediante laboreo convencional con riego por aspersión y sin aplicación de Biochar (LC).
- Cultivo de arroz mediante laboreo convencional con riego por aspersión y con aplicación el primer año de Biochar (LCB).
- Cultivo de arroz mediante técnicas tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación permanente) y sin aplicación de Biochar (LCI).

- Cultivo de arroz mediante técnicas tradicionales (laboreo convencional y riego por inundación permanente) y con aplicación el primer año de Biochar (LCIB).

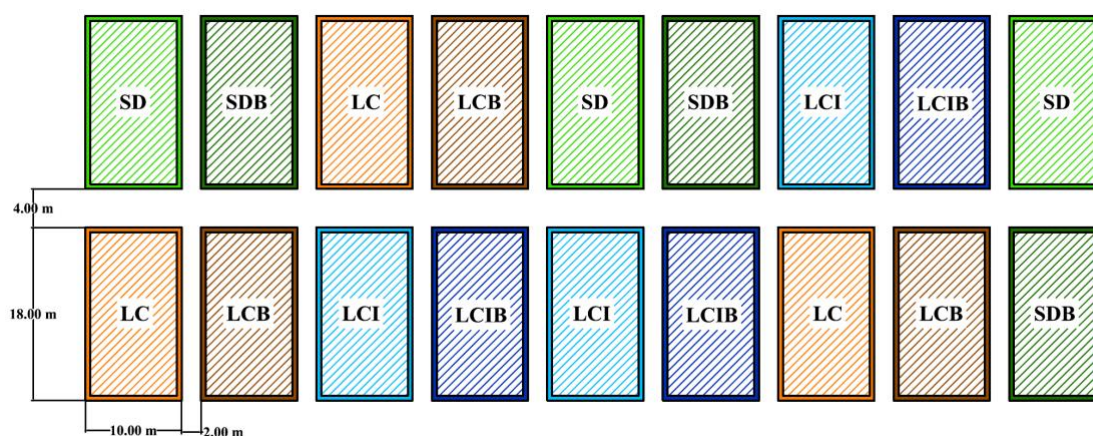


Figura 3.2 Diseño y distribución de los diferentes tratamientos en el ensayo de campo.

III.3.1. Manejo del cultivo

Como se ha mencionado anteriormente, la parcela objeto de estudio ya se dedicaba al cultivo del arroz, por tanto, no fueron necesarias realizar labores de nivelado del terreno. De forma general, las labores realizadas en cada uno de los tratamientos se llevaron a cabo de la misma forma para los dos años de estudio. La aplicación de abono y productos fitosanitarios se realizaron en base a las necesidades del cultivo de arroz, propias de la zona. Concretamente, el abonado de fondo se realizó en el mes de mayo con un fertilizante complejo 9-18-27 (N,P,K) con una dosis de 550 kg ha^{-1} , y para los abonados de cobertera se utilizó urea al 46% a una dosis de 200 y 150 kg ha^{-1} para el primer y segundo abonado de cobertera, respectivamente.

Con el fin de combatir las malas hierbas, en pre-emergencia del cultivo, se utilizaron herbicidas como Roundup (Glifosato), a razón de 1.5 L ha^{-1} y Pendinova (Pendimetalina) a razón de 1.5 L ha^{-1} en el caso de los tratamientos irrigados mediante aspersión; y Ronstar (Oxadiazón) a razón de 1 L ha^{-1} en el caso de los tratamientos irrigados mediante inundación. En la fase de post-emergencia, se utilizaron Viper Max (Penoxulam y Cyhalofop-butil) a razón de 2.5 L ha^{-1} , Basagran L (Bentazona) a razón de 2 L ha^{-1} y AHM/MCPA a razón de 0.5 L ha^{-1} para todos los tratamientos por igual. Las labores realizadas en los tratamientos inundados (LCI, LCIB) fueron las propias de la

zona en este cultivo. La labor de fangueo se introdujo con un pase de tractor con ruedas metálicas en otoño, coincidiendo con las lluvias de la época y aprovechando la humedad del terreno con el objetivo de enterrar la paja sobrante de la cosecha del año anterior (Figura 3.3).



Figura 3.3: Labor de Fangueo realizada tras la cosecha del cultivo (octubre).

Una vez cesada la época de lluvias, en primavera, se inicia la preparación del terreno para la siembra de los tratamientos labrados (LC, LCB, LCI y LCIB). Para ello, en primer lugar, se realizó un pase de apero semichisel y posteriormente, un pase de grada, con el fin de fragmentar los agregados de mayor tamaño formado por la labor anterior. Por último, una fresadora es la encargada de eliminar los agregados que, por su tamaño, puedan comprometer la nascencia del cultivo (Figura 3.4).



Figura 3.4: Pase de fresadora previo a la siembra del cultivo (abril-mayo).

El método de siembra fue diferente en función de los tratamientos, así pues mientras los tratamientos irrigados por aspersión (SD, SDB, LC y LCB) fueron sembrados con una sembradora de siembra directa Semeato no-till TDNG 320 (Figura 3.5), en el caso de los tratamientos irrigados mediante inundación, la siembra se realizó a voleo de forma manual, siendo la dosis de siembra de 160 kg ha^{-1} igual para todos los tratamientos.



Figura 3.5: Labor de siembra en los tratamientos irrigados mediante aspersión (mayo).

El sistema de riego de los tratamientos anaeróbicos (LCI, LICB) se realizó por inundación permanente, guiando el agua por gravedad desde la acequia más cercana hasta las subparcelas de estos tratamientos a través de una red de tuberías de polietileno. En ellos se mantuvo una cota de agua de 10 cm durante todo el ciclo del cultivo. En cambio, en los tratamientos aeróbicos (SD, SDB, LC, LCB) fueron regados por un sistema de aspersión de cobertura total (Figura 3.6).



Figura 3.6: Diferentes sistemas de irrigación empleados en el cultivo. Aspersión (izquierda) e inundación (derecha).

La cantidad de agua aportada se basó en las necesidades del cultivo en cada una de sus etapas fenológicas; para ello se usaron los indicadores de evapotranspiración del cultivo (ETc). Los volúmenes totales de agua consumida por el cultivo se ven reflejados en la Tabla 3.2 y fueron medidos por medio de unos caudalímetros, los cuales fueron previamente instalados en los diferentes sistemas de riego.

Tabla 3.2: Volumen de agua aportada al cultivo ($m^3 ha^{-1}$) por campaña.

Tratamientos	2018	2019
SD, SDB, LC, LCB	8 607	8 879
LCI, LCIB	16 275	15 350

III.3.2. Biochar

El Biochar utilizado para este estudio fue suministrado por la empresa Carylevere S.L., situada en el municipio de Zahínos (Badajoz). Para su producción se utilizó restos de poda de Encina (*Quercus ilex* L.), el cual fue sometido a una pirosis lenta ($550^{\circ}C$) durante 48 horas en ausencia de aire, con un mínimo de oxígeno. Previo a la incorporación al terreno, fue molido y pasado por un tamiz de 2 mm de luz, con el fin de obtener una aplicación uniforme. El biochar se aplicó una sola vez a lo largo del experimento, en abril de 2018, a una dosis $28 Mg ha^{-1}$. Esta dosis fue elegida con el objetivo de conseguir un nivel de materia orgánica en suelo próximo al 4%, valor que algunos autores lo han considerado necesario para asegurar la viabilidad del riego aeróbico en el cultivo del arroz, en las condiciones edafoclimáticas de Extremadura (Sánchez-Llerena et al., 2016). El Biochar se aplicó de forma manual en la superficie del suelo, y posteriormente fue incorporado con ayuda de un rotocultivador consiguiendo una aplicación homogénea hasta 20 cm de profundidad, tal y como se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7: Aplicación (izquierda) e incorporación (derecha) del biochar en las subparcelas del ensayo de campo (abril-mayo).

A continuación se describen los análisis realizados para caracterizar el biochar empleado.

Análisis elemental

El contenido de carbono, (CT), hidrógeno, (HT) y nitrógeno (NT) totales se determinaron por la combustión del mismo, a 950°C, utilizando un analizador CHNS268 (LECO, Estados Unidos). El contenido de cenizas se analizó mediante combustión en mufla a 750°C durante 6 horas. El contenido en oxígeno se calculó a través de la diferencia de masa, basada en las determinaciones de C, H, y N totales.

Carbono Orgánico Hidrosoluble (COH)

El carbono orgánico hidrosoluble (COH) se extrajo con una solución de CaCl₂ 0.01M en una proporción 1:20 (p/v) y se determinó mediante un analizador TOC-V (Shimadzu, Japón).

Área de Superficie Específica, Porosimetría, Grupos Funcionales

El área de superficie específica (ASE), según la teoría Brunauer-Emmett (BET) se midió por adsorción de N₂ a 77K usando un analizador Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments, Estados Unidos). La porosidad y tamaño del poro se determinó usando un porosímetro de intrusión de mercurio Poremaster 33GT (Quantachrome Instruments, Estados Unidos). Los grupos funcionales superficiales se analizaron mediante espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) (Nicolet IS10, Thermo Scientific).

pH y Conductividad Eléctrica

El pH y conductividad eléctrica se midieron en una suspensión de Biochar/agua de 1:5 (p/v) mediante el pH-metro Crison modelo 501, con electrodo de vidrio 52-02 y conductímetro Crison modelo 522, provisto de célula de conductividad $c=0.99$, respectivamente.

Metales Pesados

Los metales pesados (Cr, Ni, As, Cd, Hg y Pb) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (16 HAP prioritarios monitorizados por US-EPA) se extrajeron en base a los métodos establecidos por el Certificado Europeo de Biochar (EBC, 2021). Así, tras el proceso de extracción, se analizó el contenido de metales pesados mediante espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, Agilent 7900) y se analizaron los HAP mediante espectrometría de masas por cromatografía de gases (GC-MS).

Envejecimiento del Biochar

Con el fin de analizar el efecto del envejecimiento sobre las propiedades del biochar, en el segundo año de estudio (Octubre de 2019, tras 18 meses de su aplicación) se tomaron muestras de suelo (0-20 cm) de los tratamientos SDB, LCB y LCIB, para separar y recolectar las partículas de biochar. El biochar recolectado se suspendió en agua destilada (1:10 p/v) con el fin de eliminar las partículas de suelo. Además, de acuerdo con Koide et al. (2011), previo a la realización de los análisis, las muestras de biochar se enjuagaron cuatro veces con agua destilada. En la Tabla 3.3 se muestran las principales propiedades del biochar tanto en estado fresco como envejecido bajo condiciones de campo.

Tabla 3.3: Propiedades del biochar en estado fresco y envejecido.

	Fresco	Envejecido-SDB	Envejecido-LCB	Envejecido-LCIB
CT (%)	77.1c	74.1a	74.0a	75.2b
HT (%)	3.61c	3.22b	3.22b	3.18a
NT (%)	0.470a	0.690c	0.690c	0.520b
OT* (%)	18.8a	22.0c	22.1c	21.1b
Cenizas (%)	9.94a	10.9a	13.8b	15.7c
C/H	0.562c	0.521b	0.522b	0.507a
C/O	0.183a	0.223c	0.224c	0.210b
pH	9.08d	6.78c	6.21a	6.38b
CE (dS m ⁻¹)	3.54d	0.603c	0.373a	0.457b
COH (mg kg ⁻¹)	368c	273b	261ab	258a
ASE (m ² g ⁻¹)	17.4a	20.0b	52.7c	67.1d

Los datos de carbono total (CT), hidrógeno total (HT), nitrógeno total (NT), oxígeno total (OT), conductividad eléctrica (CE) y carbono orgánico hidrosoluble (COH) y área de superficie específica (ASE) son valores medios (n=3). *OT calculado asumiendo < 1% de S sin contenido de cenizas. Los valores con la misma letra dentro de una fila no son significativamente diferentes en el nivel de probabilidad $p < 0.05$.

III.3.3. Suelo

En abril del 2015, previo a la implantación de los diferentes sistemas de manejo, se estudió el perfil del suelo de la parcela de ensayo. En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades físico-químicas de los diferentes horizontes descritos en el perfil del suelo. Como resultado del monocultivo de arroz bajo condiciones de arado profundo e inundación permanente, durante un amplio periodo, la superficie edáfica del área de estudio presenta un bajo contenido en materia orgánica, lo que le confiere una baja capacidad de intercambio catiónico, además de presentar un pH ácido (situación que puede impedir una correcta asimilación de nutrientes por el cultivo) y una elevada conductividad eléctrica (Tabla 3.4), datos que manifiestan la degradación que sufre el suelo dedicado al cultivo del arroz bajo los sistemas tradicionales.

Tabla 3.4: Propiedades de los diferentes horizontes presentes en el perfil del suelo en la parcela de estudio.

Horizonte	Profundidad (cm)	COT (g kg ⁻¹)	NT (g kg ⁻¹)	CIC (meq 100 g ⁻¹)	CE (dS m ⁻¹)	pH
Ap	0-20	12.6	1.28	15.9	3.50	4.42
Bt	21-57	2.35	0.457	33.0	1.45	6.92
C1	58-109	0.950	0.313	30.5	1.11	6.89
C2	110-160	2.59	0.513	26.1	1.43	6.78
C3	>160	0.375	0.327	31.4	0.940	7.46

COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico; CE: Conductividad Eléctrica.

III.3.3.1. Muestreo

Previo a la implantación del ensayo (Abril 2018), y una vez aplicado el biochar, se tomaron muestras de suelo de forma aleatoria en cada una de las subparcelas (4 muestras por subparcela) a la profundidad de 0-20 centímetros. Estas muestras se tomaron mediante barrena manual y con ellas se realizó la caracterización del suelo para cada uno de los tratamientos implementados, mediante el análisis de los parámetros edáficos más relevantes. Las muestras de suelo se transportaron al laboratorio, lugar donde se dejaron secar a temperatura ambiente hasta peso constante, removiendo las muestras diariamente para facilitar su aireación y eliminando todos los restos vegetales presentes en las muestras. Una vez secas, las muestras se molieron con rodillo de vidrio y posterior tamizado mediante tamiz con una luz de malla de 2 mm. En la Tabla 3.5 se muestran las propiedades generales de los suelos de cada uno de los tratamientos implementados en este estudio.

Anualmente y tras la cosecha del cultivo se procedió a la toma de muestras de suelo siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito, con el fin de analizar y determinar los posibles cambios que los diferentes tratamientos pudieran provocar en las propiedades del suelo.

Tabla 3.5: Propiedades físico-químicas iniciales de los suelos en función de los diferentes sistemas de manejo (0-20 cm).

Tratamientos	COT (g kg ⁻¹)	CE (mS cm ⁻¹)	pH	% NT	E. E
SD	10.6	2.39	6.18	1.05	68.8
SDB	21.4	3.17	6.54	0.940	59.4
LC	11.5	3.37	5.70	1.15	69.7
LCB	23.2	4.39	6.60	1.13	67.0
LCI	10.9	3.61	5.47	1.16	75.0
LCIB	19.6	4.30	6.06	1.20	75.3

COT: Carbono Orgánico Total; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; E.E.: Estabilidad Estructural.

III.4. Análisis de propiedades físico-químicas del suelo

Los análisis descritos a continuación se realizaron para caracterizar los suelos de los diferentes sistemas de manejo.

Análisis elemental (C, H, N)

El contenido de Carbono, (C), Hidrógeno, (H) y Nitrógeno (N) totales se determinaron por la combustión de éstos, a 950°C, utilizando un analizador CHNS268 (LECO, Estados Unidos).

Carbono Orgánico Hidrosoluble (COH)

El Carbono Orgánico Hidrosoluble (COH) se extrajo con una solución de CaCl₂ 0.01M en una proporción 1:5 (p: v). Se realizó la extracción con 15 gramos de suelo y 75 mL de CaCl₂ 0.01 M.

pH

El pH se determinó sobre una suspensión de suelo con agua destilada en relación 1:1 (p/v). Posteriormente, la medida se realizó con un pH-metro Crison modelo 501, con electrodo de vidrio 52-02.

Conductividad eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica en el suelo se determinó mediante el método de pasta saturada (Allison, 1973). La medida se obtuvo con un conductivímetro Crison modelo 522, provisto de célula de conductividad $c=0.99$.

En la Tabla 3.6 se recogen los resultados de todos los análisis estudiados por tratamiento, obtenidos a partir de las muestras de suelo recogidas tras la finalización de cada una de las campañas consideradas, a una profundidad de 0 a 20 cm. Así mismo, se muestran los resultados de clasificación en grupos homogéneos.

Tabla 3.6: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las propiedades físico-químicas del suelo (0-20 cm).

	COT (g kg⁻¹)	COH (mg kg⁻¹)	CE (dS m⁻¹)	pH
2018				
SD	9.30aA	101bcA	1.45aA	6.73dB
SDB	15.8cA	107cA	1.99cA	7.10eB
LC	10.0bA	94.6bcA	1.87bcA	6.27bA
LCB	17.5dA	81.7abA	1.72bA	7.09eA
LCI	10.2bA	63.3aA	1.93bcA	5.53aA
LCIB	22.2eA	69.5aA	2.70dA	6.40cA
2019				
SD	9.70aA	105bA	5.98dB	6.46cA
SDB	17.0dA	126cA	3.44cB	7.03dA
LC	10.7cA	83.5aA	2.12aB	6.29bA
LCB	17.9eA	83.0aA	1.88aB	7.15dB
LCI	10.1bA	74.0aB	2.74bB	5.65aB
LCIB	20.4fA	73.5aA	2.77bA	6.50cB

COT: Carbono Orgánico Total **COH:** Carbono Orgánico Hidrosoluble; **CE:** Conductividad Eléctrica. Las letras minúsculas y mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p<0.05$) entre tratamientos dentro de un mismo año y entre años dentro de un mismo tratamiento, respectivamente.

III.5. Herbicidas

Con el fin de analizar los efectos que los diferentes sistemas de manejo ejercen en la dinámica de herbicidas, se han seleccionado tres herbicidas entre los más usados en el cultivo del arroz, como son Clomazona (CLO), Bispyribac-sodio (BS) e Imazamox (IMZX).

III.5.1. Clomazona

CLO es un herbicida de preemergencia perteneciente al grupo de los inhibidores de la DOXP sintasa. Su nombre químico es 2-(2-clorobencil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidina-3-ona y su fórmula, $C_{12}H_{14}ClNO_2$ (Figura 3.8). Presenta una solubilidad en agua de 1.21 g L^{-1} a 20°C , y una presión de vapor de 27.0 mPa . Su temperatura de fusión es de 33.9°C . A temperatura ambiente se presenta en fase sólida, en forma de pequeños cristales, y tiene un peso molecular de 239.7 g mol^{-1} . La materia activa utilizada para los estudios de laboratorio, con una riqueza del 99.8%, fue suministrada por Dr. Ehrenstorfer, GmbH (Alemania).

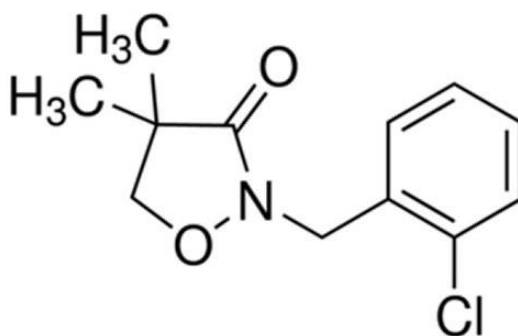


Figura 3.8: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Clomazona.

III.5.2. Bispyribac-sodio

BS es un herbicida de postemergencia perteneciente a la familia de los carboxipirimidinilos. Su nombre químico es 2,6-bis(4,6-dimetoxirimidina-2-iloxi)benzoato de sodio y su fórmula, $C_{19}H_{17}N_4NaO_8$ (Figura 3.9). Se caracteriza por su alta solubilidad en agua, 64 g L^{-1} a 20°C , una presión de vapor de $5.5 \times 10^{-6} \text{ mPa}$ y una alta temperatura de fusión (223°C). A temperatura ambiente se encuentra en fase sólida, en forma de cristal,

y tiene un peso molecular de $452.36 \text{ g mol}^{-1}$. La materia activa utilizada para los estudios de laboratorio, con una riqueza del 98.3%, fue suministrada por Dr. Ehrenstorfer, GmbH (Alemania).

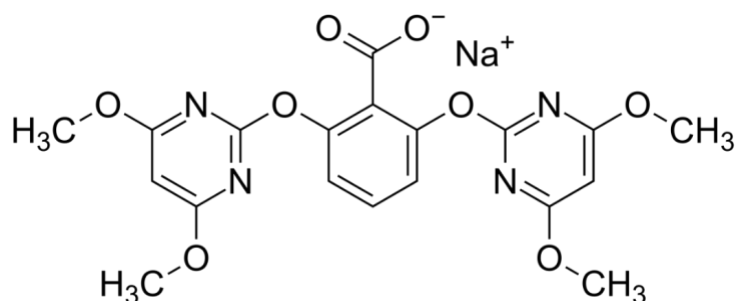


Figura 3.9: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Bispyribac-sodio.

III.5.3. Imazamox

IMZX un herbicida de postemergencia perteneciente a la familia de las Imidazolinonas. Su nombre químico es Ácido 2-[(RS)-4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolina-2-il]-5-metoximetilnicotínico y su fórmula, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (Figura 3.10). Se caracteriza por su alta solubilidad en agua a 20°C (626 g L^{-1}), una presión de vapor de 0.013 mPa y una alta temperatura de fusión ($166.3 \text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura ambiente se encuentra en fase sólida, en forma de polvo blanco, y tiene un peso molecular de $305.34 \text{ g mol}^{-1}$. La materia activa utilizada para los estudios de laboratorio, con una riqueza de $>95\%$, fue suministrada por Dr. Ehrenstorfer, GmbH (Alemania).

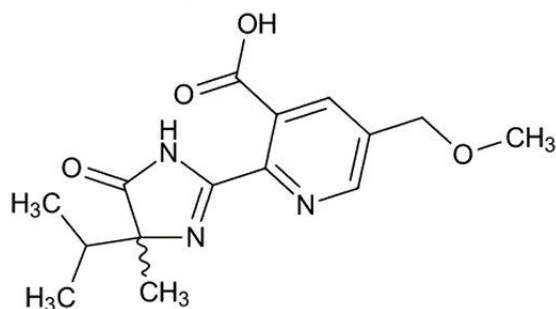


Figura 3.10: Fórmula semi-desarrollada del herbicida Imazamox.

III.6. Dinámica de herbicidas

III.6.1. Estudios de adsorción-desorción

Para evaluar el efecto que los diferentes sistemas de manejo ejercen en el proceso de adsorción-desorción se llevaron a cabo experimentos en bath (por lotes) realizando las isotermas de adsorción a 20°C para los herbicidas seleccionados. Para ello, se hizo interaccionar 5 g de suelo tamizado a 2 mm con 10 mL de una solución de CaCl₂ 0.01 M (con el fin de mantener la fuerza iónica constante y favorecer la centrifugación de los sólidos) a diferentes concentraciones iniciales (C_i) de cada uno de los herbicidas. Así, para CLO, las concentraciones iniciales fueron 5, 10, 20, 40 y 50 μ M, para BS, 0.5, 2.5, 5, 10 y 20 μ M, y para IMZX, 0.5, 1, 2.5, 5 y 10 μ M, encontrándose dichas concentraciones en el rango de solubilidad de cada uno de los herbicidas y de la dosis de campo recomendada para cada uno de ellos.

Las suspensiones del herbicida, junto con el suelo, se agitaron en tubos de polipropileno de 50 mL de capacidad durante 24 horas con una velocidad de oscilación de 200 rpm a 20°C. Previamente, se comprobó que este tiempo era suficiente para alcanzar el equilibrio entre la solución y las partículas del medio, sin producirse degradación de la materia activa. Posteriormente a la agitación, se separaron las fases sólida y líquida mediante centrifugación a 4 000 rpm durante 10 minutos a 20°C con el objetivo de tomar una alícuota de 5 mL del sobrenadante y filtrarlo mediante filtro de polietersulfona (PES) <0.45 μ m (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos). La concentración de equilibrio (C_e) se determinó mediante Cromatografía Líquida (HPLC). La diferencia que existe entre la C_i y la C_e es debida al proceso de adsorción. De esta manera, se puede calcular la cantidad adsorbida por el suelo (C_s) por unidad de peso, mediante la siguiente fórmula:

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Donde C_i es la concentración inicial, C_e es la concentración de equilibrio, V el volumen de solvente utilizado, y m , la cantidad de masa de suelo. Las isotermas de adsorción se realizaron representando las cantidades adsorbidas (C_s), frente a las concentraciones de equilibrio (C_e), correspondientes a la concentración inicial.

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isothermas obtenidas se ajustaron a la ecuación de Freundlich:

$$\log C_s = \log K_f + n_f \cdot \log C_e$$

Debido a que K_f es una medida de la adsorción relativa a una concentración de equilibrio muy baja ($C_e=1 \mu\text{M}$), y teniendo en cuenta que el rango estudiado alcanzó en algún caso la concentración de $50 \mu\text{M}$, conviene calcular otro coeficiente de adsorción relativa para una concentración intermedia del rango estudiado. Así, se ha calculado un coeficiente de distribución (K_d), mediante la ecuación:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

Los coeficientes de distribución (K_d) se calcularon para las concentraciones $C_e=20 \mu\text{M}$ en el caso de CLO.

Además, se realizaron isothermas de desorción, obtenidas mediante desorciones sucesivas a partir de un punto de la isoterma de la adsorción inicial ($50 \mu\text{M}$ para el caso de CLO, $20 \mu\text{M}$ para el caso de BS y $10 \mu\text{M}$ para el caso de IMZX). Para ello, los 5 mL de solvente que se extrajeron para analizar la concentración de equilibrio en el estudio de adsorción se sustituyeron por 5 mL de CaCl_2 0.01 M; repitiendo los procesos de agitación, centrifugación y filtrado en las mismas condiciones anteriormente mencionadas. Este proceso de desorción se llevó a cabo durante 3 días consecutivos, cuantificando la concentración de equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido por el suelo a diario.

Con el fin de obtener información sobre la reversibilidad del proceso de adsorción se calculó el porcentaje de desorción (D) mediante la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{(C_{s\text{adsorción}} - C_{s3^{\text{a desorción}}})}{C_{s\text{adsorción}}} \cdot 100$$

Donde C_s representa la cantidad de soluto adsorbido.

III.6.2. Estudios de disipación

Bajo condiciones de laboratorio, se han llevado a cabo estudios de disipación con el fin de determinar cómo pueden afectar los diferentes sistemas de manejo en la persistencia de los herbicidas. Estos estudios se han llevado a cabo bajo dos condiciones de riego, anaeróbico y aeróbico, excepto en el caso de IMZX, el cual se llevó a cabo únicamente bajo condiciones aeróbicas debido principalmente a que en trabajos anteriores, donde se realizaron estudios de degradación, observaron que el IMZX no se degradaba en condiciones anaeróbicas (DEPORS, 2014). Para ello, en primer lugar se tomó una cantidad de suelo (5 g para el caso de los estudios de CLO y BS, y 3 g para IMZX) y se aplicó una cantidad de agua destilada hasta alcanzar una relación 1:1.25 (p/v) con el fin de conseguir condiciones anaeróbicas, y para el caso de las condiciones aeróbicas, la cantidad de agua aplicada permitió alcanzar el 80% de la capacidad de campo, previamente calculada (Figura 3.11, izquierda).

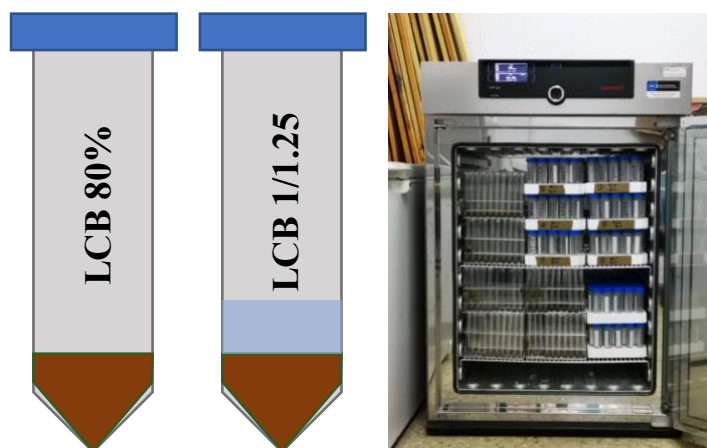


Figura 3.11: Diferentes condiciones de humedad empleadas en los estudios de disipación (izquierda). Condiciones de la cámara de incubación para el desarrollo del estudio de disipación (derecha).

Una vez hecho esto, las muestras se dejan reposar durante 7 días en cámara de incubación a 20°C y en oscuridad (Figura 3.11, derecha), para conseguir, en primer lugar, que se den las condiciones reductoras propias de un suelo inundado, y en segundo lugar, para que los microorganismos presentes en los suelos estuvieran adaptados a las condiciones de incubación. Una vez transcurrido este tiempo, se aplicó una disolución de herbicida cuya concentración fue equivalente a la dosis de campo. Así, para CLO, la disolución aplicada tenía una concentración de 3.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ de suelo seco (equivalente a una

dosis de campo de 1 kg ha^{-1}), para BS fue de $1.6 \mu\text{g g}^{-1}$ de suelo seco (equivalente a una dosis de campo de 0.5 kg ha^{-1}) y para IMZX fue de $2.2 \mu\text{g g}^{-1}$ de suelo seco (equivalente a una dosis de campo de 0.4 kg ha^{-1}); de manera que los estudios de disipación se llevaron a cabo de forma independiente para cada uno de los herbicidas seleccionados. Las muestras permanecieron a lo largo de todo el estudio en oscuridad y a una temperatura 20°C en una cámara de incubación. Semanalmente, se realizó un control del peso de las muestras, para comprobar si existía pérdida de la humedad establecida, en cuyo caso, se procedió a añadir la cantidad de agua necesaria.

Periódicamente, se determinó la concentración de herbicida presente en las muestras mediante su análisis por triplicado en HPLC. Así, para CLO y BS, la toma de muestra se efectuó a las dos horas, tres días, cinco días, siete días y semanalmente hasta cuarenta y nueve días de incubación tras la aplicación de los herbicidas. En el caso del IMZX, los intervalos fueron dos horas después de la aplicación del herbicida, cinco días, diez días, diecisiete días, veinticuatro días, treinta días y de aquí en adelante, cada diez días hasta llegar a setenta días de incubación. En la condición anaeróbica, en primer lugar se extrajo el sobrenadante para su análisis mediante HPLC, y posteriormente, al igual que en la condición aeróbica, se extrajo el herbicida presente en el suelo mediante la adición de la solución extractante en cada uno de los tubos falcon. La composición de dicha fase extractante, así como la relación p/v con el suelo dependió de cada uno de los herbicidas. De esta forma, para CLO se añadieron 10 mL de metanol, con el fin de conseguir una relación 1:2 (p/v) con el suelo. Para BS, se añadieron 10 mL de una solución que contenía 60% de agua destilada, y 40% de metanol, con el fin de conseguir la misma relación que el herbicida anterior. En el caso de IMZX se añadieron 8 mL de una solución que contenía 20% de acetonitrilo y 80% de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) 0.01 M. con el fin de conseguir una relación 3:8 (p/v). A continuación, se agitaron durante 24 horas, con una velocidad de oscilación de 200 rpm, y una temperatura de 20°C . Posteriormente, con el fin de separar las fases solido-líquido, se centrifugó a 4 000 rpm durante 10 minutos a 20°C , se filtró mediante filtro de polietersulfona (PES) $<0.45 \mu\text{m}$ (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos) y se analizó mediante HPLC. Previamente, se comprobó, que siguiendo los métodos de extracción anteriormente descritos, el porcentaje de recuperación de los herbicidas fue superior al 90%.

La vida media se define como el tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un producto disminuya hasta la mitad de la concentración inicial.

$$[C] = \frac{[C]_0}{2}$$

Siendo $[C]_0$ la concentración del herbicida en el tiempo inicial ($t=0$).

De manera, que se puede determinar la vida media de un herbicida siguiendo el ajuste de la curva de degradación a una cinética de primer orden. La ley de velocidad integrada de una reacción indica:

$$\ln [C] - \ln[C]_0 = kt$$

Cuando $t=t_{1/2}$

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

Por tanto, el valor de la vida media se puede calcular

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Siendo k , la pendiente de la curva de degradación, que representa $[C]$ frente al tiempo t .

III.6.3. Actividad microbiana

De forma simultánea a los estudios de disipación, se llevaron a cabo estudios de actividad microbiana, con el fin de determinar el efecto que los diferentes sistemas de manejo ejercen en la actividad microbiana del suelo. Esto fue llevado a cabo mediante la monitorización de la actividad deshidrogenasa (AD) presente en los suelos sometidos a las mismas condiciones anteriormente descritas en el estudio de disipación (Apartado III.6.2. Estudios de disipación). Concretamente, la determinación de la AD se realizó por el método de (Trevors, 1984) modificado por (García et al., 1993). Así, en tubos de ensayo

de vidrio se pesó 1 g de suelo para cada uno de los tratamientos (por triplicado) y se les aplicó agua destilada hasta alcanzar el mismo estado de humedad que en el estudio de disipación (anaeróbicas y aeróbicas). Del mismo modo que en el estudio de disipación, dichas muestras se incubaron durante 7 días a 20°C y en oscuridad (Figura 3.11, derecha) para conseguir las condiciones reductoras del suelo en el caso de las condiciones anaeróbicas y para permitir la adaptación de los microorganismos a las diferentes condiciones de incubación. Posteriormente, se procedió a la aplicación de los herbicidas (a idéntica dosis que en el estudio de disipación) realizando las determinaciones de la AD con la misma periodicidad que el estudio de disipación. Brevemente, la determinación de la AD se realizó aplicando 1 mL de sustrato, siendo éste 2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio (INT) al 0.4%. Una vez aplicado el sustrato, la muestra se incubó en oscuridad a una temperatura de 20°C durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, el iodonitrotetrazolioformanzán (INT) producido se extrajo con 10 mL de metanol. Posteriormente, se procedió a filtrar las muestras, midiendo por último, la absorbancia de éstas mediante espectrofotómetro a una longitud de onda de $\lambda=490\text{nm}$.

III.6.4. Estudios de lixiviación

Se llevaron a cabo estudios de lixiviación, con el fin de determinar el efecto que los diferentes sistemas de manejo ejercen en la movilidad de los herbicidas. Para ello, se utilizaron columnas de policloruro de vinilo (PVC) de 30 cm de longitud, y 5 cm de diámetro interior. Dichas columnas se empaquetaron de forma manual en el laboratorio, con los suelos procedentes de los diferentes sistemas de manejo, tal y como se muestra en la Figura 3.12. Previo al montaje, se procedió a determinar la cantidad de suelo necesario para alcanzar una altura de 20 cm. Una vez conocido este dato, se procedió a montar las columnas, colocando en primer lugar, en la parte inferior, un filtro de papel, lana de vidrio y 100 g de arena de mar lavada de grano grueso, con el fin de evitar posibles arrastres de partículas de suelo en el proceso de lixiviado. A continuación, se añade la cantidad de suelo necesaria para alcanzar una altura de 20 cm. Previo a la aplicación del herbicida, se determinó el volumen de poro de los suelos empaquetados en las columnas, es decir, el volumen de agua que es capaz de retener el suelo bajo condiciones de saturación. Para ello, se añadieron 250 mL de CaCl_2 0.01 M, y pasadas 24 horas, se midió el volumen de CaCl_2 lixiviado. La diferencia entre el volumen que se aplicó, y el recogido

será el volumen de poro estimado. Una vez, calculado el volumen de poro de las columnas, se procedió a aplicar las disoluciones de los herbicidas. Así, cada uno de los herbicidas se disolvieron en CaCl_2 0.01 M y se aplicaron por la parte superior de la columna a una dosis equivalente a la dosis de campo, como es 1 kg ha^{-1} para CLO, 0.5 kg ha^{-1} para BS y 0.4 kg ha^{-1} para IMZX. Al igual que el resto de estudios, los estudios de lixiviación se llevaron a cabo de forma independiente para cada uno de los herbicidas seleccionados. Tras la aplicación de los herbicidas, se añadieron 100 g de arena de mar, con el fin de conseguir una buena distribución de la disolución de lavado, además de evitar posibles pérdidas de los herbicidas por evaporación.

Dos horas después de la aplicación de los herbicidas, se procedió al lavado de las columnas, aplicándose diariamente 50 mL de CaCl_2 0.01 M hasta el final del estudio, momento en el cual las cantidades de herbicida detectado en el lixiviado fueron nulas o despreciables. Diariamente, se procedió a recoger los lixiviados, anotando su volumen, los cuales eran congelados hasta el momento de su análisis. Posteriormente, los lixiviados fueron descongelados a temperatura ambiente, filtrados mediante filtro de polietersulfona (PES) $<0.45 \mu\text{m}$ (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos) y analizados mediante HPLC.

Una vez que en el lixiviado no se detectó la presencia de herbicida, las columnas se desmontaron, extrayendo el suelo contenido en ella y dividiéndolo en fragmentos de 5 cm, obteniendo así muestras de suelo a cuatro profundidades diferentes (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm y 15-20 cm). En cada una de estas muestras se procedió a realizar la extracción de los herbicidas tal y como se ha descrito en el apartado III.6.2. Disipación.

Las concentraciones diarias de herbicida lixiviado se representan frente al volumen de CaCl_2 aplicado. De esta forma, se obtienen las curvas de elución relativa; de la misma forma, representando el porcentaje de herbicida lixiviado frente a los volúmenes aplicados, se obtuvieron las curvas de elución acumulada.

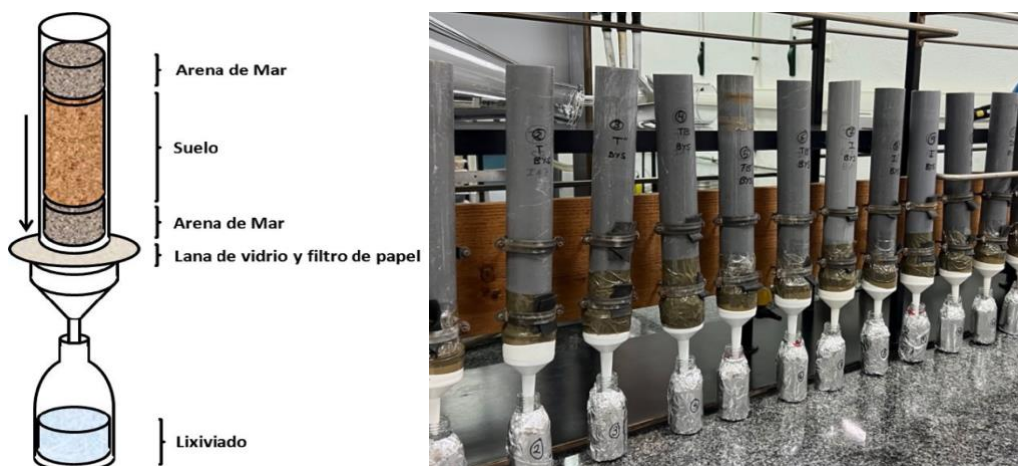


Figura 3.12 Diseño y montaje de las columnas alteradas empleadas en los estudios de lixiviación.

III.6.5. Métodos de análisis de herbicidas

El análisis de los herbicidas estudiados fue realizado mediante Cromatografía Líquida de alta resolución (HPLC). El equipo utilizado está compuesto por un controlador de sistema Waters 2695 E (Figura 3.13), junto con un detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Water 2996 Photodiode Array Detector) con un inyector automático de muestra (Waters Autosampler) y una cámara horno para mantener la columna cromatográfica a temperatura constante.

La fase estacionaria utilizada para los tres herbicidas fue la columna Nova Pack C18 (Waters) de 150 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro interno. Las condiciones en las que se llevaron a cabo los análisis fueron: 30 °C de temperatura y el volumen de inyección de 25 μL con un flujo de 1 mL min^{-1} , indistintamente del herbicida. Sin embargo, tanto la fase móvil, como la longitud de onda de detección fueron distintas para cada uno de los herbicidas. Concretamente, en la determinación de CLO, la fase móvil fue 70% acetonitrilo más 30% de agua destilada, y la longitud de onda fue 214 nm. Para BS, la fase móvil se compuso de 55% de acetonitrilo más 45% de una solución de ácido ortofosfórico al 0.1%, y la longitud de onda fue 248 nm. Para IMZX, la fase móvil fue 80% ácido ortofosfórico 0.01 M más 20% acetonitrilo, y la longitud de onda 255 nm. Los límites de detección (concentración mínima de un compuesto para que pueda ser detectado con fiabilidad) y los límites de cuantificación (cantidad más pequeña de un compuesto para que pueda ser cuantificado con exactitud) se calcularon como las

concentraciones que resultan en relaciones señal/ruido de 3:1 y 10:1 respectivamente (Gámiz et al., 2019). Así, en el caso de CLO, los límites de detección y cuantificación fueron 0.015 μM y 0.047 μM respectivamente, para BS, los límites fueron 0.007 μM y 0.0223 μM respectivamente, y para IMZX, los límites fueron 0.011 μM y 0.037 μM respectivamente.



Figura 3.13: Equipo de cromatografía Líquida (HPLC) empleado en los métodos de análisis de los herbicidas.

III.6.6. Estudios de bioeficacia

Se llevaron a cabo estudios de bioeficacia, con el fin de determinar el efecto de los diferentes sistemas de manejo en la efectividad del herbicida BS. Para ello, se usaron bandejas alveoladas en las que se pusieron por alveolo, 50 g de suelo procedentes de cada uno de los sistemas de manejo empleados en este trabajo, por triplicado (Figura 3.14). Con respecto al tipo de riego, los sistemas de manejo irrigados por aspersion se desarrollaron a una humedad equivalente al 80% de su capacidad de campo, mientras que los tratamientos irrigados por inundación, se les aplicó agua en una relación 1:1.25 (p/v), con el fin de simular las condiciones de campo.

Estas bandejas alveoladas se colocaron en una cámara de incubación manteniendo condiciones de temperatura (25 °C) e iluminación (12 horas de luz al día) durante 14 días. Transcurrido este tiempo, de forma manual, se eliminaron las malas hierbas espontáneas

presentes en el suelo, para evitar interferencias en los resultados. Posteriormente, se trasplantaron 10 semillas pregerminadas de *Echinochloa crus-galli* L. en la superficie de cada alveolo, manteniendo durante 10 días las condiciones en la cámara de incubación anteriormente descritas, corroborando que las plantas se desarrollaban con normalidad. Una vez transcurrido este tiempo, se aplicó a cada alveolo una dosis recomendada de 100 g ha⁻¹ de BS, dejando macetas sin tratar con herbicidas como control. Es importante mencionar, que para simular los tratamientos realizados en campo, en el caso de los tratamientos inundados previamente a la aplicación del herbicida se retiró la lámina de agua, y transcurrido 2 días desde la aplicación del herbicida se incorporó de nuevo el agua. Transcurrido 14 días desde la aplicación del herbicida, se determinó el peso de las plantas de *E. crus-galli* L. para analizar la eficacia en el control de malas hierbas, realizando los cálculos mediante la siguiente ecuación:

$$WCE = \frac{DWC - DWT}{DWC} \times 100 (\%)$$

Donde WCE (Weed Control Efficiency) es la eficacia del control de maleza, DWT (Dry Weed Treated) es el peso seco de la maleza tras la aplicación de herbicida, y DWC (Dry Weed Control) es el peso seco de la maleza sin aplicación de herbicida (Mohammed et al., 2016).

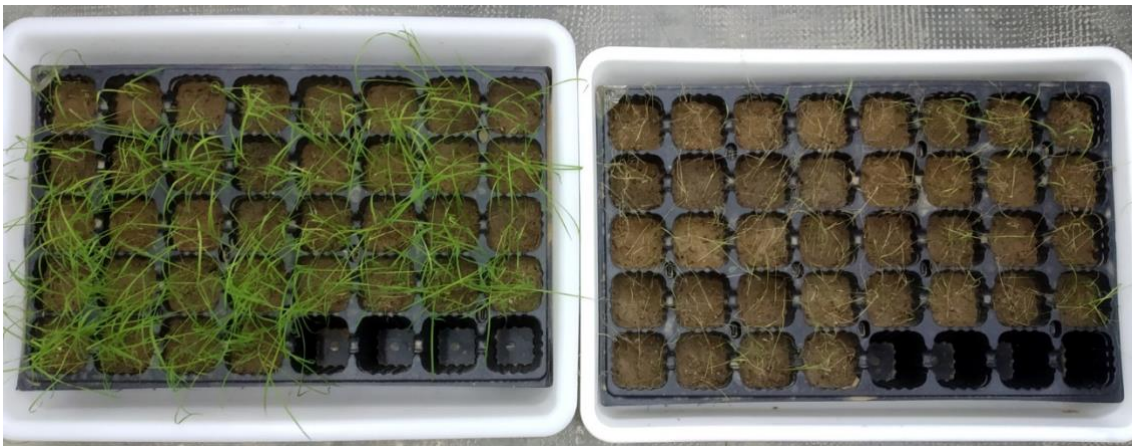


Figura 3.14: Bandejas alveoladas del estudio de bioeficacia antes (izquierda) y después (derecha) de la aplicación del herbicida Bispyribac-sodio.

III.7. Análisis estadístico

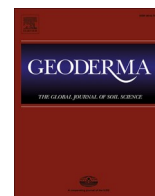
El estudio estadístico fue realizado mediante el software IBM SPSS Statistics 22. Con el fin de encontrar diferencias significativas entre los diferentes sistemas de manejo y los años estudiados, los datos obtenidos fueron sometidos a ANOVAS teniendo en cuenta los factores año y tratamiento, y un test post hoc Duncan para crear grupos homogéneos entre ellos. También se hicieron análisis de correlaciones bivariadas utilizando el coeficiente de Pearson con el objetivo de encontrar combinaciones de variables que estuvieran significativamente relacionadas entre sí. Para todos los análisis se utilizó un nivel de probabilidad del 5% para aceptar o rechazar la hipótesis nula.

CAPÍTULO IV: Impacts of fresh and aged holm-oak on
clomazone behaviour in rice cropping soils after transition to
sprinkler irrigation.



Contents lists available at ScienceDirect

Geoderma

journal homepage: www.elsevier.com/locate/geoderma

Impacts of fresh and aged holm-oak biochar on clomazone behaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation

Antonio López-Piñero^{a,*}, Jaime Sánchez-Terrón^b, Carmen Martín-Franco^a, David Peña^a, Luis Andrés Vicente^a, Soraya Gómez^a, Damián Fernández-Rodríguez^b, Ángel Albarrán^b

^a Área de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias – IACYS, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas s/n, 06071 Badajoz, Spain

^b Área de Producción Vegetal, Escuela de Ingenierías Agrarias – IACYS, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Handling Editor: Matthew Tighe

Keywords:

Biochar aging
Clomazone
Dissipation
Leaching
Sorption
Tillage and irrigation regimes

ABSTRACT

Although alternative practices to traditional flooding rice cultivation urgently need to be implemented in water-stressed regions, these can modify soil properties, thereby affecting the environmental behaviour of pesticides. One of the most extensively used herbicides in rice cropping is clomazone. A field experiment covering two years was conducted to evaluate how fresh and aged holm oak biochar (BH) influenced clomazone's behaviour in rice cropping after transition from flooding to sprinkler irrigation with different tillage systems. The experiment involved traditional flooding irrigation and tillage either without (FT) or with (FTBH) first-year BH addition, and four treatments more where sprinkler irrigation had been in use for 3 years – sprinkler irrigation and tillage without (ST) or with (STBH) first-year BH addition, sprinkler irrigation and no-tillage without (SNT) or with (SNTBH) first-year BH addition. The measurements done in the first and second years after BH application were taken to constitute the temporal variability (i.e., “fresh” and “aged” effects, respectively). Adsorption-desorption, dissipation, and leaching studies were carried out under laboratory conditions using soils from the field experiment. The K_d (partition coefficient) values were 1.2, 1.1, and 1.1 and 1.5, 1.2, and 1.2 times greater in SNTBH, STBH, and FTBH than in the corresponding unamended soils for the fresh and aged years, respectively. The clomazone persistence was only significantly affected by BH addition in the treatments under sprinkler irrigation. Under anaerobic incubation conditions the application of BH led to an increase in the $t_{1/2}$ (half-live) values from 19 and 26 d and from 22 and 21 d in SNT and ST, to 36 and 35 d, and to 25 and 31 d in the corresponding amended soils for the fresh and aged years, respectively. However, under aerobic conditions, while for the fresh year $t_{1/2}$ values increased from 37 and 41 d in SNT and ST to 40 and 52 d in the corresponding amended soils, for the aged year these values were not significantly affected. The management regimes significantly influenced clomazone leaching, with the total leached values showing the following trend: ST = SNT > FT = STBH = SNTBH > FTBH. Therefore, the use of BH as organic amendment may be an effective tool to greatly reduce water contamination by clomazone in rice fields under conventional tillage and flooding irrigation, but also under sprinkler irrigation, particularly after BH aging under no-tillage practices.

1. Introduction

Rice (*Oryza sativa* L.) is a crucial crop for global food security. In the European Union (EU), its production extends over an area greater than 440 000 ha. After Italy, Spain is the second rice producer in the EU accounting for 30% of its total production. The traditional rice production system under flooding and conventional tillage is threatened due to its lack of sustainability, especially in Mediterranean countries where water scarcity is worsening due to the effects of climate change and its supply

not always guaranteed for this crop. This fact leads to farmer's great uncertainty, and consequently a continuous decline in the area under rice cultivation in countries like Spain (MAPA, 2019), one of the European countries with the greatest water stress. Furthermore, the water footprint for rice cultivation in Mediterranean countries (2000–2500 m³ t⁻¹; Sánchez-Llerena et al., 2016) is 2.3 times greater than that registered for Asian countries (1051–1088 m³ t⁻¹; Arunrat et al., 2020). Therefore, to ensure the sustainability of rice production in water stressed regions, it is urgently necessary to implement alternatives to its

* Corresponding author.

E-mail address: pineiro@unex.es (A. López-Piñero).

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115768>

Received 20 September 2021; Received in revised form 4 February 2022; Accepted 7 February 2022

Available online 14 February 2022

0016-7061/© 2022 The Author(s).

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

traditional cultivation practices so as to adapt it to climate change by improving its water use efficiency.

The production of rice under sprinkler irrigation, with or without conventional tillage, has been recognized as an efficient management practice to save water and agricultural inputs, and can be considered as an interesting alternative for Mediterranean environments (Facchi et al., 2013; Sánchez-Llerena et al., 2016; Mukherjee et al., 2017), with a positive impact on the livelihoods of rice farmers who frequently lack viable alternatives to this crop. However, previous studies have found great variability and lower yields under sprinkler irrigation irrespective of the tillage system applied (Sánchez-Llerena et al., 2016; Girsang et al., 2019). Thus, although Sánchez-Llerena et al. (2016) reported that rice production under non-flooding irrigation in south-western Spain led to water savings greater than 70%, this also led to up to 1.9 times reductions in yields compared with those under flooding irrigation. These yield losses due to water-deficit stress were not observed under sprinkler irrigation in rice soils with total organic carbon (TOC) values greater than 15.0 g kg⁻¹, values which are unusual for Mediterranean agricultural soils (Muñoz et al., 2007; López-Garrido et al., 2012). For this reason, the use of organic amendments could enhance rice productivity, ensuring therefore its sustainability under non-flooding production systems which have also the greatest water use efficiency, particularly in regions whose soils are poor in organic matter.

Biochar is frequently being used as an organic amendment due to its potential for carbon sequestration (Li et al., 2021). Its application may also have beneficial effects on the soils' physicochemical and biological properties (Paz-Ferreiro et al., 2012; Méndez et al., 2013; Oleszczuk et al., 2014), water retention capacity (Glaž et al., 2016), and retention and availability of nutrients, which in some cases entails an increase in productivity (Marris, 2006; Albuquerque et al., 2013; Ding et al., 2016), including in rice cultivation (Thammasom et al., 2016). Unlike other types of organic amendment, biochar is highly stable against microbial decomposition, so its beneficial effect on the soils where it is added could potentially be prolonged for far greater periods of time than other soil organic amendments. However, for practical and viable use as organic amendment, the biochar should be easy to get hold of, reasonably priced, and be capable of being produced in large quantities. In this sense, extensive areas in the south-western of Mediterranean countries such as Spain and Portugal have an important socio-economic agroforestry system (the dehesa), where grassland is mainly combined with holm oak (*Quercus ilex* L.). However, the value of holm oak pruning residues has been declining lately (Teutscherova et al., 2018), so their conversion to commercial biochar and its use as organic amendment may help to optimize use of the system's resources by appropriate recycling. Moreover, although a great variety of raw materials have been used for biochar production, that obtained from holm oak pruning (BH) is characterized by its high TOC content and its greater capacity to adsorb water and possible pollutants relative to those obtained from other raw materials (Takaya et al., 2016). In the particular case of contaminated rice paddy soils and waters, studies have suggested that the use of biochar as organic amendments could be considered a useful remediation strategy (Qiao et al., 2018; Liu et al., 2020). In addition, rice production is very much constrained by weed infestation not only under sprinkler irrigation but also under flooding cropping conditions when weeds are not suitably controlled (Singh et al., 2018). Therefore, the use of pesticides is widely required for greater rice yields. In this sense, one of the most extensively used herbicides in rice cropping is -[(2-chlorophenyl)methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone (clomazone). This herbicide shows high effectiveness for pre- and post-emergent control of grasses and broadleaf weeds. However, because of its great water solubility (1102 mg L⁻¹), this compound has frequently been detected polluting surface and ground waters in rice-growing areas, at concentrations greater than 3.5 µg L⁻¹ (Marchesan et al., 2007; Mattice et al., 2010). Furthermore, due to its long soil persistence (28–135 days), clomazone has a great potential to negatively impact both non-target living organisms such as invertebrates (Stenert et al., 2018) and

nitrogen-fixing bacteria (Du et al., 2018) and cultivated plants after potential crop rotation (Andres et al., 2013), especially when it is successively applied year after year.

It is widely recognized that the use of biochar as organic amendment could not only improve the soil's properties but also enhance the sorption of pesticides and hence influence the bioavailability and environmental fate of these compounds (Cabrera et al., 2011; Khorram et al., 2016a), although different trends have been reported mainly caused by the properties of the soils, biochars, and pesticides (Siedt et al., 2021). For instance, while the sorption of carbaryl in a soil amended with biochar obtained from pig manure was increased by a factor of 2.1, that of atrazine was only by a factor of 1.4 (Khorram et al., 2016a). Cabrera et al. (2014) found that while in a soil amended with biochar from wood chip pellets aminocyclopyrachlor sorption increased on average by a factor of 25 compared to the unamended soil, in the same soil amended with biochar from macadamia nut shells it decreased by a factor of 1.8. Yu et al. (2011) found that acetamiprid sorption increased in different soils under red gum wood biochar amendment, although the degree of enhancement was greater in soils with the lowest values of pH and organic matter. Tatarková et al. (2013) observed that MCPA leaching was 35% lower in a wheat straw biochar amended soil. However, Cabrera et al. (2011) reported that the amount of this compound leached was 15% greater in a soil amended with macadamia nut shell biochar than in the unamended soil. Furthermore, after biochar incorporation into soil, aging has been shown to change its physicochemical properties, which could modify its capacity to sorb pesticides, thus influencing their environmental fate (e.g., Trigo et al., 2016; Gámiz et al., 2019). Further research studies are therefore required in which the effects of aging the char should also be considered, preferably under natural field conditions (Bakshi et al., 2016).

Despite biochars frequently being used in farmlands as soil organic amendments (Siedt et al., 2021), including rice agroecosystems (e.g. Farhangi-Abritz et al., 2021), and clomazone being regarded as a potential pollutant for water resources, only very few works have focused on how biochar amendment affects its behaviour, all of them in laboratory experiments in which aging effects were not measured. Furthermore, we found no work analysing how biochar amendment impacts clomazone's fate when it is applied to soils subjected to different irrigation and tillage management regimes. Therefore, the aim of the present study was to evaluate how amendment with fresh BH influences the sorption-desorption, leaching and persistence of clomazone in rice cropping soils after transition from traditional flooding to an alternative strategy based on sprinkler irrigation with and without tillage practices. Because the physicochemical properties of BH may be altered by aging and weathering processes, field-aged effects under different tillage and irrigation regimes were also evaluated in the second year after its application.

2. Material and methods

2.1. Herbicide

The clomazone (99.8% purity) herbicide was supplied by Dr Ehrenstorfer, GmbH (Germany). Its concentrations were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) as detailed in Text S1 of [supporting information](#) (SI).

2.2. Biochar

The commercial biochar (BH) used in the field experiment was produced from slow pyrolysis (550 °C) for 48 h of holm oak prunings by Carylevere Co., Ltd (Zahinos, Spain). Before analysis and incorporation to soil, the BH was ground to pass through a sieve of 2 mm. Total C (TC), H (TH), and N (TN) contents were determined by combustion (950 °C) using a CHNS628 analyser (LECO, United States). The ash content was measured by BH combustion in a muffle furnace at 750 °C for 6 h.

Oxygen content was calculated through mass difference based on total C, H, and N determinations. The water-soluble organic carbon (WSOC) content was extracted with 0.01 M CaCl₂ de-ionized water at a 20:1 (CaCl₂ to BH) ratio and determined by analysis with a TOC-V analyser (Shimadzu, Japan). The BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area (SSA) was measured by N₂ adsorption at 77 K using a Quadrasorb Evo analyser (Quantachrome Instruments, United States). The BH porosity and pore size distribution (from 1 × 10⁵ to 1 nm) were determined using a Poremaster 33GT mercury intrusion porosimeter (Quantachrome Instruments, United States). The surface functional groups of biochar samples were analysed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Nicolet IS10, Thermo Scientific). Electrical conductivity and pH were measured in a 1:5 (w/v) biochar/water suspension using a conductivity meter and a pH-meter, respectively. Heavy metals (Cr, Ni, As, Cd, Hg, and Pb) and polycyclic aromatic hydrocarbons (the 16 priority PAHs monitored by the US-EPA) were extracted according to the European Biochar Certificate (EBC, 2021). After extraction, heavy metal contents were assayed using inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS, Agilent 7900), and PAHs were assayed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). For analysis of aged BH, in the second year after harvest, soil samples (0–20 cm) were collected from the treatments FTBH, STBH, and SNTBH, and the BH particles were then separated. These BH samples were suspended in distilled water (1:10 w/v) followed by shaking to remove soil particles. The BH was rinsed four times with distilled water prior to analysis. Its main properties fresh (before incorporation to soil) and aged (18 months of aging under natural field conditions with different management systems) are listed in Table 1 and briefly discussed in text S2 of SI. The BH characteristics complied with the standards of the European Biochar Certificate (Version 9.5E of 1st August 2021 of EBC) (Table S1).

2.3. Experimental design, soil sampling, and analysis

The field experiment covering two years (2018 and 2019) was conducted in a paddy field at Gévora village, Badajoz province, south-western Spain (38°55'N; 6°57'W), under a semi-arid Mediterranean climate with mean annual temperature and rainfall of 15.7 °C and 439 mm, respectively, during the experiment. This experimental area had been under conventional rice (*O. sativa* L.) cropping (tillage and flooding) for 14 years, but a part of the field had already been under sprinkler irrigation in the 3 years preceding the experiment. The soil is loam textured, with a particle size distribution (0–20 cm) of 20.8% clay, 28.9% silt, and 50.3% sand. The experiment involved six treatments in triplicate, with a total of 18 plots (18 m in length × 10 m in width). The treatments were: traditional flooding irrigation and tillage without (FT) or with (FTBH) first-year BH addition, sprinkler irrigation and tillage without (ST) or with (STBH) first-year BH addition, sprinkler irrigation

Table 1 Selected properties of the fresh and aged biochar.

	Fresh	Aged-SNTBH	Aged-STBH	Aged-FTBH
TC (%)	77.1c	74.1a	74.0a	75.2b
TH (%)	3.61c	3.22b	3.22b	3.18a
TN (%)	0.470a	0.690c	0.690c	0.520b
TO* (%)	18.8a	22.0c	22.1c	21.1b
Ash (%)	9.94a	10.9a	13.8b	15.7c
H/C (molar ratio)	0.562c	0.521b	0.522b	0.507a
O/C (molar ratio)	0.183a	0.223c	0.224c	0.210b
pH	9.08d	6.78c	6.21a	6.38b
EC (dS m ⁻¹)	3.54d	0.603c	0.373a	0.457b
WSOC (mg kg ⁻¹)	368c	273b	261ab	258a
SSA (m ² g ⁻¹)	17.4a	20.0b	52.7c	67.1d

The data for total carbon (TC), total hydrogen (TH), total nitrogen (TN), total oxygen (TO), electrical conductivity (EC), and water-soluble organic carbon (WSOC) are mean values. *TO calculated assuming < 1% of S without ash content. Values with the same letter within a row are not significantly different at the p < 0.05 level of probability.

and no-tillage without (SNT) or with (SNTBH) first-year BH addition. The BH addition dosage in the FTBH, STBH, and SNTBH treatments was 28 Mg ha⁻¹. BH was spread on the soil surface only once (April 2018) and incorporated to a depth of 15 to 20 cm approximately, using a rotary hoe. After harvest (October) in 2018 and 2019 (170 d and 542 d after the biochar application), four subsamples of soil were taken from each of the plots to a 0–20 cm depth for sorption–desorption, leaching, and dissipation determinations. These were carried out under laboratory conditions with soils from the field experiment. The measurements done in the first and second years after BH application were taken to constitute the “fresh” and “aged” effects, respectively. Weed management was by pesticide application in all treatments, with glyphosate (1.5 L ha⁻¹) in pre-seeding and imazamox (1.75 L ha⁻¹) in post-emergence. In both years, in order to get maximum grain yield, 9–18-27 composite fertilizer (550 kg ha⁻¹) was applied (April) as basal in all treatments, and N (urea) was applied in two splits of 200 kg ha⁻¹ at tillering (July) and 150 kg ha⁻¹ at the panicle initiation stage (August). Measurements were also made of the soil TC, TN, and WSOC contents, pH, and EC. The TC, TN, and WSOC contents were determined as in the BH samples. The pH was also determined as in the BH samples but in a 1:1 (w/v) soil/ water mixture. EC was measured in a saturation extract (US Salinity Laboratory Staff, 1954). Selected properties of the unamended and BH-amended soils for fresh and aged years are listed in Table 2.

2.4. Adsorption-desorption experiments

The clomazone adsorption isotherms in unamended and BH-amended soils were determined using the batch equilibration technique as previously has been described in López-Piñero et al. (2011). Briefly, soil samples (5 g) were treated by mechanical shaking for 24 h (20 ± 1 °C) with 10 mL of solutions of clomazone in 0.01 M CaCl₂ at initial concentrations (C_i) of 5, 10, 20, 40, and 50 μM. Equilibrium concentrations in the supernatants were determined by HPLC, and the adsorption-desorption data were fitted to the linear form of the Freundlich equation. Detailed information is given in Text S3 of SI.

2.5. Herbicide dissipation studies

To determine the clomazone dissipation, studies in unamended and

Table 2 Selected soil properties.

	TC (g kg ⁻¹)	WSOC (mg kg ⁻¹)	EC (dS m ⁻¹)	pH	TN (g kg ⁻¹)
2018					
SNT	9.30aA	101bcA	1.45aA	6.73 dB	1.16abA
SNTBH	15.8cA	107cA	1.99cA	7.10eB	1.16abA
ST	10.0bA	94.6bcA	1.87bcA	6.27bA	1.10abA
STBH	17.5dA	81.7abA	1.72bA	7.09eA	1.02aA
FT	10.2bA	63.3aA	1.93bcA	5.53aA	1.23abA
FTBH	22.2eA	69.5aA	2.70dA	6.40cA	1.32bB
2019					
SNT	9.70aA	105bA	5.98 dB	6.46cA	1.36aB
SNTBH	17.0dA	126cA	3.44cB	7.03dA	1.28aB
ST	10.7cA	83.5aA	2.12aB	6.29bA	1.32aA
STBH	17.9eA	83.0aA	1.88aB	7.15 dB	1.35aA
FT	10.1bA	74.0aB	2.74bB	5.65aB	1.35aA
FTBH	20.4fA	73.5aA	2.77bA	6.50cB	1.22aA
Y	*	*	***	*	**
M	***	***	***	***	NS
Y × M	***	NS	***	***	NS

The data for total carbon (TC), water-soluble organic carbon (WSOC), electrical conductivity (EC), pH, and total nitrogen (TN) are mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; significant at *p < 0.05, **p < 0.01, and ***p < 0.001, respectively; NS, not significant. Different letters indicate significant differences (p < 0.05) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

BH-amended soils were performed under both non-flooded (80% field capacity) and flooded incubation conditions (soil-to-water ratio 1:1.25, w/v). Clomazone dissolved in distilled water was applied to produce an initial soil concentration of $3.3 \mu\text{g g}^{-1}$ which is equivalent to the recommended field dosage (1 kg ha^{-1}). Three replicate tubes were removed (at 2 h and at 2 and 5 days after herbicide application, and then at 7-day intervals for 49 days) from each treatment to measure the herbicide concentrations. For the assay, the soils (5 g) were extracted with methanol (10 mL) by shaking mechanically on an end-over-end shaker

at $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h followed by centrifugation, and the residues of the herbicide in the extracts were determined by HPLC. Recoveries were greater than 95% of the herbicide applied to the soil. Clomazone residues from water samples were also determined by HPLC. Dissipation data were fitted to a first-order kinetics equation, followed by the respective half-life ($t_{1/2}$) calculation. Measurements were also made of the dehydrogenase activity (DHA) under both incubation conditions using INT as substrate (García et al. (1993)). Further information about dissipation studies and DHA determination can be found in SI (Text S4).

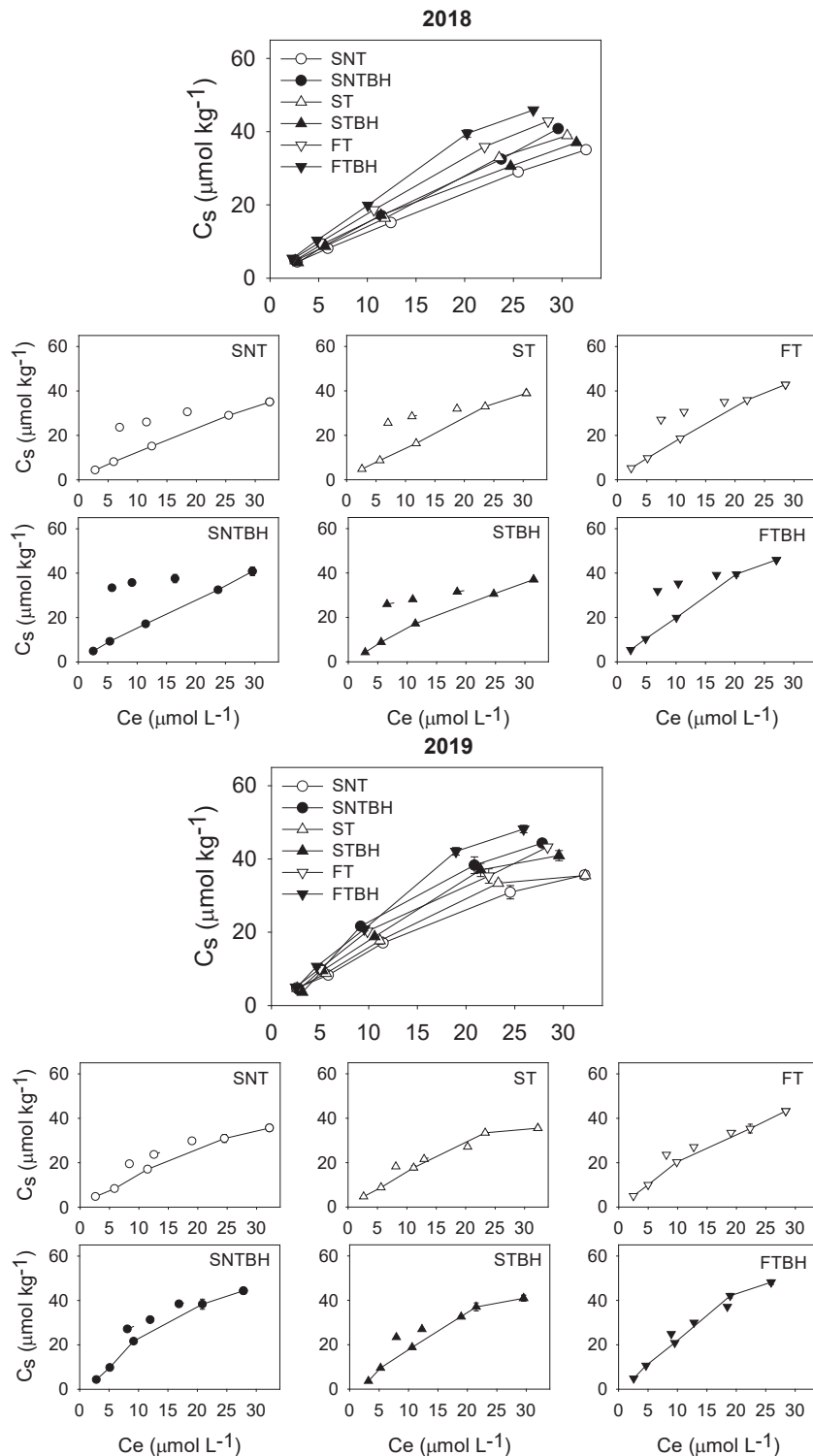


Fig. 1. Clomazone sorption and desorption isotherms. Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in all cases. C_e : equilibrium clomazone concentration; C_s : amount of clomazone sorbed. Treatments are: sprinkler irrigation and no-tillage without (SNT) or with biochar application (SNTBH); sprinkler irrigation and conventional tillage without (ST) or with biochar application (STBH); traditional flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FTBH).

2.6. Leaching studies

To measure clomazone leaching, unamended and BH-amended soils were packed in PVC columns of 5 cm (inner diameter) × 30 cm (length) in triplicate. The columns were oversaturated with 0.01 M CaCl₂, and then allowed to drain for 24 h. A solution of clomazone in methanol was then added at a rate of 1 kg ha⁻¹. The columns were eluted daily with 50 mL of 0.01 M CaCl₂ and the collected leachates analysed by HPLC. When the monitoring period had concluded, each column was sectioned into four (5 cm depth) to determine the amount of clomazone residue. The herbicide was extracted as was described above in the dissipation studies. Detailed information about the leaching studies is given in SI (Text S5).

2.7. Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the SPSS (version 22) software. After having verified the normality distribution and homoscedasticity of the data, selected soil properties and sorption-desorption, dissipation and leaching parameters were subjected to a two-way ANOVA with repeated measures on the factor “year”. A one-way ANOVA was used to analyse biochar properties. All pairwise multiple comparisons were performed using the Duncan test. The Pearson correlation coefficient (r) was used to study possible correlations between different parameters. Differences at p greater than 0.05 were regarded as statistically not significant

3. Results and discussion

3.1. Sorption-desorption studies

Fig. 1 illustrates sorption-desorption isotherms of clomazone for fresh and aged years. For all treatments in both years the sorption isotherms were appropriately fitted by the Freundlich model (R² greater than 0.960; Table 3). For the unamended soils, the clomazone sorption was concentration-dependent (n_f values < 1). The values of K_d were significantly affected by the treatments, with differences between the fresh and aged years as indicated by the significant (p < 0.05) treatment × year interaction (Table 3). The clomazone K_d values ranged from 1.16

to 1.66 (Table 3) which were slightly greater than those obtained by Xu et al. (2008) and Gámiz et al. (2017) who, in soils from China and Spain, reported K_d values of 1.11 and 1.14, respectively, also in original soils with very low (5.8 g kg⁻¹) and low (13 g kg⁻¹) TOC contents, respectively. However, our K_d values were in a narrower range than those reported by Gunasekara et al. (2009) who found K_d values of 2.3–11 for soils from the USA with TOC contents of 21–45 g kg⁻¹ and pH values of 4.7–6.4. Also, clomazone was adsorbed to a much lesser extent in our soils than in Brazilian soils studied by Pereira et al. (2018) who reported K_f values of 1.48–22.11 for soils with TOC contents of 12.1–117 g kg⁻¹ and pH values of 5.1–6.5, indicating a greater potential risk of water pollution by this non-ionic herbicide after its application in our typical Mediterranean soils characterized by very low TOC content than that to be expected in other types of soils. After five years of transition from flooding to sprinkler irrigation, the K_d values in FT were 1.3 and 1.2 times greater than in SNT and ST, respectively (Table 3). These results agree with those of our previous study (Fernández et al., 2020) in which, despite the fact that one year after transition to sprinkler irrigation the clomazone K_d values were 1.2 times lower in ST than in FT and SNT, after three years these values were 1.4 and 1.2 times greater in FT than in SNT and ST, respectively, corroborating the influence not only of different tillage and water management regimes on clomazone’s sorption behaviour, but also of the implementation’s timing. The observed decrease in clomazone sorption may be attributable to the increase in soil pH as a consequence of the transition to sprinkler irrigation, especially under no-tillage management (Tables 2 and 3). Thus, while the lowest K_d value was obtained in the soil with the highest pH (SNT), the greatest K_d value was in the soil with the lowest pH (FT). Furthermore, in a correlation analysis in which only unamended soils were included, K_d was correlated significantly and negatively with pH (r = -0.895, p < 0.01). This trend agrees with Liu et al. (2010) who, also for a non-ionic herbicide (diuron), found a decrease in sorption values with increasing pH. According to Chagas et al. (2019) and Chagas et al. (2020), these results seem to indicate that, at pH values observed in FT management (<5.7), the compound would be capable of accepting protons, thereby increasing its sorption on negatively charged soil surfaces.

The addition of BH to soil influenced the sorption parameters (Table 3). While for the fresh year there were no differences (p greater than 0.05) between the n_f values of unamended and BH-amended soils, for the aged year these values increased significantly from 0.827, 0.846, and 0.877 in SNT, ST, and FT, respectively, to 1.01, 1.06, and 0.999 in the corresponding amended soils (Table 3), indicating that changes in the intensity of clomazone sorption were greater in the aged than in the fresh year. Furthermore, the greater than unity slope of the isotherm (SNTBH, and STBH and FTBH) indicates a lack of any dependence of sorption on initial solution concentration. For all treatments, the BH field application significantly (p < 0.05) and positively influenced clomazone sorption with K_d values in the BH-amended soils ranging from 1.42 to 2.08 (i.e., increases by factors of 1.1 to 1.5 compared to unamended soils). Gámiz et al. (2017) reported a slightly greater (by factors of 1.4 and 1.7) increase in clomazone sorption in a Mediterranean agricultural soil amended with two hardwood biochars prepared at a similar temperature (500 °C) to that used in the present work, although in a laboratory study where the biochar addition dosages were approximately twice as large and in which only fresh effects were measured. The greater sorption capacity observed in biochar amended soils has been extensively ascribed to its great SSA (Table 1), which can provide additional sorption sites (e.g., Gámiz et al., 2017; Khorram et al., 2018; Khalid et al., 2020). Likewise, it might be also explained by the high carbon content in the soil as result of BH addition (Spokas et al., 2009; Si et al., 2011). Indeed, K_d values had a positive and significant correlation with TC (r = 0.691**), corroborating its key role in the sorption of clomazone (e.g., Fernández et al., 2020).

As would be expected according to the greater SSA of the BH in the aged than in the fresh year (Table 1), with aging this amendment better improved the soils’ capacity to sorb clomazone, indicating that the

Table 3
Clomazone sorption-desorption parameters.

	n _f	R ² sorption	K _d	% D [†]	R ² desorption
2018					
SNT	0.852aA	0.999	1.16aA	32.7bcA	0.973
SNTBH	0.858aA	0.998	1.42bcA	17.8aA	0.978
ST	0.871aA	0.997	1.35bA	34.4bcA	0.999
STBH	0.892aA	0.993	1.50cdA	20.0aA	0.992
FT	0.854aA	0.999	1.60dA	36.8cA	1.00
FTBH	0.886aA	0.997	1.84eA	30.4bA	0.998
2019					
SNT	0.827aA	0.991	1.26aA	45.4bcB	0.997
SNTBH	1.01bB	0.963	1.84bcB	38.9aB	0.946
ST	0.846aA	0.983	1.33aA	48.6cB	0.988
STBH	1.06bB	0.960	1.61bA	42.8abB	0.976
FT	0.877aA	0.988	1.66bA	45.4bcB	0.967
FTBH	0.999bB	0.990	2.08cA	48.3cB	0.997
Y	***		***	***	
M	**		***	***	
Y × M	***		*	***	

The data for n_f, K_d, and desorption (D) are mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; significant at *p < 0.05, **p < 0.01, and ***p < 0.001, respectively; NS, not significant. Different letters indicate significant differences (p < 0.05) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters). R² is the coefficient of determination.

[†] The percentage of D was calculated after three cycles of desorption.

impact of BH amendment on the herbicide's sorption was not only treatment but also timing dependent. Thus, while for the fresh year the application of BH led to more clomazone sorption in SNTBH, STBH, and FTBH than in the corresponding unamended soils by factors of 1.2, 1.1, and 1.1, for the aged year these increases were by factors of 1.5, 1.2, and 1.2, respectively (Table 3). The SSA of BH increased with aging in the soils from $17.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the fresh BH to 20.0, 52.7, and $67.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for aged BH under SNTBH, STBH, and FTBH treatments, respectively (Table 1). However, the greater observed increase in the K_d values under no-tillage (SNTBH) than under tillage management system (STBH and FTBH) in the aged year are not attributable to differences in SSA values of the BH, since the lowest values corresponded to SNTBH while the greatest to STBH and FTBH (Table 1). These results may be explained by the greater salts content observed in the SNTBH than in STBH and FTBH, as was indicated by the values of EC which in SNTBH was 1.8 and 1.2 times greater than in STBH and FTBH, respectively (Table 2). This agrees with Redman and Tjeerdema (2018) who, also in rice soils but from California, observed sorption enhancement of chlorantraniliprole as a result of a reduction in its solubility as salinity increased (salting-out effect). Furthermore, besides the significantly greater WSOC observed in SNTBH than in STBH and FTBH (Table 2) which could provide additional sites for clomazone sorption, its greater salts concentration could have altered the configuration of water soluble soil organic matter, leading also to enhancement sorption of this pesticide (Li et al., 2006).

In a previous study, Fernández et al. (2020) reported in the same rice soils a slightly greater increase in clomazone sorption (1.4- to 1.7-fold increase) in unamended soils when olive mill waste compost (W) was used as organic amendment than the increases obtained in the present study using BH amendment (1.1 to 1.5-fold), although with an addition dosage 2.5 times greater in the case of W than in the BH-amended soils. This indicates a greater affinity of the herbicide for BH than for W. In agreement with Cabrera et al. (2011), the greater WSOC content in the W that in the BH amendment could have contributed to a potentially greater sorption of clomazone in the BH-amended soils.

As one observes in Table 3, for soils without BH amendment the desorption values (D) were not significantly affected by the different treatments. With the exception of flooding treatment in the aged year, the BH field application influenced negatively and significantly ($p < 0.05$) the D values in the fresh and aged years, for which the lowest and greatest D values corresponded to the SNTBH and FTBH treatments, respectively in both years (Table 3), suggesting a lower reversibility of clomazone in BH-amended soils under non-flooding irrigation, especially with no-tillage management. Several researchers have also demonstrated lower reversibility of pesticides after biochar addition to soil, including clomazone (Gámiz et al., 2017) and other non-ionic compounds such as diuron (Yu et al., 2006), results which were mainly attributed to partitioning into condensed structures or entrapment in micropores (e.g., Khorram et al., 2016a). Similar to the case of sorption, our findings indicate temporal variability of BH desorption capacities with field-aging. Thus, while for the fresh year BH application led to lower values of D in SNTBH, STBH, and FTBH than in the corresponding unamended soils by factors of 1.8, 1.7, and 1.2, for the aged year these decreases were by factors of 1.2, 1.1, and 1.1, respectively (Table 3). According to Khorram et al. (2018), the increase in sorption reversibility detected with the aging effect may be attributable to the significantly greater micro-pore volume/total pore volume ratios observed in the aged than in the fresh BH, with values for this ratio of 0.743 in the fresh BH and 0.767, 0.790, and 0.861 for aged BH in the SNTBH, STBH, and FTBH treatments, respectively (Table S2). These findings suggest that, although BH addition may increase clomazone sorption and thereby reduce the risk of water contamination by this compound in rice-growing areas, it also could impede its subsequent release for the optimal efficacy of the herbicide, particularly if BH were applied to rice cropping soils under sprinkler irrigation without prior aging of the biochar (Table 3).

3.2. Dissipation studies

The clomazone dissipation curves and DHA are shown in Fig. 2. The data fit first-order kinetics for both years and both experimental conditions (R^2 greater than 0.850; Table 4). For both years, the values of DHA determined considering the total incubation period (DHAT) were up to 2.9 (fresh year) and 4.4 (aged year) times less under non-flooded incubation conditions (Table 5). This is consistent with Fernández et al. (2020) and Gómez et al. (2020) who also reported lower DHAT values under non-flooded than flooded incubation conditions, but using W instead of BH as the organic amendment in rice soils after clomazone and MCPA application, respectively.

The clomazone persistence was significantly influenced by the treatments, with differences between the fresh and aged years as indicated by the significant ($p < 0.001$) treatment \times year interaction (Table 4). For unamended soils, the dissipation rates of clomazone were greater under flooded than non-flooded incubation conditions, with half-lives ($t_{1/2}$) ranging from 12.9 to 25.7 d and 37.0 to 53.2 d for flooded and non-flooded incubation conditions, respectively (Table 4). This is consistent with Tomco et al. (2010) who attributed a faster dissipation under flooded conditions to the lower values of soil redox potential, which could lead to a rapid biotransformation to the open-ring form due to hydroxylation in different positions of the aromatic ring (Cao et al., 2013). Under non-flooded conditions, similar persistence was found by Fernández et al. (2020) who reported $t_{1/2}$ values of 33 to 62 d, but slightly greater than that of 29 d reported by Gámiz et al. (2017), although in a non-rice soil with lower sorption than that of the present study. Under flooded conditions, our $t_{1/2}$ values were slightly greater than those reported by Fernández et al. (2020) of 3 to 20 d, but greater than the value (8 d) reported by Tomco et al. (2010) also in a rice soil, although with a TC much lower (4.1 g kg^{-1}) than in the present work. Under flooded conditions, FT showed faster dissipation rates with $t_{1/2}$ values in this treatment 1.5 and 2.0 and 1.4 and 1.3 times lower than in SNT and ST for the first and second years, respectively (Table 4). In agreement with the DHAT values, the expected increase in clomazone persistence was attributable to the observed decrease in microbial activity when soils under sprinkler irrigation for more than 4 years were subjected to flooded incubation conditions. Indeed, the DHAT values in FT were 1.4 and 2.3 and 1.4 and 1.3 times greater in FT than in SNT and ST for the first and second years, respectively (Table 4). Under non-flooded conditions, significant ($p < 0.05$) differences between unamended treatments were only found in the first year of the study. As occurred under flooded incubation conditions, the lowest persistence value was obtained in the treatment with the greatest DHAT, but in this case it corresponded to the SNT treatment (Table 4). Besides corroborating that clomazone was preferably degraded by biological processes, these results also indicate a better adaptation of soil microbial communities to aerobic or anaerobic conditions after years under sprinkler or flooding irrigation, respectively.

As was to be expected according to the DHAT values, faster dissipation of clomazone was also observed for BH-amended soils under flooded than non-flooded incubation conditions for both fresh and aged years, especially in FTBH in which the $t_{1/2}$ values were 3.5 (fresh year) and 3.1 (aged year) times lower under anoxic conditions (Table 4). Despite an increase in sorption capacity being detected in all BH-amended relative to unamended treatments, for both fresh and aged years significant persistence differences between unamended and BH-amended soils were only found in the treatments under sprinkler irrigation (Table 4). This suggests that the increase in sorption was not enough to alter clomazone dissipation in treatments under flooding irrigation, which is in agreement with the better adaptation of anaerobic microorganisms to degrade clomazone, including in soils receiving BH. Although the determinations in the fresh year showed that clomazone dissipation rates decreased significantly ($p < 0.05$) after BH application in SNT and ST treatments under both experimental incubation conditions, this was more evident under flooded incubation conditions in

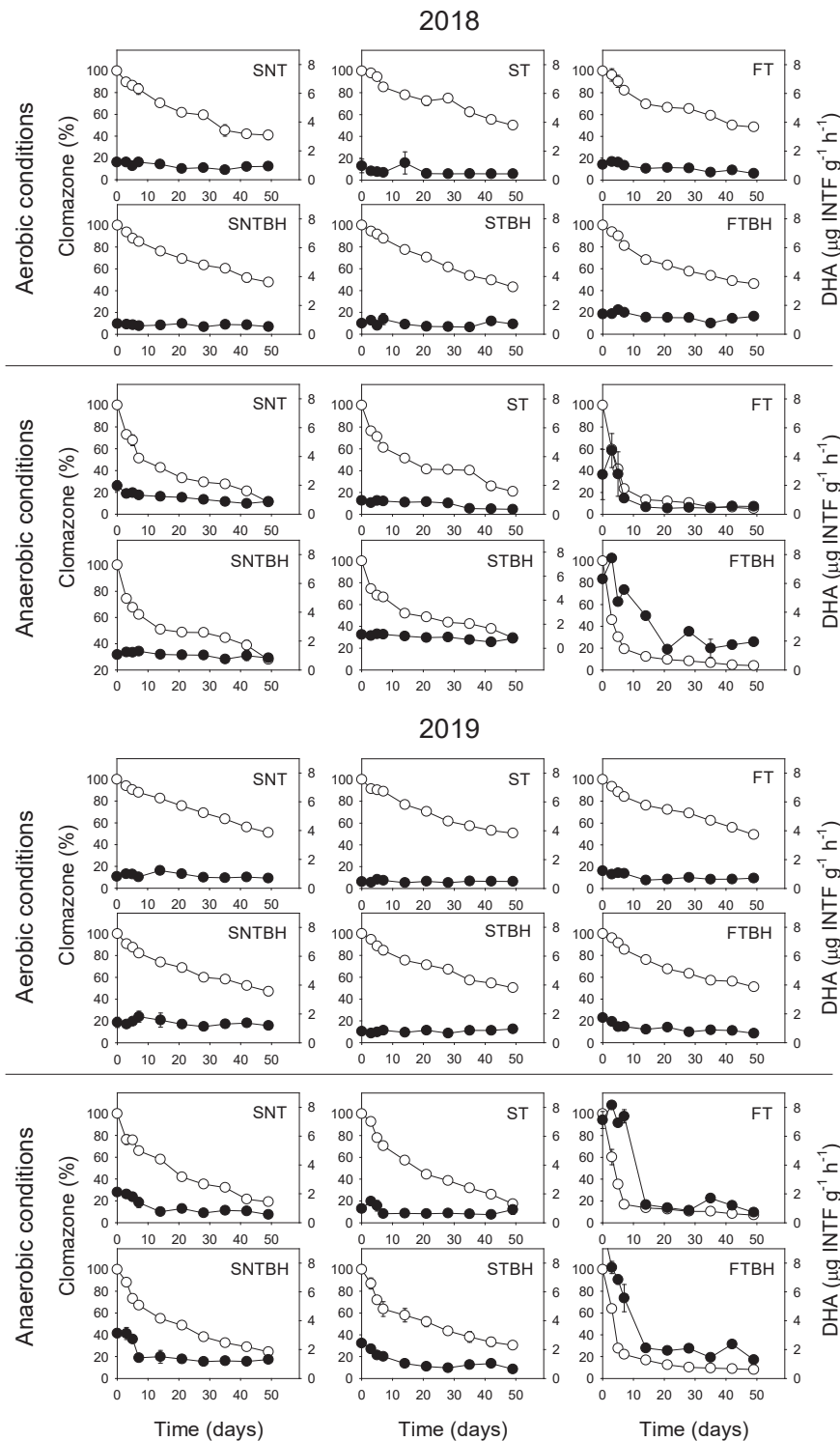


Fig. 2. Clomazone dissipation (○) and dehydrogenase activity (●). Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in most cases. Treatments are: no-tillage and sprinkler irrigation without (SNT) or with biochar application (SNTW); conventional tillage and sprinkler irrigation without (ST) or with biochar application (STW); continuous flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FTW).

which lower $t_{1/2}$ values were found, especially in the SNT treatment. Thus, while under flooded incubation conditions, $t_{1/2}$ values increased by factors of 1.9 and 1.4 in SNTBH and STBH compared to SNT and ST, these increases were by a factor of 1.3 when the experiment was conducted under non-flooded conditions. This contrasts with Manna and Singh (2019) who reported increased persistence of pyrazosulfuron-ethyl in rice biochar-amended soils, but with an effect more

pronounced under non-flooded experimental conditions, although in an alkaline soil (pH = 8.1) and with a much lower TC (4.6 g kg⁻¹) than in this work. The observed increase in clomazone persistence may be attributable to the increase in K_d values after BH addition (Tables 3 and 4), which may result in lower compound availability for biodegradation (Khorram et al., 2016a), especially under no-tillage management. Indeed, compared to SNT and ST respectively, while for SNTBH the

Table 4
Dehydrogenase activity and clomazone dissipation parameters.

	t _{1/2} 1:1.25 (days)	R ² 1:1.25	t _{1/2} 80% (days)	R ² 80%	DHA _{T1-1.25} (µg INTF g ⁻¹ h ⁻¹)	DHA _{T80%} (µg INTF g ⁻¹ h ⁻¹)
2018						
SNT	19.1bA	0.936	37.0aA	0.970	12.1 bcA	9.75 dB
SNTBH	35.9 dB	0.877	48.4cdA	0.983	10.5 abA	6.44aA
ST	25.7cB	0.932	40.8abA	0.955	7.20 aA	6.01aB
STBH	34.8dA	0.909	51.5dA	0.993	9.43 abA	7.20bA
FT	12.9aA	0.850	48.1cdA	0.950	14.0 cA	8.73cA
FTBH	12.5aA	0.851	44.0bcA	0.948	37.4 dA	12.6eB
2019						
SNT	21.7bB	0.980	52.9aB	0.989	11.9bB	8.67cA
SNTBH	25.2cA	0.974	48.5aA	0.976	18.1cB	13.9eB
ST	20.9bA	0.979	48.9aA	0.979	8.31aB	4.85aA
STBH	30.8dA	0.946	51.4aB	0.971	12.8bB	7.89bA
FT	15.9aB	0.788	53.2aB	0.973	36.4 dB	8.29bcA
FTBH	16.0aB	0.777	50.5aB	0.968	42.1eB	10.5dA
Y	**		***		***	***
M	***		*		***	***
Y × M	***		***		***	***

Half-lives: t_{1/2} 1:1.25 in soils with 1:1.25 (w/v) (soil/water) moisture content; t_{1/2} 80% in soils at 80% field water capacity. DHAT, total dehydrogenase activity considering all the incubation times in soils conditioned to 1:1.25 (w/v) (soil/water) moisture content and 80% field capacity. The data are presented as mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; significant at *p < 0.05, **p < 0.01, and *** p < 0.001, respectively; NS, not significant. Different letters indicate significant differences (p < 0.05) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters). R² is the coefficient of determination.

Table 5
Clomazone leaching parameters.

	Initial Pore volume [†]	Max. Concentration leached (µM)	Total leached (%)	Total extracted (%)	Not Recovered (%)
2018					
SNT	1.89cB	1.40bA	44.4cA	25.9aA	29.7abA
SNTBH	2.14 dB	0.748abA	36.6bB	46.7bB	16.7aA
ST	1.98cB	2.44cB	55.6 dB	25.3aA	19.1abA
STBH	1.20bB	0.810abA	31.8bA	48.3bA	19.9abA
FT	0.717aA	0.969abA	37.26bB	30.15aA	32.6bA
FTBH	3.04eB	0.478aA	12.3aA	23.2aA	64.5cB
2019					
SNT	1.70cA	1.39bA	46.9cA	25.1aA	28.0aA
SNTBH	1.69cA	0.818aA	29.0bA	37.6abA	33.4aA
ST	1.03bA	1.49bA	48.3cA	26.3aA	25.4aA
STBH	0.693aA	0.871aA	33.5bA	46.6bA	19.9aA
FT	0.996bB	0.633aA	31.9bA	33.4abA	34.7aA
FTBH	0.692aA	0.585aA	23.4aA	45.7bB	30.9aA
Y	***	*	*	*	*
M	***	***	***	*	**
Y × M	***	*	*	*	**

The data are presented as mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; significant at *p < 0.05, **p < 0.01, and *** p < 0.001, respectively; NS, not significant. Different letters indicate significant differences (p < 0.05) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

[†] Pore volume for initiation of the herbicide's leaching.

sorption capacity increased by 22%, for STBH it increased by 11% (Table 3). Decreases in clomazone dissipation after addition of different fresh biochars were also reported by Gámiz et al. (2017), although in a study where its effects were tested in an agricultural soil only under non-flooded incubation conditions. Likewise, Tatarková et al. (2013), Khorram et al. (2016b), and You et al. (2020) found, after the addition of several different biochars, decreases in dissipation of MCPA, fomesafen, and thiamethoxam, respectively, although unlike our work in studies

only under non-flooded conditions and in soils not subjected to different management systems. However, increases in dissipation of pesticides have been also reported due to the stimulation of soil microorganisms by biochar amendment (e.g., Yavari et al., 2019), highlighting the importance of the specific characteristics of the biochar (e.g., elemental composition, pH, surface area) as and pesticides when their environmental fates are evaluated in amended soils (Siedt et al. 2021).

With regard to the determinations in the aged year, significant (p < 0.05) differences were only found when the experiments were conducted under flooded conditions, with t_{1/2} values increasing by factors of 1.2 and 1.5 in SNTBH and STBH over SNT and ST, respectively (Table 4). Compared with the unamended treatments, despite increases in the sorption capacity in BH-amended treatments being greater in the aged than in the fresh year (46% and 21% versus 22% and 11% for SNTBH and STBH, respectively), decreases in dissipation were lower in the aged than the fresh year, especially in SNT (Table 4). These differences may be explained by the greater reversibility of clomazone sorption in the aged than in the fresh year, as was indicated by the values of D which in SNTBH and STBH were 2.2 and 2.1 times greater in the aged than in the fresh year (Table 3), possibly increasing the amount of the compound ready to be biodegraded. This is supported by the fact that t_{1/2} was significantly and negatively correlated with D (r = -0.531**).

3.3. Leaching studies

The breakthrough curves for clomazone are shown in Fig. 3. The percentages of the herbicide leached and extracted from the soil columns at the end of the leaching experiment are presented in Table 5. The total clomazone leached was significantly affected by the treatments, with there being differences between the fresh and aged years as indicated by the significant (p < 0.05) treatment × year interaction (Table 5). For unamended soils, after five years of transition from flooding to sprinkler irrigation, the total of clomazone leached was 1.5 times less in FT than in SNT and ST. Moreover, the maximum concentration of clomazone in the leachate was lower in FT than in SNT and ST by factors of 2.1 and 2.4, respectively. This may be explicable by the greater clomazone sorption capacity observed in FT than in SNT and ST, as was indicated by the values of K_d which in FT were 1.3 times greater than in both SNT and ST (Table 3). However, these results contrast with those previously reported by Fernández et al. (2020) in which, after three years of transition from flooding to sprinkler irrigation, the amount of clomazone leached was significantly lower in SNT than in ST and FT. The above findings suggest that, while the changes in soil properties promoted by a short-term transition from flooding to non-flooding irrigation, particularly under non-tillage management, could lead to reducing the leaching of clomazone, in the medium and long terms they might lead to enhancing it, regardless of the tillage system implemented.

After BH addition, a significant (p < 0.001) decline in the total amount of clomazone leached was detected for both fresh and aged years in all BH-amended compared with unamended treatments (Table 5; Fig. 3). This may be explained by the greater sorption capability observed in the BH-amended than in the unamended soils (Tables 3 and 5). Indeed, the percentage of clomazone leached had a negative and significant correlation with K_d values (r = -0.825**). Besides the greater sorption capacity, the greater decline in the amount of clomazone leached observed in the FTBH than in the SNTBH and STBH treatments, particularly in the fresh year (36.6%, 31.8%, and 12.3% for SNTBH, STBH, and FTBH, respectively), might also be explained by its lesser persistence (Tables 4 and 5). Compared with the unamended soils, limited leaching by biochar amendment due to its greater sorption capacity has been extensively reported (Si et al., 2011; Khorram et al., 2016a; Manna and Singh, 2019). Even a complete failure to detect any clomazone leaching was reported by Gámiz et al. (2017) in a soil amended with different biochars, although in this case the amendments were applied at a dose of 2%, twice that used in the present work. The

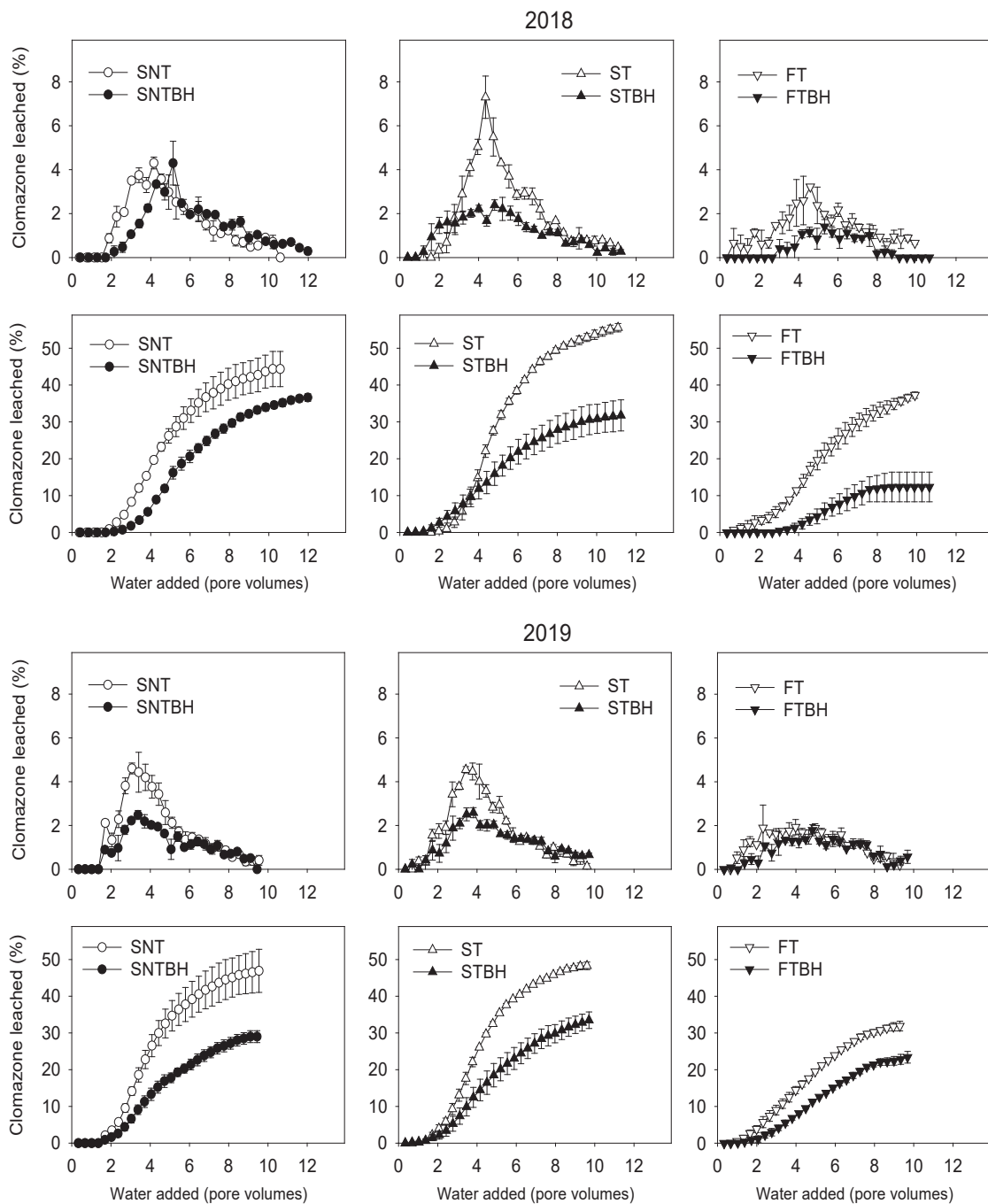


Fig. 3. Relative and cumulative breakthrough curves of clomazone. Vertical bars represent one standard error of the mean. Treatments are: no-tillage and sprinkler irrigation without (SNT) or with biochar application (SNTW); conventional tillage and sprinkler irrigation without (ST) or with biochar application (STW); continuous flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FTW).

results given in Table 5 indicate that the effect of BH on clomazone leaching was both treatment and timing dependent. Thus, the amount of the compound leached was 1.2, 1.7, and 3.1 and 1.6, 1.4, and 1.4 times lower in SNTBH, STBH, and FTBH than in the corresponding unamended SNT, ST, and FT, for the fresh and aged years, respectively. This indicates that while aging of BH in no-tillage and sprinkler-irrigation soils might improve their capacity to reduce clomazone leaching, in those under conventional tillage this capacity could be reduced, especially under flooding irrigation (Table 5). These results may be explained by the observed differences in clomazone desorption in the aged relative to the fresh year, with D values increasing from 17.8%, 20.0%, and 30.4%

to 38.9%, 42.8%, and 48.3% for SNTBH, STBH, and FTBH in the fresh and aged years, respectively (Table 3). This agrees with Khorram et al. (2017) who also found greater leaching of fomesafen in biochar amended soils as a consequence of greater desorption in the aged treatment. Despite the significant increase in D observed in SNTBH for the aged over the fresh year, a significant reduction in clomazone leaching was detected in this treatment after BH aging, which could be attributable to the significant increases observed in K_d in the aged compared with the fresh year (Tables 3 and 5). In a previous study, Fernández et al. (2020) also reported decreased clomazone leaching in W-amended rice soils subjected to different tillage and irrigation systems. However, while in

the present work after aging the capacity of BH to reduce clomazone leaching in the BH-amended soils decreased, especially in those under conventional tillage and flooding irrigation, Fernández et al. (2020) reported that in W-amended soils this effect was more pronounced under non-flooding irrigation irrespective of the tillage system implemented, again highlighting that the environmental fate of pesticides applied in amended soils under different management systems is strongly dependent on specific properties of each selected organic amendment.

After the leaching experiment, except for FTBH, a significant ($p < 0.05$) increase in the total amount of clomazone retained in the soil columns was observed for both fresh and aged years in BH-amended relative to the unamended treatments (Table 5). For each treatment, similar amounts of herbicide were recovered from the four sections of the soil columns (data not shown), indicating that the compound was homogeneously distributed through the unamended and BH-amended columns. In the BH-amended soils, although in the aged year no significant differences between amended treatments were observed, in the fresh year the percentage of clomazone recovered was on average 2.0 times lower in FTBH than in SNTBH and STBH, which contrasts with the smaller amounts of this compound leached in FTBH (12.3%) compared with SNTBH (36.6%) and STBH (31.8%) (Table 5). These findings agree with those found in the dissipation study. Indeed, the total amount of clomazone retained and not recovered were positively correlated with $t_{1/2}$ ($r = 0.483^{**}$ and 0.619^{**} , respectively) measured under flooded conditions, reflecting that in BH-amended soils under different tillage and irrigation regimes, the mobility of clomazone depends not just on the sorption but also on the dissipation process, except for FTBH in the aged year.

4. Conclusions

The addition of holm oak biochar (BH) as organic amendment in rice production had different impacts on the sorption-desorption, dissipation, and leaching processes of clomazone depending on both the treatment (tillage and irrigation regimes) and BH aging. The increased clomazone sorption in all BH-amended soils, which was enhanced after aging, and its reversibility is strongly dependent not only on the BH's properties such as SSA and pore size distribution, but also on the soils' TC and EC, particularly after BH field-aging under a sprinkler irrigation and no-tillage practice. Furthermore, fresh and aged BH increased clomazone persistence, only in soils subjected to sprinkler irrigation as result of the poor adaptation of aerobic microorganisms to degrade the herbicide. As a consequence of the changes in both BH and soil properties affecting sorption and dissipation process, the implementation of sprinkler irrigation led to more clomazone being leached from soils regardless of whether tillage was applied. Nonetheless, there was reduced leaching of the herbicide in all BH-amended soils, although to a greater extent in those with conventional tillage and flooding. BH field-aging improved the effectiveness in reducing clomazone leaching only when this process was carried out in soils under no-tillage and sprinkler irrigation. Therefore, although the risk of water contamination by clomazone applied to rice-growing soils in water stressed regions may be higher after transition to sprinkler irrigation, the use of BH can be an effective tool to greatly reduce this effect, particularly after aging the BH under no-tillage practices. Further research, including effectiveness studies, is required for a better understanding of how the environmental fate of pesticides with different characteristics is influenced by alternative management practices in rice agroecosystems with high water stress.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Support for this work was provided by the Spanish Ministry of Economics and Competitiveness (AGL2013-48446-C3-2-R) and Ministry of Science, Innovation and Universities (RTI2018-095461-B-I00), and by the Extremadura Regional Government (GR18011; IB16075) with co-financing from the Fondo Europeo de Desarrollo Regional. Soraya Gómez, Carmen Martín, and Jaime Sánchez Terrón are the recipients of a grant awarded by the Consejería de Economía, Comercio e Innovación of the Extremadura Regional Government (PD16021; PD18026; PD18025). Damian Fernández and Luis Vicente are recipients of a grant-in-aid to promote research support personnel hiring, awarded by the SEXPE of the Extremadura Regional Government, with co-financing from the Fondo Europeo de Desarrollo Regional (TE-0042-18; TE-0055-19).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115768>.

References

- Albuquerque, J.A., Salazar, P., Barrón, V., Torrent, J., Del Campillo, M.D.C., Gallardo, A., Villar, R., 2013. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. *Agron. Sustain. Dev.* 33 (3), 475–484. <https://doi.org/10.1007/s13593-012-0128-3>.
- Andres, A., Concenço, G., Theisen, G., Vidotto, F., Ferrero, A., 2013. Selectivity and weed control efficacy of pre- and post-emergence applications of clomazone in Southern Brazil. *Crop Prot.* 53, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2013.06.012>.
- Arunrat, N., Pumijumong, N., Sereenonchai, S., Chareonwong, U., Wang, C., 2020. Assessment of climate change impact on rice yield and water footprint of large-scale and individual farming in Thailand. *Sci. Total Environ.* 726 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137864>.
- Bakshi, S., Aller, D.M., Laird, D.A., Chintala, R., 2016. Comparison of the physical and chemical properties of laboratory and field-aged biochars. *J. Environ. Qual.* 45 (5), 1627–1634. <https://doi.org/10.2134/jeq2016.02.0062>.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *J. Agric. Food Chem.* 59 (23), 12550–12560. <https://doi.org/10.1021/jf202713q>.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 470–471, 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.080>.
- Cao, J., Diao, X.-P., Hu, J.-Y., 2013. Hydrolysis and photolysis of herbicide clomazone in aqueous solutions and natural water under abiotic conditions. *Journal of Integrative Agriculture* 12 (11), 2074–2082. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(13\)60506-7](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(13)60506-7).
- Chagas, P.S.F., Souza, M.F., Dombroski, J.L.D., Junior, R.S.O., Nunes, G.H.S., Pereira, G. A.M., Silva, T.S., Passos, A.B.R.J., Santos, J.B., Silva, D.V., 2019. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. *Sci. Report.* 9 (1), 7900. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44405-x>.
- Chagas, P.S.F., Souza, M.D.F., Freitas, C.D.M., de Mesquita, H.C., Silva, T.S., dos Santos, J.B., Passos, A.B.R.D.J., de Medeiros, R.D.C.A., Silva, D.V., 2020. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. *Catena* 188. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.1044>.
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, L., Zheng, B., 2016. Biochar to improve soil fertility. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 36 (2), 36. <https://doi.org/10.1007/s13593-016-0372-z>.
- Du, P., Wu, X., Xu, J., Dong, F., Liu, X., Zhang, Y., Zheng, Y., 2018. Clomazone influence soil microbial community and soil nitrogen cycling. *Sci. Total Environ.* 644, 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.214>.
- EBC (European Biochar Certificate), 2021. European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar [Online], [Cited 15 December 2021]. Version 9.5E of 1st August 2021. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland Available from Internet: https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_9_5.pdf.
- Facchi, A., Gharsallah, O., Chiaradia, E.A., Bischetti, G.B., Gandolfi, C., 2013. Monitoring and modelling evapotranspiration in flooded and aerobic rice fields. *Procedia Environ. Sci.* 19, 794–803. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.06.088>.
- Farhangi-Abdiz, S., Torabian, S., Qin, R., Noulas, C., Lu, Y., Gao, S., 2021. Biochar effects on yield of cereal and legume crops using meta-analysis. *Sci. Total Environ.* 775 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145869>.
- Fernández, D., Gómez, S., Albarrán, A., Peña, D., Rozas, M.Á., Rato-Nunes, J.M., López-Piñero, A., 2020. How the environmental fate of clomazone in rice fields is

- influenced by amendment with olive-mill waste under different regimes of irrigation and tillage. *Pest Manag. Sci.* 76 (5), 1795–1803. <https://doi.org/10.1002/ps.5705>.
- Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Celis, R., Cox, L., 2019. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. *Geoderma* 337, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.033>.
- Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Hermosin, M.C., Cox, L., 2017. Biochar Soil Additions Affect Herbicide Fate: Importance of Application Timing and Feedstock Species. *J. Agric. Food Chem.* 65 (15), 3109–3117. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.033>.
- García, C., Hernandez, T., Costa, C., Ceccanti, B., Masciandaro, G., Ciardi, C., 1993. A study of biochemical parameters of composted and fresh municipal wastes. *Bioresource Technol.* 44 (1), 17–23. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90202-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90202-M).
- Girsang, S.S., Quilty, J.R., Correa, T.Q., Sanchez, P.B., Buresh, R.J., 2019. Rice yield and relationships to soil properties for production using overhead sprinkler irrigation without soil submergence. *Geoderma* 352, 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.06.009>.
- Głab, T., Palmowska, J., Zaleski, T., Gondok, K., 2016. Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil. *Geoderma* 281, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.028>.
- Gómez, S., Fernández-Rodríguez, D., Peña, D., Albarrán, A., Rozas, M.Á., López-Piñero, A., 2020. Olive mill sludge may reduce water contamination by 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in non-flooding but enhance it in flooding rice cropping agroecosystems. *Sci. Total Environ.* 707 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136000>.
- Gunasekara, A.S., Dela Cruz, I.D.P., Curtis, M.J., Claassen, V.P., Tjeerdema, R.S., 2009. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Manag. Sci.* 65 (6), 711–716. <https://doi.org/10.1002/ps.1733>.
- Khalid, S., Shahid, M., Murtaza, B., Bibi, I., Naem, Asif, Natasha, M., Niazi, N.K., 2020. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. *Sci. Total Environ.* 711 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134645>.
- Khorram, M.S., Lin, D., Zhang, Q., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2017. Effects of aging process on adsorption-desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. *J. Environ. Sci-China* 56, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.09.012>.
- Khorram, M.S., Sarmah, A.K., Yu, Y., 2018. The effects of biochar properties on fomesafen adsorption-desorption capacity of biochar-amended soil. *Water Air Soil Poll. 229* (3), 60, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3603-2>.
- Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016a. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J. Environ. Sci-China* 44, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027>.
- Khorram, M.S., Zheng, Y., Lin, D., Zhang, Q., Fang, H., Yu, Y., 2016b. Dissipation of fomesafen in biochar-amended soil and its availability to corn (*Zea mays* L.) and earthworm (*Eisenia fetida*). *J. Soil. Sediment.* 16 (10), 2439–2448. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1407-4>.
- Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.T., Boyd, S.A., 2006. Effects of increasing potassium chloride and calcium chloride ionic strength on pesticide sorption by potassium- and calcium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70 (6), 1889–1895. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0392>.
- Li, S., Ma, Q., Zhou, C., Yu, W., Shangguan, Z., 2021. Applying biochar under topsoil facilitates soil carbon sequestration: A case study in a dryland agricultural system on the Loess Plateau. *Geoderma* 403. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115186>.
- Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W., Zhu, G., 2010. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *J. Hazard. Mater.* 178 (1–3), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.105>.
- Liu, K., Li, F., Cui, J., Yang, S., Fang, L., 2020. Simultaneous removal of Cd(II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions: Synergistic effects and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 395, art. no. 122623. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122623.
- López-Garrido, R., Deurer, M., Madejón, E., Murillo, J.M., Moreno, F., 2012. Tillage influence on biophysical soil properties: The example of a long-term tillage experiment under Mediterranean rainfed conditions in South Spain. *Soil Till. Res.* 118, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.still.2011.10.013>.
- López-Piñero, A., Cabrera, D., Albarrán, A., Peña, D., 2011. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbutylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *J. Soil. Sediment.* 11 (5), 771–782. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0362-3>.
- Manna, S., Singh, N., 2019. Biochars mediated degradation, leaching and bioavailability of pyrazosulfuron-ethyl in a sandy loam soil. *Geoderma* 334, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.032>.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación), 2019. Cultivos herbáceos e industriales: el arroz. <https://www.mapa.gob.es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/arroz/> (accessed 2 september 2021).
- Marchesan, E., Zanella, R., De Avila, L.A., Camargo, E.R., Machado, S.L.D.O., Macedo, V. R.M., 2007. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. *Sci Agr.* 64, 131–137. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162007000200005>.
- Mattice, J.D., Skulman, B.W., Norman, R.J., Gbur Jr., E.E., 2010. Analysis of river water for rice pesticides in eastern Arkansas from 2002 to 2008. *J. Soil Water Conserv.* 65, 130–140. <https://doi.org/10.2489/jswc.65.2.130>.
- Marris, E., 2006. Putting the carbon back: Black is the new green. *Nature* 442 (7103), 624–626. <https://doi.org/10.1038/442624a>.
- Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G., 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 102, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.006>.
- Mukherjee, A., Kundu, M., Basu, B., Sinha, B., Chatterjee, M., Bairagya, M.D., Singh, U. K., Sarkar, S., 2017. Arsenic load in rice ecosystem and its mitigation through deficit irrigation. *J. Environ. Manage.* 197, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.037>.
- Muñoz, A., López-Piñero, A., Ramírez, M., 2007. Soil quality attributes of conservation management regimes in a semi-arid region of south western Spain. *Soil Till. Res.* 95 (1–2), 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.still.2007.01.009>.
- Oleszczuk, P., Josko, I., Futa, B., Pasieczna-Patkowska, S., Palys, E., Kraska, P., 2014. Effect of pesticides on microorganisms, enzymatic activity and plant in biochar-amended soil. *Geoderma* 214–215, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.010>.
- Paz-Ferreiro, J., Gascó, G., Gutiérrez, B., Méndez, A., 2012. Soil biochemical activities and the geometric mean of enzyme activities after application of sewage sludge and sewage sludge biochar to soil. *Biol. Fert. Soils* 48 (5), 511–517. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0644-3>.
- Pereira, G.A.M., Rodrigues, D.A., Fonseca, L.A.B.V., Passos, A.B.R.J., da SILVA, M.R.F., Silva, D.V., da SILVA, A.A., 2018. Sorption and desorption behavior of herbicide clomazone in soils from Brazil [Comportamento de sorção e desorção do clomazone em solos do Brasil. *Biosci. J.* 34 (6), 1496–1504. <https://doi.org/10.14393/BJ-v34n6a2018-39492>.
- Qiao, J.T., Liu, T.-X., Wang, X.Q., Li, F.B., Lv, Y.H., Cui, J.H., Zeng, X.D., Yuan, Y.Z., Liu, C.P., 2018. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils. *Chemosphere* 195, 260–271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.081>.
- Redman, Z.C., Tjeerdema, R.S., 2018. Impact of simulated California rice-growing conditions on chlorantraniliprole partitioning. *J. Agric. Food Chem.* 66 (8), 1765–1772. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05775>.
- Sánchez-Llerena, J., López-Piñero, A., Albarrán, A., Peña, D., Becerra, D., Rato-Nunes, J. M., 2016. Short and long-term effects of different irrigation and tillage systems on soil properties and rice productivity under Mediterranean conditions. *Eur. J. Agron.* 77, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.04.005>.
- Si, Y., Wang, M., Tian, C., Zhou, J., Zhou, D., 2011. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.* 123 (1–2), 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.008>.
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K.E.C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J.T., 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Sci. Total Environ.* 751 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>.
- Singh, M., Bhullar, M.S., Gill, G., 2018. Integrated weed management in dry-seeded rice using stale seedbeds and post sowing herbicides. *Field Crop. Res.* 224, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2018.03.002>.
- Spokas, K.A., Koskinen, W.C., Baker, J.M., Reicosky, D.C., 2009. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere* 77 (4), 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.06.053>.
- Stenert, C., De Mello, I.C.M.F., Pires, M.M., Knauth, D.S., Katayama, N., Maltchik, L., 2018. Responses of macroinvertebrate communities to pesticide application in irrigated rice fields. *Environ Monit Assess* 190, 74. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6425-1>.
- Takaya, C.A., Fletcher, L.A., Singh, S., Anyikude, K.U., Ross, A.B., 2016. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere* 145, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.052>.
- Tataroková, V., Hiller, E., Vaculík, M., 2013. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Ecotox. Environ. Safe.* 92, 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.02.005>.
- Teutschero, N., Lojka, B., Houska, J., Masaguer, A., Benito, M., Vazquez, E., 2018. Application of holm oak biochar alters dynamics of enzymatic and microbial activity in two contrasting Mediterranean soils. *Eur. J. Soil Biol.* 88, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.06.002>.
- Thammasom, N., Vityakon, P., Lawongs, P., Saenjan, P., 2016. Biochar and rice straw have different effects on soil productivity, greenhouse gas emission and carbon sequestration in Northeast Thailand paddy soil. *Agric. Nat. Resour.* 50 (3), 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2016.01.003>.
- Tomco, P.L., Holstege, D.M., Wei, Z., Tjeerdema, R.S., 2010. Microbial degradation of clomazone under simulated California rice field conditions. *J. Agric. Food Chem.* 58, 3674–3680. <https://doi.org/10.1021/jf903957j>.
- Trigo, C., Spokas, K.A., Hall, K.E., Cox, L., Koskinen, W.C., 2016. Metolachlor Sorption and Degradation in Soil Amended with Fresh and Aged Biochars. *J. Agric. Food Chem.* 64 (16), 3141–3149. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b00246>.
- US Salinity Laboratory Staff (1954) Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. US Department of Agriculture Handbook 60, Washington, DC.
- Xu, C., Liu, W., Sheng, G.D., 2008. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barmyardgrass. *Sci. Total Environ.* 392 (2–3), 284–289. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.033>.
- Yavari, S., Sapari, N.B., Malakhammad, A., Yavari, S., 2019. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. *J. Hazard. Mater.* 366, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.022>.
- You, X., Jiang, H., Zhao, M., Suo, F., Zhang, C., Zheng, H., Sun, K., Zhang, G., Li, F., Li, Y., 2020. Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of

- thiamethoxam in an agricultural soil. *J. Hazard. Mater.* 390 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121749>.
- Yu, X.Y., Ying, G.G., Kookana, R.S., 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *J. Agric. Food Chem.* 54 (22), 8545–8550. <https://doi.org/10.1021/jf061354y>.
- Yu, X.Y., Mu, C.L., Gu, C., Liu, C., Liu, X.J., 2011. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere* 85 (8), 1284–1289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.031>.

Supplementary Material: "Impact of biochar amendment on clomazone behaviour in rice cropping after transition to sprinkler irrigation"

Text S1. The herbicide concentration was assayed by HPLC, using a chromatograph (Waters 600E) coupled to a diode-array detector (Waters 996). A Nova-Pack column (150 × 3.9 mm, 4.5 µm particle size) was used for the chromatographic separation, with mobile phase acetonitrile:water (70:30, v/v) at a flow rate of 1 mL min⁻¹. The volume injected into the HPLC was 25 µL with detection at 214 nm. The limits of detection and quantification, calculated as the herbicide concentrations resulting in signal-to-noise ratios of 3:1 and 10:1 respectively, were 0.015 µM and 0.047 µM, respectively.

Text S2. Relative to fresh biochar, significant decreases in TC and WSOC were observed in aged biochar, regardless of the management regime. These results are in consonance with previous studies, which indicated that the decrease could well be attributable to biotic and abiotic mineralization processes. After ageing, significant changes were observed in aromaticity and polarity (as indicated by the H/C and O/C molar ratios, respectively, see Table 1) due to variations in the elemental composition of the biochar. According to the FTIR results (Figure S1), the peaks appearing in the range 704 - 878 cm⁻¹ correspond to aromatic C-H bonds, and are present in both the fresh and the aged biochar. Peaks at 1030 and 1090 cm⁻¹ were only observed in the aged biochar, and can be assigned to C-O stretching in polysaccharide groups. Peaks at 1387 and 1615 cm⁻¹ are indicative of aromatic carbon C=C stretching, and were more intense in the aged biochar. The band at 1714 cm⁻¹ corresponds to carboxyl group C=O stretching, and was only present in the aged biochar. The aging process can also impact the biochar's physical properties, such as the pore characteristics and surface area. Indeed, there were increases

in the biochar's SSA and micropore (0-0.1 μm) volume after ageing, especially under tillage management (see Table S2).

Text S3. The clomazone sorption-desorption experiments were done in triplicate. The amount of clomazone sorbed (C_s) was calculated from the difference between the initial (C_i) and the equilibrium (C_e) solution concentrations. The values of K_d were calculated from the fit of the experimental sorption isotherms ($K_d = C_s/C_e$) at a selected C_e (20 μM). The measurements with control samples containing only clomazone but no soil showed that there were no losses of the herbicide due to microbial activity, volatilization, or sorption onto the surface of the tubes. Following the adsorption experiment, clomazone desorption was studied using the tubes to which the greatest initial concentration (50 μM) had been added, replacing the 5 mL of the supernatant removed for the adsorption analysis herbicides with 5 mL of 0.01 M CaCl_2 . The percentages, D , of clomazone desorbed with respect to that previously adsorbed were also calculated.

Text S4. For each treatment, triplicate soil samples (5 g) were weighed into 50 mL glass tubes. Soils were supplemented with distilled water to obtain non-flooded and flooded moisture conditions. Prior to the clomazone addition, the soils were pre-incubated for 7 days in the dark at 20 ± 1 °C to allow the soil microorganisms to adapt to the non-flooded (aerobic) and flooded (anaerobic) incubation conditions, and also to allow the development of reducing conditions in the flooded soils. Then clomazone dissolved in distilled water was applied at a rate equivalent to 1 kg ha⁻¹, and the tubes were incubated in the dark at 20 ± 1 °C for 49 days. Moisture was maintained at a constant level throughout the experiment by adding distilled water as necessary. The clomazone dissipation data in soils and water were fitted to a first-order kinetics equation, $C = C_0 e^{-kt}$, where C is the clomazone concentration at time t (days), C_0 is the initial herbicide

concentration, and k (day^{-1}) is the degradation constant, and the half-lives ($t_{1/2}$) were calculated.

To measure the dehydrogenase activity (DA), another three replicate soil samples of each treatment were weighed out into glass tubes, and supplemented with sterile distilled water to obtain aerobic (80% field capacity) and anaerobic (1:1.25 w/v soil/water) moisture conditions. From each treatment, the tubes were removed before clomazone application and at the same times as for the dissipation experiment. The tubes were incubated for 20 h at 20 ± 1 °C in the dark with 1 mL of 0.4% 2-*p*-iodophenyl-3-*p*-nitrophenyl-5 tetrazolium chloride (INT) as substrate. At the end of the incubation, the iodonitrotetrazolium formazan (INTF) produced was extracted with methanol, and the absorbance was measured at 490 nm.

Text S5. For the leaching studies, PVC was used to prepare disturbed soil columns (5-cm i.d. \times 30-cm length). To minimize losses of soil during the experiment, the top 5 cm of the columns was filled with sea sand and the bottom 5 cm with sea sand plus glass wool. The remaining 20 cm was hand-packed with air-dried soil. The soil columns were saturated with 0.01 M CaCl_2 and allowed to drain for 24 h. Then, clomazone was applied to the top of the soil columns at a rate equivalent to 1 kg ha^{-1} . Leachates containing the herbicide were collected daily, filtered, and assayed by HPLC. After the leaching experiments, the soil columns were left to drain for 24 h and then sectioned into the following depths: 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, and 15-20 cm. In order to determine the residual amounts of clomazone, the soils (5 g) from different depths were extracted with methanol (10 mL) by shaking for 24 h at 20 ± 1 °C, and assayed by HPLC.

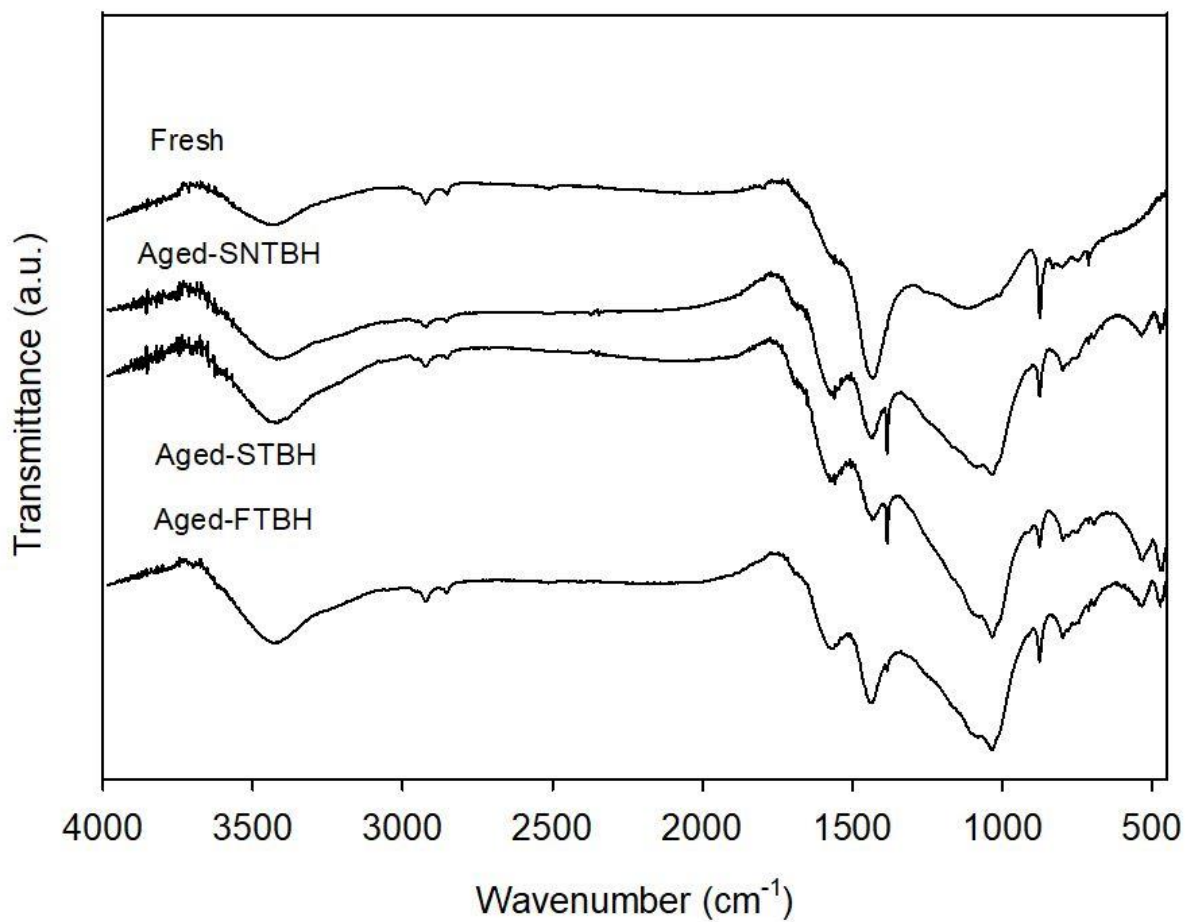


Figure S1. FTIR spectra of the fresh and aged biochar samples under different management regimes.

Table S1. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of the biochar applied to the soils in the field study.

Heavy metals	Fresh biochar	Threshold for the
		European Biochar Certificate
Cr (mg kg ⁻¹)	0.70	70
Ni (mg kg ⁻¹)	2.12	25
As (mg kg ⁻¹)	0.26	2
Cd (mg kg ⁻¹)	<0.10	0.8
Hg (mg kg ⁻¹)	<0.1	0.1
Pb (mg kg ⁻¹)	1.19	10
Phenanthrene (µg kg ⁻¹)	408	
Anthracene (µg kg ⁻¹)	245	
Naphthalene (µg kg ⁻¹)	3 024	
Acenaphthene (µg kg ⁻¹)	284	
Fluoranthene (µg kg ⁻¹)	114	
Benzo[a]anthracene (µg kg ⁻¹)	<100	
Acenaphthylene (µg kg ⁻¹)	741	
Chrysene (µg kg ⁻¹)	<100	
Pyrene (µg kg ⁻¹)	103	
Fluorene (µg kg ⁻¹)	141	
Benzo[b]fluoranthene (µg kg ⁻¹)	<100	
Benzo[k]fluoranthene (µg kg ⁻¹)	<100	
Benzo[a]pyrene (µg kg ⁻¹)	<100	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (µg kg ⁻¹)	<100	
Benzo[ghi]perylene (µg kg ⁻¹)	<100	
Dibenzo[a,h]anthracene (µg kg ⁻¹)	<100	
Σ ₁₆ PAHs (mg kg ⁻¹)	5.06	6.00

Table S2. Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.

Pore range (μm)	Fresh	Aged-SNTBH	Aged-STBH	Aged-FTBH
0-0.1	310a	325ab	347b	355b
0.1-1.0	222a	194a	192a	231a
1.0-10	63.4a	60.7a	56.8a	58.1a
10-100	121c	96.8b	85.8ab	73.7a
Total pore volume	716b	676a	682a	718b
Micropore volume/total pore volume	0.743a	0.768ab	0.790bc	0.816c

The data are mean values. Values with the same letter within a row are not significantly different at the $p < 0.05$ level of probability.

CAPÍTULO V: Environmental fate and efficiency of
bispiribac-sodium in rice soils under conventional and alternative
production systems affected by fresh and aged biochar
amendment.



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Environmental fate and efficiency of bispyribac-sodium in rice soils under conventional and alternative production systems affected by fresh and aged biochar amendment

Antonio López-Piñero^a, Carmen Martín-Franco^a, Jaime Terrón-Sánchez^b, Luis Andrés Vicente^a, Damián Fernández-Rodríguez^b, Ángel Albarrán^b, José Manuel Rato Nunes^c, David Peña^{d,*}

^a Área de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias – IACYS, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas s/n, 06071 Badajoz, Spain

^b Área de Producción Vegetal, Escuela de Ingenierías Agrarias – IACYS, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071 Badajoz, Spain

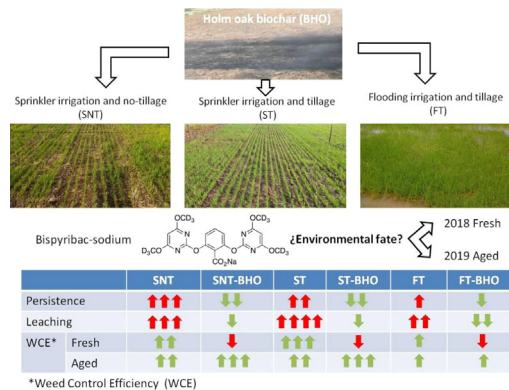
^c Instituto Politécnico de Portalegre, Escola Superior Agraria de Elvas, Elvas, Portugal

^d Área de Edafología y Química Agrícola, Escuela de Ingenierías Agrarias – IACYS, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071 Badajoz, Spain

HIGHLIGHTS

- Biochar impact on environmental fate of bispyribac-sodium (BS) was affected by aging.
- Biochar decreased BS persistence under sprinkler and flooding conditions.
- Fresh and aged biochar reduced BS leaching only under tillage management.
- Transition from flooding to sprinkler irrigation increased BS's efficiency.
- BS's efficiency decreased with fresh but increased with aged biochar amendment.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Yolanda Picó

Keywords:

- Herbicide efficacy
- Bispyribac-sodium
- Leaching
- Persistence
- Sorption
- Sprinkler irrigation

ABSTRACT

Irrigation and tillage practice alternatives to conventional flooding production, with or without organic amendments, are attracting great interest to adapt rice cultivation to climate change. However, they can alter the behaviour of pesticides and their efficiency against weeds. A two-year field experiment was conducted to investigate how the environmental fate and the weed control efficiency (WCE) of bispyribac-sodium (BS) were influenced by biochar produced from holm oak prunings (BHO) testing both the fresh and the aged effects. The treatments were: flooding irrigation and tillage (FT), sprinkler irrigation and tillage (ST), sprinkler irrigation and no-tillage (SNT), and the corresponding homologues with BHO addition (FT-BHO, ST-BHO, and SNT-BHO, respectively). Fresh BHO amendment decreased the sorption of BS onto the soil in all treatments, while, after aging, it also decreased sorption in FT-BHO (1.3-fold) but increased it in SNT-BHO and ST-BHO (1.1-fold). BHO addition reduced BS persistence under non-flooding and flooding incubation conditions, except for FT under the former condition for which $t_{1/2}$ increased \approx 1.5-fold in both years. The addition of BHO led to a decrease in BS leaching from 58.3 % and 44.6 % and from 70.4 % and 58.1 % in ST and FT to 50.1 % and 38.3 % and 63.6 % and 50.3 % in the homologue amended soils for the fresh and aged years, respectively. While fresh BHO addition decreased the WCE of BS in SNT-BHO, ST-BHO, and FT-BHO on average by a factor of 1.5, with aged BHO there was only such a decrease (by a factor of 1.4) in FT-BHO. The use of BHO could

* Corresponding author at: Área de Edafología y Química Agrícola, Escuela de Ingenierías Agrarias, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071 Badajoz, Spain. E-mail address: davidpa@unex.es (D. Peña).

be effective for reducing water contamination by BS in flooding or sprinkler irrigation rice farming as long as conventional tillage is used. But it may also contribute to greatly reducing the herbicide's efficiency, although with time to allow aging, this reduction would only persist under conventional flooding production.

1. Introduction

The lack of sustainability of conventional rice (*Oryza sativa* L.) cultivation under flooding is increasingly being aggravated by a growing demand for water. The adverse impact of climate change on the hydrological cycle is also reducing water resources. This is particularly notable in Mediterranean countries where there currently can be no guarantee of the water supply for this crucial crop. This is leading to a continual fall in the area devoted to rice farming in major producing nations such as Spain (MAPA, 2019), the rice producing country ranked second of the European Union at 30 % of total EU output. Therefore, in order to adapt rice cultivation to climate change, alternative irrigation and tillage practices to replace conventional flooding production are attracting great interest to ensure the crop's sustainability by enhancing water productivity, especially in water-stressed regions such as Mediterranean countries where the volume of water consumed under conventional rice production is more than reported for various nations in Asia by a factor of 2.3 (Sánchez-Llerena et al., 2016; Arunrat et al., 2020).

Growing rice aerobically using irrigation by sprinkler in Mediterranean rice agro-ecosystems under both direct seeding (no-tillage) and tillage practices has been widely perceived as a promising agricultural practice to achieve sustainability since it could help reduce water requirements, minimize greenhouse gas emissions, and decrease the levels of As in the grain (Sánchez-Llerena et al., 2016; Fangueiro et al., 2017; Spanu et al., 2021). However, the potential water-deficit stress may reduce the yield by 10–50 % compared with an anaerobic system (e.g., Peng et al., 2006). Sánchez-Llerena et al. (2016) describe up to 50 % reduction in rice production under aerobic conditions. Although this was only the case for soils whose levels of total organic carbon (TOC) were below 15.0 g kg⁻¹, such figures can be very common for soils used for agriculture in mediterranean environments (Muñoz et al., 2007). Therefore, in regions with limited availability of water resources and soils low in organic matter, the application of organic amendments for rice cropping under aerobic conditions could be beneficial to avoid reduced yields, ensuring the crop's sustainability with a decreasing water footprint.

Biochar is one of the principal organic amendments used worldwide due to its potential to minimize greenhouse gas emissions and enhance crop productivity. These beneficial effects have been confirmed in rice cultivation (Sun et al., 2016; Thammason et al., 2016; Yang et al., 2019; Li et al., 2021), being the result of improvement in the soil's biological and chemical properties (Méndez et al., 2013; Oleszczuk et al., 2014). Furthermore, biochar may have an impact on the soil's hydrological properties such as infiltration and water-holding capacity (Wong et al., 2018; Haque et al., 2021). Although biochar can be derived from a great variety of organic materials, that derived from holm oak (BHO) can be extensively produced in large areas of several Mediterranean countries (e.g. Spain, Portugal) at a reasonable price. Furthermore, due to its high TOC content, BHO is characterized by having a greater capacity to retain water and pollutants such as pesticides than biochars based on other organic materials (Takaya et al., 2016).

Although the application of biochar to agricultural soils could affect the environmental fate of pesticides and consequently their efficacy against the target weeds (Kookana, 2010; Gámiz et al., 2021), distinct tendencies have been widely observed depending on the characteristics of not only the amendments or soils but also of the pesticides themselves (Cabrera et al., 2011; Siedt et al., 2021). Thus, in a soil treated with 1 % of hardwood biochar fomesafen sorption was 13.3 times greater, but the increase with biochar based on rice straw was 10.8-fold (Khorram et al., 2018). Cabrera et al. (2014) reported aminocyclopyrachlor sorption being on average lower by a factor of 1.8 in a macadamia nut shell biochar amended soil, while amendment with wood chip pellet biochar led to a 25-fold increase.

Si et al. (2011) reported increased isoproturon sorption and persistence in various soils after charcoal amendment, with both being greatest in the soils whose cation exchange capacity and pH were lowest in value. Li et al. (2021) reported the increase in atrazine sorption after application of biochar derived from tall fescue being greatest in the soil with the lowest organic matter content. García-Jaramillo et al. (2020) found that while azimsulfuron sorption increased by a factor of 1.2 in an acidic paddy soil amended with biochar obtained from olive mill waste compost, penoxsulam sorption decreased by a factor of 1.3 in the same amended soil. Abdel Ghani et al. (2018) reported that while fenamiphos persistence increased by a factor of 6.7 in a sandy soil poor in organic matter amended with date palm and eucalyptus biochar, cadusafos persistence was unaffected in the same amended soil. Gámiz et al. (2017) found that while amendments with biochars from two hardwoods pyrolysed at 700 °C inhibited the phytotoxicity of clomazone, there was no such effect when the herbicide used was bispyribac-sodium in the same amended soils. Furthermore, once biochar is incorporated into a soil, its physico-chemical properties may be altered by weathering processes, which could modify the fate, environmental impact, and efficacy of applied pesticides (e.g. Gámiz et al., 2019).

Weed infestation is considered to be the major concern worldwide restricting rice yields, regardless of whether conventional or alternative rice production practices are applied (Singh et al., 2018; Ghosh et al., 2021). Therefore, weed management by the appropriate use of pesticides that ensures adequate efficacy is required to obtain profitable rice production, and hence help guarantee the crop's sustainability. In this sense, acetolactate synthase (ALS) inhibiting herbicides such as bispyribac-sodium (BS) (sodium 2,6-bis[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]benzoate) is recognized as being one of the most effective post-emergence herbicides (Mascanzoni et al., 2018). It is extensively used in rice cropping for control of a wide range of weeds (sedges, grasses, and broadleaf weeds). However, BS may negatively impact not only non-target soil microorganisms (Kumar et al., 2020) but also aquatic organisms including macroinvertebrates (Stenert et al., 2018) and freshwater fish (Pradhan et al., 2020). Furthermore, the high water solubility of this compound (64 g L⁻¹) and its moderate-to-high persistence in soils increase its potential risk for water resource contamination. For instance, Vieira et al. (2016) detected high levels (3.5 µg L⁻¹) of BS in water samples of regions associated with irrigated rice production.

Despite the increasingly common use of biochars as organic amendment to enhance the agronomic and environmental sustainability of rice cultivation (Asadi et al., 2021), and that BS has a great potential risk for contaminating water resources, to the best of our knowledge, only three works (Gámiz et al., 2017; Sharma et al., 2020; Kaur et al., 2022) have as yet been conducted to assess how such amendments can affect the herbicide's behaviour. In these studies, the biochars were applied under laboratory conditions, and no aging effects were evaluated. In particular, we found no published research focused on how BS's fate and its effectiveness in controlling weeds may be affected by biochar amendment when, in field experiments, it is added to soils under different management regimes of irrigation and tillage. Therefore, the objective of the present work was to assess, in a two-year field experiment, how the sorption-desorption, leaching, dissipation, and efficacy of BS was influenced by fresh BHO applied to rice soils under conventional and alternative production systems. Since weathering and aging processes could greatly modify the original BHO properties, which in turn could influence BS's environmental fate and availability to weeds, the effects of BHO aging under natural field conditions were also examined.

2. Material and methods

2.1. The herbicide

BS analytical standard (98.3 % purity) was procured from Dr. Ehrenstorfer, GmbH (Germany). Its properties are described in BPDB (2019). BS assays were performed by high-performance liquid chromatography (HPLC) using a Waters 600E chromatograph coupled to a Waters 996 diode-array detector. The conditions used are presented in detail in Text S1 of the Supplementary Material (SM).

2.2. The biochar

The commercial amendment (BHO) employed in the field experiment was purchased from Carylevere Co., Ltd. (Zahinos, Spain). It was produced from prunings of holm oak by pyrolysis at 550 °C (48 h). Prior to assay and application, the BHO underwent milling to a 2-mm sieving size. BHO properties of carbon (TC), hydrogen (TH), nitrogen (TN), ash, oxygen, water-soluble organic carbon (WSOC) contents, and specific surface area (SSA), Fourier-transform infrared (FTIR) spectra, porosity, pH, and electrical conductivity were measured as detailed previously by López-Piñero et al. (2022) and presented briefly in Text S2 of SM. The properties of aged BHO were determined after harvest in the second year of the experiment. For this, BHO particles were separated from samples of soil down to 20-cm depth corresponding to the FT-BHO, ST-BHO, and SNT-BHO treatments. Suspensions of these BHO samples were prepared in distilled water at a 1: 10 w/v dosage, and then shaken to eliminate any particles of soil. In accordance with Koide et al. (2011), the BHO was rinsed four times using distilled water before assay. Table 1, which is adapted from López-Piñero et al. (2022) presents a selection of the aged and fresh BHO characteristics. Additionally, the FTIR characterization is presented in Fig. S1 (SM) and briefly discussed in Text S3 of SM.

2.3. Design of the experiments, sampling, and assay

A two-year (2018–2019) field trial was conducted in a rice paddy located in the province of Badajoz (38°55'N; 6°57'W; SW Spain), with climate classified as Mediterranean semi-arid (mean yearly temperature 16.2 °C and rainfall 460 mm). This experimental area had been managed for 14 years as conventional rice (*O. sativa* L.) cropping by flooding irrigation and tillage. The soil (0–20 cm) is loam textured (clay 20.8 %, silt 28.9 %, and sand 50.3 %). The experimental design involved a total of 18 plots (six treatments with three replicates), with each plot measuring 10 m × 18 m (180 m²). The applied treatments were: conventional flooding irrigation and tillage (FT), sprinkler irrigation and tillage (ST), sprinkler irrigation and no-tillage (SNT), and the corresponding homologues with only

Table 1
Selected properties of the fresh and aged biochar.

	Fresh	Aged SNT-BHO	Aged ST-BHO	Aged FT-BHO
TC (%)	77.1c	74.1a	74.0a	75.2b
TH (%)	3.61c	3.22b	3.22b	3.18a
TN (%)	0.470a	0.690c	0.690c	0.520b
TO* (%)	18.8a	22.0c	22.1c	21.1b
Ash (%)	9.94a	10.9a	13.8b	15.7c
H/C (molar ratio)	0.562c	0.521b	0.522b	0.507a
O/C (molar ratio)	0.183a	0.223c	0.224c	0.210b
pH	9.08d	6.78c	6.21a	6.38b
EC (dS m ⁻¹)	3.54d	0.603c	0.373a	0.457b
WSOC (mg kg ⁻¹)	368c	273b	261ab	258a
SSA (m ² g ⁻¹)	17.4a	20.0b	52.7c	67.1d

The data for total carbon (TC), total hydrogen (TH), total nitrogen (TN), total oxygen (TO), electrical conductivity (EC), water-soluble organic carbon (WSOC), and specific surface area (SSA) are mean values. *TO calculated assuming <1 % of S without ash content. Values with the same letter within a row are not significantly different at the p < 0.05 level of probability.

first-year BHO addition (FT-BHO, ST-BHO, and SNT-BHO treatments, respectively). The BHO application rate (28 Mg ha⁻¹) was applied by spreading onto the surface of the soil of the FT-BHO, ST-BHO, and SNT-BHO treatments in April 2018, and then it was incorporated into the soil by a rotary hoe. After rice harvest (September 2018 and 2019), four subsamples of topsoil (0–20 cm) were collected for each of the plots to make a composite sample which was used to determine BS sorption-desorption, leaching, and dissipation. The data obtained in the year one and year two following BHO administration were used for evaluating its effects both “fresh” as well as “aged”, respectively. Selected soil properties (WSOC, TC, and TN contents, EC, and pH) of the unamended and BHO-amended soils are presented in Table S1 of the SM. Please refer to López-Piñero et al. (2022) for more details.

2.4. Experiments of adsorption and desorption

Isotherms of BS adsorption-desorption for the soil samples of unamended and BHO-amended treatments were determined in triplicate in accordance with López-Piñero et al. (2016) using the batch equilibration method. Briefly, soil samples (5 g) were treated by mechanical shaking at 20 ± 1 °C for 24 h with 10 mL of solutions of BS in 0.01 M CaCl₂ at initial concentrations (C_i) of 0.5, 2.5, 5, 10, and 20 μM, which cover the field application rates frequently used by farmers in the region of the study (0.1–0.5 kg ha⁻¹). BS adsorption-desorption data were fitted to the Freundlich equation (C_s = K_fC_i^{n_f}). Detailed information on these experiments is presented in SM (Text S4).

2.5. Studies of the dissipation of the herbicide

For the dissipation of BS, soil samples from treatments with and without BHO addition were analysed under two incubation conditions (flooded and non-flooded). BS was spiked to give an application rate of 1.63 μg g⁻¹. For each treatment, triplicate soil samples were removed at selected intervals after BS application (up to maximum of 49 days) for its residual extraction. The BS was extracted with 10 mL of a 60:40 (v/v) distilled water/methanol mixture, and an HPLC analysis was made of its supernatant residues. Measurements for the original and BHO-amended soils were fitted to a first-order kinetics equation in order to calculate the respective half-lives (t_{1/2}). The activity of dehydrogenase (DHA) for the two conditions of incubation was also determined employing INT as substrate in accordance with García et al. (1993). Additional details of these studies are given in Text S5 of SM.

2.6. Studies of the leaching

To determine the leaching of BS, triplicates of air-dried soils from non-amended as well as BHO-amended treatments were introduced by packing into 5-cm inner diameter × 30-cm length PVC columns. They were then oversaturated using 0.01 M CaCl₂, allowing 24 h for the excess to drain. BS was then added at a rate of 0.5 kg a.i./ha onto the top of the soil columns. Each column was eluted each day by adding 50 mL 0.01 M calcium chloride solution, with each leachate being assayed using high-performance liquid chromatography. Terminated the period of monitoring, all columns were sectioned into each of the 5-cm depths to determine the BS remaining. BS extraction was as for the studies of dissipation described above. Further details of these leaching experiments are provided in SM (Text S6).

2.7. Bioassays

For the aged and fresh years, a laboratory bioassay was conducted to assess how the phytotoxicity of BS is influenced by the addition of BHO to soils that had been subjected to distinct tillage and irrigation managements. Triplicates of air-dried soils (50 g) were put into pots of 30 cm². The soils under non-flooding irrigation (SNT, ST, SNT-BHO and ST-BHO) were incubated at 80 % field capacity, and those under flooding irrigation

(FT and FT-BHO) at 1:1.25 w/v soil-to-water ratio. For incubation, the pots were randomly placed inside a growth chamber and kept under conditions of 25 °C and 12-h daylight for 14 days. Then, for each treatment, the weeds were removed by hand, and 10 pre-germinated seeds of *Echinochloa crus-galli* L. (one of the main weeds causing critical rice yield losses) were put onto the soil surface of each pot. After 10 days, BS was applied to one set of pots at the recommended dosage of 100 g ha⁻¹, leaving as controls another set without herbicide. In order to simulate field BS application for treatments under flooding irrigation, the excess of water was carefully removed from the corresponding pots until two days after its application. After 14 days of BS application, the weights of *E. crus-galli* L. were measured to determine the weed control efficacy (WCE) in all treatments, which was calculated as WCE = (DWC - DWT) / DWC, where DWC and DWT are the dry weights of weeds in the control and in the BS treated pots, respectively (Mohammed et al., 2016).

2.8. Statistical analyses

Statistical analyses (Pearson's correlation, ANOVA, Duncan's test) were done with the use of IBM's SPSS (vn. 22) software package. A *p*-value >0.05 was considered to indicate statistical non-significance.

3. Results and discussion

3.1. Sorption-desorption studies

Fig. S2 shows sorption-desorption isotherms of BS for fresh and aged years. For both years, all sorption isotherms from original and BHO amended soils were appropriately described by the Freundlich model ($R^2 = 0.972\text{--}0.998$; Table 2). These results agree with Kaur et al. (2022) who indicated that the Freundlich model was the most satisfactory to describe the adsorption behaviour of BS in unamended and rice-straw biochar amended soils. Moreover, the values of *n*_f (<1) indicate that BS sorption was greatly dependent on its initial concentration in the solution. However, C-shaped BS adsorption isotherms (*n*_f ≈ 1) were reported by Kaur et al. (2022) for a sandy loam soil with and without addition of rice straw biochar, which may be attributable to the different properties of the soils and biochar used. The treatments significantly (*p* < 0.001) affected the BS sorption, with differences between the effects in the fresh and aged years

Table 2
Effect of different management regimes on bispyribac-sodium sorption-desorption parameters.

	<i>n</i> _f	<i>K</i> _f	<i>R</i> ² sor	% D [†]	<i>R</i> ² des
2018					
SNT	0.848aA	0.494aA	0.982	30.6cA	0.988
SNT-BHO	0.910abA	0.456aA	0.972	5.92aA	0.949
ST	0.909abA	0.562bA	0.984	20.9bA	0.999
ST-BHO	0.917abA	0.453aA	0.995	7.97aA	0.991
FT	0.929bA	1.09 dB	0.991	41.1dA	0.990
FT-BHO	0.916abA	0.672cA	0.983	13.6abA	0.904
2019					
SNT	0.865abA	0.598aB	0.996	25.8bA	0.915
SNT-BHO	0.832aA	0.649bB	0.998	21.1aB	0.974
ST	0.892bcA	0.583aB	0.997	30.5cA	0.786
ST-BHO	0.869abA	0.652bB	0.995	22.3aB	0.885
FT	0.889bcA	0.929dA	0.997	43.5dA	0.996
FT-BHO	0.933cA	0.708cA	0.998	31.4cB	0.966
Y F-values	2.69NS	80.4***	–	59.4***	–
M F-values	9.16*	356***	–	54.8***	–
Y x M F-values	3.44*	46.7***	–	14.1***	–

ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; F-values indicate the significance levels **p* < 0.05, ***p* < 0.01, and ****p* < 0.001, respectively, and NS: not significant. Different letters indicate significant differences (*p* < 0.05) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

[†]The percentage of D was calculated after three cycles of desorption.

as shown by the significant treatment × year interaction (*p* < 0.001; Table 2). For the soils without BHO amendment, the BS *K*_f values varied from 0.494 to 1.09 and from 0.583 to 0.929 in the first and second year, respectively (Table 2), which are of the same order of magnitude as those found by Singh and Singh (2015) who reported values ranging from 0.37 to 0.87 for Indian soils with lower TOC content (3.0–6.3 g kg⁻¹) and values of pH of 5.2–7.9. Our *K*_f values are lower than those reported by Gómez et al. (2019) who found values ranging from 0.634 to 1.531, also in rice soils from Spain although with lower pH values (4.9–6.1) and slightly higher TOC contents (10.2–15.1 g kg⁻¹). However, Gámiz et al. (2017) found, in an agricultural soil also from Spain with TOC of 13 g kg⁻¹ but pH of 7.9, a lower value of *K*_f (0.2) than in our study. Furthermore, the BS sorption in our study was much lower than that found by Chirukuri and Atmakuru (2015) who reported *K*_f values of 3.4 and 5.6 for soils from the United States and 3.9 and 4.8 for soils from the Netherlands (with 39 and 33, and 34 and 44 g kg⁻¹ TOC, and pH values of 6.5 and 6.3, and 5.4 and 5.2, respectively). This indicates that there should be expected a much greater potential for water resource contamination by BS (and consequently less safety in its use) when this compound is applied to Mediterranean fields with edaphic characteristics such as those in this study in comparison with other soils which have characteristics of more acidic pH values and/or very high values of TOC content.

For both years, the BS sorption was significantly greater in FT than in SNT and ST treatments (*p* < 0.05). The greatest differences were found in the first year. Thus, whereas in the first year the FT *K*_f values were 1.9 and 2.2 times as great as in ST and SNT, respectively, in the second year they were greater than in ST and SNT by a factor of 1.6 (see Table 2). This is in agreement with López-Piñero et al. (2016) who, also for rice soils from Spain, concluded that in the short-to-medium term an increase in the values of soil pH resulting from the flooding to non-flooding irrigation transition under no-tillage and tillage management resulted in reduced BS sorption by 2.4 times. Indeed, when only our original soils were included in a correlation analysis, *K*_f showed a significant negative correlation with respect to pH (*r* = -0.958, *p* < 0.01). In accordance with Hyun et al. (2003) and Kaur et al. (2022) our results appear to corroborate that the observed pH values in SNT and ST management (pH > 6.3) can lead to decreasing the proportion of neutral BS molecules which could be readily adsorbed onto the negatively charged surface of soil colloids. In addition, the presence of greater WSOC in SNT and ST than in FT treatments may also have resulted in lower BS sorption due to the competition between WSOC and BS molecules for occupying available sorption sites (Cabrera et al., 2014). The BHO application influenced BS sorption significantly (*p* < 0.05) in flooded and non-flooded treatments for both years. However, compared with the respective original soils, in the fresh case, BHO application decreased the BS *K*_f values in SNT-BHO, ST-BHO, and FT-BHO 1.1-, 1.2-, and 1.6-fold. In the aged case, these values also decreased in FT-BHO by a factor of 1.3 but slightly increased in SNT-BHO and ST-BHO (by a factor of 1.1; Table 2), indicative of BHO amendment's impact on BS sorption in soils managed under different irrigation and tillage practices also being time dependent. In part, an explanation for these findings may lie in the increases observed in the pH values of the BHO-amended with respect to the corresponding original soils. Indeed, *K*_f was significantly (negatively) correlated with soil pH (*r* = -0.831; *p* < 0.01), confirming the key role it plays in BS sorption as previously reported by Chirukuri and Atmakuru (2015) for instance. Thus, according to different authors (Kah and Brown, 2006; Gómez et al., 2019), increasing pH after addition of organic amendments such as BHO could lead to an increase in the ratio of the BS anion form which may be less easily adsorbed than the protonated fraction. However, the slight increase in the BS *K*_f values observed in non-flooded BHO-amended soils (SNT-BHO and ST-BHO) compared with the corresponding original soils (SNT and ST) in the aged year cannot be attributed to their different pH since both pH and *K*_f had the greatest values in BHO-amended soils (Table S1 and Table 2). This could well be ascribed to the additional sorption sites promoted by the significantly (*p* < 0.05) greater SSA (Table 1) observed in aged than in fresh BHO (Martin et al., 2012; Gámiz et al., 2019). Greater increases (by factors of 2.5 and 1.9) in

BS sorption were found by Gámiz et al. (2017) when two biochars produced from hardwood at a pyrolysis temperature similar (500 °C) to the BHO applied for this study were used as amendment, although this was a laboratory experiment in which the initial soil, with a very low K_f value (0.2), was amended with a dose of biochars approximately twice that of the present study, and aging effects were not measured. Similar findings were observed by Kaur et al. (2022) who found a significant positive correlation between BS sorption capacity and SSA, although in a study in which only a fresh biochar effect was measured.

Similar to sorption, BS desorption was significantly ($p < 0.001$) affected by which treatment was applied, as well as the effects in the two years (fresh and aged) being different as shown in the significance of the treatment \times year interaction (Table 2; $p < 0.001$). In the case of soils without BHO amendment, D values were lower in ST and SNT than in FT by factors of 2.0 and 1.3 and 1.4 and 1.7 for the first and second years of the experiment, respectively (Table 2). After BHO field addition, the values of D were significantly ($p < 0.05$) reduced in flooded and non-flooded treatments in both years, although this effect was more evident in the former. A decrease in desorption after rice straw biochar addition was also found for fomesafen (Khorram et al., 2018) and imazapyr and imazapic (Yavari et al., 2015), suggesting that the bond between BS and unamended soils is less robust than between BS and biochar particles (Ogura et al., 2021). Moreover, similarly to the original soils, BS desorption was significantly greater in TF-BHO than in NTS-BHO and TS-BHO for the fresh (by factors of 2.3 and 1.7) and aged (by factors of 1.5 and 1.4) years (Table 2), confirming that in unamended and BHO-amended soils the sorbed BS may be more weakly retained in those under flooding than under non-flooding, irrespective of the tillage practices implemented. The order of BS desorption may be explained by the soil organic matter (TOC and WSOC) (Tables S1 and Table 2). Indeed, D was significantly and negatively correlated with TOC ($r = -0.497$; $p < 0.05$) and WSOC ($r = -0.333$; $p < 0.05$). These results agree with previous reports of lower reversibility of BS (Gómez et al., 2019) and another anionic herbicide (MCPA) (López-Piñero et al., 2014) with increasing TOC and WSOC in rice and olive grove soils, respectively, both amended with olive mill waste. However, greater reversibility of terbuthylazine and diuron (Cabrera et al., 2007) and metribuzine (López-Piñero et al., 2013) was also found in olive mill waste amended soils than in unamended soils, which was attributed to the greater WSOC in the former, coherent with the desorption capacity of pesticides applied to soils being influenced not just by the most reactive and mobile source of soil carbon but also by the pesticides' diversity of chemical structures. Compared with the fresh year, a marked increase in sorption reversibility was observed in the soils after BHO aging (Table 2), which could be due to the significant differences ($p < 0.05$) found between the micropore volume to total pore volume ratios of the fresh and aged BHO (Table S2) (Khorram et al., 2018). Also, this increase in BS desorption because of the aging effect may be attributable to blockage in adsorption sites by minerals, acids, and oxides in soils (Ogura et al., 2021), which would have been more significant under flooding conditions. Our results suggest that, besides a decline in the risk of water resource contamination as a consequence of the increased sorption capacity in non-flooded BHO treatments, a better bioavailability and weed control effectiveness of BS could also be expected in both non-flooded and flooded BHO treatments with aging time.

3.2. Dissipation studies

The BS dissipation curves and DHA for unamended and BHO-amended soils are shown in Fig. 1. For the fresh and aged years, the data fit first-order kinetics for non-flooded ($R^2 > 0.870$) and flooded ($R^2 > 0.855$) conditions (Table 3). In each of the two years, the DHA values measured for the whole incubation period (DHAT) were lower under non-flooded than under flooded conditions of incubation, especially in the soils under flooding irrigation, with DHAT values in these treatments being up to factors of 3.0 (year fresh) and 3.1 (year aged) lower under non-flooded conditions of incubation (see Table 3). Gómez et al. (2019) also found lower values of DHAT under non-flooded than flooded conditions of

incubation, although using olive mill waste as amendment of organic type in rice-cropping soils following the application of BS. BHO application with statistical significance ($p < 0.05$) increased DHAT values in all treatments and under both incubation conditions, an effect which is attributable to the greater organic matter content of the BHO-amended soils. Indeed, significant positive correlations were found between DHAT and TOC under flooding ($r = 0.403$, $p < 0.05$) and non-flooding ($r = 0.541$, $p < 0.01$) incubation conditions. These results are consistent with a previous meta-analysis by Liao et al. (2022) who observed DHA increases when biochar produced at low temperature is applied, suggesting that TOC is one of the dominant factors influencing biochar effects on soil enzyme activities.

The BS dissipation was significantly ($p < 0.001$) treatment affected. The differences before with respect to after BHO aging are shown by the significance ($p < 0.001$) of the interaction treatment \times year (Table 3). As was to be expected according to the K_f values, overall a significant increase in the BS persistence was observed for the unamended and BHO-amended treatments of the aged compared with the corresponding fresh-year soils, with $t_{1/2}$ values up to 1.5 times greater for treatments without BHO amendment in both experimental incubation conditions and up to 1.4 and 1.3 times greater for treatments with BHO amendment under non-flooded and flooded conditions of incubation, respectively (Tables 2 and 3).

For soils without BHO amendment, the $t_{1/2}$ values varied from 31.9 to 86.4 d and from 34.4 to 129 d under non-flooded and flooded conditions of incubation, respectively (Table 3). These are of the same order as those found by López-Piñero et al. (2016) under flooded (45.4 to 131.8 d) but slightly greater than those under non-flooded (31.0 to 51.5 d) experimental conditions. However, the values of the present work are much greater than those reported by Gámiz et al. (2017) of 21 d for a non-flooded type of condition, although this was for a soil of much lower capacity for sorption ($K_f = 0.21$) which might have the result of greater biodegradation availability of the compound, and with the samples being moistened to 30 % of field capacity. Except for the FT treatment, the BS persistence for soils without BHO amendment was significantly ($p < 0.05$) lower in the soils under non-flooded than under flooded experimental conditions in the two years of the study, with $t_{1/2}$ values increasing up to 1.4- and 1.9-fold for year one and the year two of the study, respectively (see Table 3). Kalsi and Kaur (2019) and Sharma et al. (2020) also found lesser persistence of BS under non-flooded than under flooded conditions of incubation as a consequence of a poorer ability of the anaerobic microbial community to dissipate BS, showing soil moisture to be a major factor influencing herbicide persistence because of its being essential for microbial activity. Furthermore, despite BS sorption being significantly greater in the treatment under flooding (FT) than in those under sprinkler irrigation (SNT and ST), the BS dissipation rate was significantly ($p < 0.05$) greater in FT than in SNT and ST in both years of the study, with $t_{1/2}$ values increasing up to 1.9-fold in SNT and ST under non-flooded, and up to 2.3- and 2.7-fold in SNT and ST, respectively, under flooded incubation conditions (Table 3). When only original soils were included in a correlation analysis, $t_{1/2}$ showed a significant positive correlation with pH for non-flooded ($r = 0.736$, $p < 0.01$) and flooded ($r = 0.685$, $p < 0.01$) incubation conditions, indicating that BS dissipation rates decreased in response to increased pH of the soil that resulted from the conventional flooding to alternative sprinkler irrigation regime transition irrespective of whether or not tillage was applied. This is consistent with Chirukuri and Atmakuru (2015) and Kalsi and Kaur (2019) who reported that BS was less stable and more available for dissipation with decreasing soil pH due to diminished hydrolysis of this compound at the higher pH values. In addition, Chirukuri and Atmakuru (2015) found that TOC had a positive influence on BS dissipation rates, although their study used 21 unamended soils from different locations with a wider range of TOC values (3.5–44 g kg^{-1}) than in our work (9.3–10.7 g kg^{-1}).

As was observed for the original soils, the BS persistence for soils with BHO amendment was also significantly ($p < 0.05$) lower in the non-flooded than the flooded experimental conditions soils in the two years (fresh and aged), although only for the treatments under non-flooding

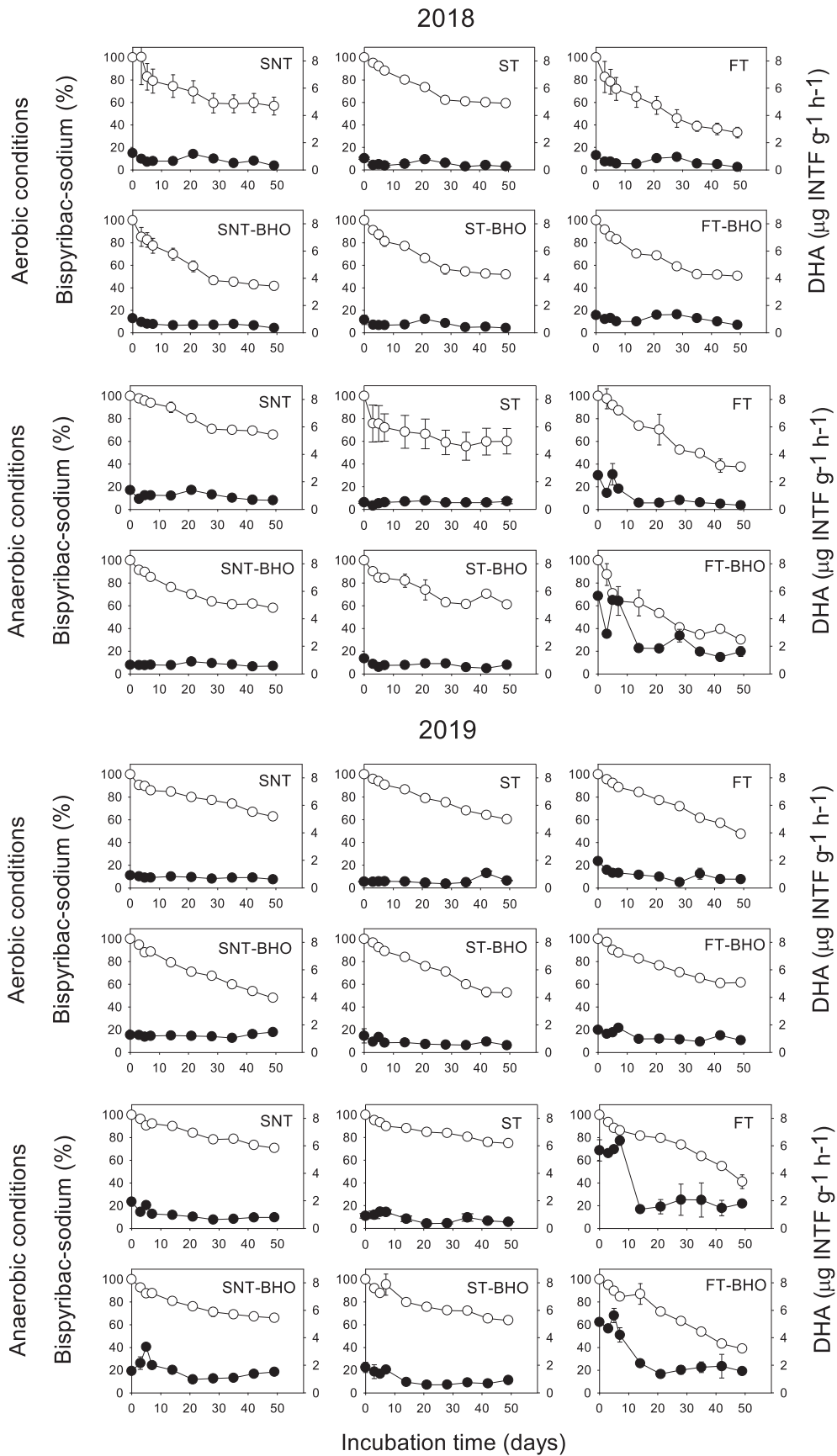


Fig. 1. Effect of different management regimes on dehydrogenase activity (●) and bispyribac-sodium dissipation (○). Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in most cases. Treatments are: no-tillage and sprinkler irrigation without (SNT) or with biochar application (SNT-BHO); conventional tillage and sprinkler irrigation without (ST) or with biochar application (ST-BHO); continuous flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FT-BHO).

Table 3
Effect of different management regimes on dehydrogenase activity and bispyribac-sodium dissipation parameters.

	$t_{1/2\ 80\%}$ (days)	$R^2_{80\%}$	$t_{1/2\ 1:1.25}$ (days)	$R^2_{1:1.25}$	DHAT _{80%} ($\mu\text{g INTF g}^{-1}\ \text{h}^{-1}$)	DHAT _{1:1.25}} ($\mu\text{g INTF g}^{-1}\ \text{h}^{-1}$)
2018						
SNT	60.6dA	0.871	75.0cA	0.950	6.35bA	6.61bA
SNT-BHO	38.1bA	0.940	63.8bA	0.931	7.35cA	9.91cA
ST	59.5dA	0.934	86.6dA	0.855	4.49aA	5.00aA
ST-BHO	49.8cA	0.935	76.9cA	0.769	6.12bA	6.59bA
FT	31.9aA	0.961	34.4aA	0.955	6.05bA	10.5cA
FT-BHO	48.4cA	0.944	31.3aA	0.899	10.1dA	30.2dA
2019						
SNT	86.4cB	0.954	105 dB	0.945	7.62bA	10.6bA
SNT-BHO	48.6aB	0.992	85.9cB	0.931	12.3 dB	16.8cB
ST	67.7bB	0.992	129eB	0.955	4.96aB	7.50aB
ST-BHO	50.4aA	0.982	79.9cA	0.897	7.49bA	10.8bB
FT	49.4aB	0.979	46.6bB	0.914	9.86cB	30.2dA
FT-BHO	66.3bB	0.967	36.4aB	0.959	12.0dA	33.6cB
Y	492***	–	142***	–	386***	2404***
F-values						
M	252***	–	187***	–	188***	1315***
F-values						
Y x M	35.5***	–	14.5***	–	58.8***	673***
F-values						

Half-lives: $t_{1/2\ 80\%}$ in soils at 80 % field water capacity; $t_{1/2\ 1:1.25}$ in soils with 1:1.25 (w/v) (soil/water) moisture content. DHAT, total dehydrogenase activity considering all the incubation times in soils conditioned to 80 % field capacity and 1:1.25 (w/v) (soil/water) moisture content. The data presented are mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y x M, interaction year x management regime; F-values indicate the significance levels * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively, and NS: not significant. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lowercase letters) and between years within the same management regime (uppercase letters).

irrigation (SNT-BHO and ST-BHO). Thus while for these treatments the $t_{1/2}$ values increased by factors of 1.7 and 1.8 for the treatment under flooding irrigation (FT-BHO) they decreased by factors of 1.6 and 1.8 for the fresh and residual years, respectively (Table 3). This decrease may be explained by the DHAT values which resulted to be factors of 3.0 (fresh) and 2.8 (aged) greater in FT-BHO under flooded than under non-flooded conditions, respectively (Table 3). Indeed, $t_{1/2}$ was negatively correlated significantly with DHAT for non-flooded ($r = -0.539$, $p < 0.01$) and flooded ($r = -0.620$, $p < 0.01$) experimental incubation conditions. The field BHO application significantly ($p < 0.05$) decreased BS persistence in all treatments and under both incubation conditions, except for FT-BHO under non-flooded conditions in which, relative to FT, the $t_{1/2}$ values increased from 31.9 to 48.4 d and from 49.4 to 66.3 d for the fresh and aged years, respectively (Table 3). This increase may be explained by the expected lesser availability of BS for dissipation with increasing soil pH from 5.5 to 6.4 (fresh year) and from 5.6 to 6.5 (aged year) (Table S1), coupled with the poorer ability of soil microbial communities to degrade this compound due to their lack of adaptation to aerobic conditions after 14 years under flooding irrigation management (Sharma et al., 2020). The observed decrease in BS persistence after BHO amendment was more evident in the aged year, in which the $t_{1/2}$ values were 1.2, 1.6, and 1.3 times lower in SNT-BHO, ST-BHO, and FT-BHO, as well as lower by factors of 1.3 and 1.8 in ST-BHO and SNT-BHO than in corresponding unamended soils, for flooded conditions of incubation and non-flooded conditions, respectively (see Table 3). In accordance with Khorram et al. (2016), the observed enhancement in BS dissipation after BHO application may be attributed to microbial stimulation as a result of the high organic matter content present in this amendment. Indeed, $t_{1/2}$ was significantly negatively correlated with TOC for non-flooded ($r = -0.471$, $p < 0.01$) and flooded ($r = -0.420$, $p < 0.01$) incubation conditions. Significant decrease in BS persistence after rice straw biochar application has been reported by Sharma et al. (2020) under flooded and non-flooded conditions, although

unlike our work this was in a laboratory study with soils not under different management regimes of tillage and irrigation and without measuring any aging effect. However, Gámiz et al. (2017) found longer persistence of BS in a soil that had been amended using two types of biochars produced from hardwood, although that study was conducted only under a non-flooded condition in which the biochars were pyrolysed at a higher temperature (700 °C) than the BHO in our study (550 °C), which could mean opposite effects on soil enzymes activities (Liao et al., 2022), thereby affecting the herbicides dissipation. Likewise, other studies found increases in persistence of different pesticides (e.g. MCPA, carbofuran and dimethyl disulphide) in soils amended with different biochars (Khorram et al., 2016; Han et al., 2017). Besides differences in the soils' physicochemical properties due to the different management regimes, these contradictory results also highlight how important are the particular characteristics of the pesticides and biochar when their behaviour is analysed in amended soils (Sharma et al., 2020).

3.3. Leaching studies

Fig. 2 shows the BS breakthrough curves. Table 4 lists the proportions of BS first leached and then extracted from the columns of soil once terminated the leaching study. Total BS leaching was affected significantly ($p < 0.001$) by the treatment, and there were differences between the two years (fresh and aged) as shown in the significance ($p < 0.05$) of the interaction treatment x year (see Table 4). In soils without BHO amendment, the amount of BS leached ranged from 44.6 % to 58.3 % (year 2018) and from 58.1 % to 70.4 % (year 2019) of the total of the compound initially applied (Table 4), which are somewhat greater values than those reported (40.2–55.3 %) by Gómez et al. (2019) also in rice soils. Greater percentages of leached BS (76.3–87.1 %) were found, however, by Kaur et al. (2021), although in alkaline soils (pH = 8.0–8.8) with very little organic matter content (TOC = 1.4–3.6 g kg⁻¹). The total of BS leached was greater in SNT and ST than in FT by factors of 1.3 and 1.3 and 1.1 and 1.2, for the first and the second year of the experiment, respectively, suggesting that the soil property changes following the implementation of alternative rice production under non-flooding irrigation could enhance the leaching of BS, especially under tillage management. These results are consistent with those reported by Gómez et al. (2019) who, also for rice soils from Spain, reported a greater amount of BS leached in SNT and ST than in FT management, which was attributed to the lower BS sorption capacity and much greater persistence observed in the treatments under non-flooding irrigation. Thus, in the present study (fresh year), the values of K_f in FT were 2.2 and 1.9 times greater (Table 2), and the values of $t_{1/2}$ 2.2 and 2.5 times lower (Table 3) than in SNT and ST, respectively.

Despite the significant decrease in BS sorption capability observed in all treatments with BHO amendment in the fresh year and in the FT-BHO treatment in the aged year (Table 2), except for the SNT treatment, the field BHO amendment was followed by a decline in BS leaching from 58.3 % and 44.6 % and from 70.4 % and 58.1 % in ST and FT, to 50.1 % and 38.3 % and 63.6 % and 50.3 % in the homologue amended soils for the fresh and aged years, respectively (Table 4; Fig. 2). This may be attributable to the lesser persistence observed in the ST-BHO and FT-BHO relative to the homologue non-amended treatments (see Tables 3 and 4). In fact, the proportion of BS leached was positively correlated with $t_{1/2}$ values under non-flooding ($r = 0.475$, $p < 0.01$) and flooding ($r = 0.827$, $p < 0.01$) incubation conditions. These results agree with Gómez et al. (2019) who, also for rice soils, attributed the significant decrease observed in BS leaching of amended compared with unamended soils to a lower persistence, although that study used olive mill waste instead of BHO as organic amendment. However, despite the significant decrease in BS persistence also observed in SNT-BHO compared with SNT, no significant differences ($p > 0.05$) between these cases were observed for the amount corresponding to BS leached in the two years (fresh and aged; see Table 4). An explanation may be the greater content of WSOC found for the treatments under no-tillage which could act as co-transporter for BS (Peña et al., 2015), and this could have counterbalanced the favourable effect of the

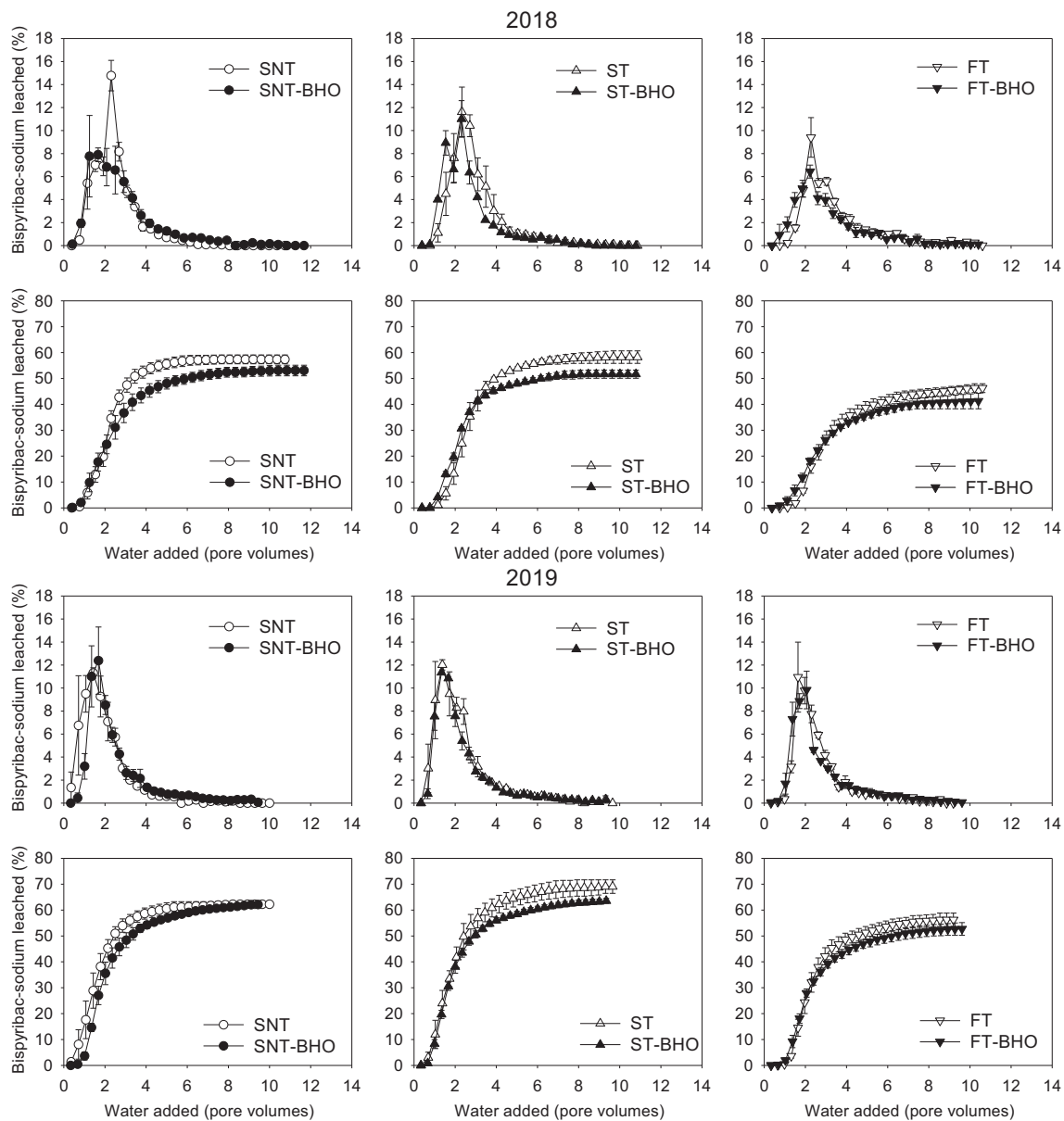


Fig. 2. Effect of different management regimes on the relative (above) and cumulative (below) breakthrough curves of bispyribac-sodium. Vertical bars represent one standard error of the mean. Treatments are: no-tillage and sprinkler irrigation without (SNT) or with biochar application (SNT-BHO); conventional tillage and sprinkler irrigation without (ST) or with biochar application (ST-BHO); continuous flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FT-BHO).

decreased persistence on the reduction of BS leaching. Indeed, a significant positive correlation ($r = 0.444, p < 0.01$) was found between the percentage of BS leached and WSOC. Therefore, although the transition from a flooding to a non-flooding irrigation regime could enhance the risk of water contamination by BS, our results suggest the fresh or aged BHO may reduce this effect in both irrigation systems, particularly under tillage practices. Similar findings were observed by Kaur et al. (2022), who indicated that the application of rice-straw biochars might be an effective management practice in controlling the leaching potential of BS. In addition, for a range of different herbicides, biochar has been shown to have a great potential to reduce the leaching capacity of these compounds (e.g., Trigo et al., 2016; Mendes et al., 2018). However, López-Piñero et al. (2022) reported that, after BHO aging, the capacity of this amendment to mitigate clomazone leaching decreased, especially under flooding management and conventional tillage, highlighting how the behaviour of applied pesticides in soils with BHO amendment strongly depends on properties specific to the compound selected.

At termination of the trial concerning leaching, no significant differences ($p > 0.05$) were found between managements or years in the total amount of BS remaining in the soil columns (Table 4). Nonetheless, except for the treatment with flooding irrigation, the amounts of BS recovered were on average 1.9 and 1.6 times lower in the treatments with BHO amendment (SNT-BHO and ST-BHO) than the homologue unamended soils for the fresh and aged years, respectively. This is coherent with the results of the dissipation study, with the smaller amount of BS recovered in BHO-amended soils being attributable to its lower persistence. Indeed, there was a significant positive correlation of the BS recovered with the $t_{1/2}$ values ($r = 0.704, p < 0.01$).

3.4. Weed control efficacy

The weed control efficacy (WCE) of BS for unamended and BHO-amended soils is shown in Fig. 3. The WCE was significantly ($p < 0.001$) affected by treatment, there being differences between the two years of

Table 4
Effect of different management regimes on bispyribac-sodium leaching parameters.

	Initial Pore volume [†]	Max. Concentration leached (µM)	Total leached (%)	Total extracted (%)	not recovered (%)
2018					
Snt	0.768bB	1.35cA	57.4dA	5.60aA	37.0aA
Snt-bho	0.417aA	0.699abA	54.4dA	2.81aA	42.8aB
st	1.16cB	1.03bcA	58.3dA	7.42aA	34.3aB
st-bho	0.770bA	0.967abcA	50.1cA	4.01aA	45.9bB
ft	1.14cB	0.837abA	44.6bA	1.46aA	53.9cB
ft-Bho	0.744bB	0.571aA	38.3aA	2.51aA	59.2cB
2019					
Snt	0.357aA	0.991aA	62.2cA	12.6aA	25.2aA
Snt-bho	0.675bB	1.09aA	62.1cB	7.24aA	30.6aA
st	0.690bA	1.05aA	70.4 dB	7.64aA	22.0aA
st-bho	0.667bA	0.998aA	63.6cB	4.99aA	31.4aA
ft	0.657bA	0.955aA	58.1bB	4.92aA	37.0abA
ft-bho	0.343aA	0.850aA	50.3aB	6.13aA	43.5bA
y F-values	523***	0.778NS	251***	0.969NS	55.1***
m F-values	162***	3.80*	85.9***	1.17NS	18.6***
y x M	103***	1.33NS	4.64*	1.20NS	1.37NS
F-values					

The ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; F-values indicate the significance levels * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively, and NS: not significant. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lowercase letters) and between years within the same management regime (uppercase letters).

[†]Pore volume for initiation of the herbicide's leaching.

BHO aging. This is shown in the significance ($p < 0.001$) of the interaction treatment × year (see Table S3). In soils without BHO amendment, and for both years, the efficacy of BS against *E. crus-galli* L. was greater in the treatments under non-flooding than under flooding types of irrigation, regardless of which tillage system had been used, although this effect was only significant ($p < 0.05$) in the first year of the study with WCE values decreasing from 80.4 % (SNT) and 83.8 % (ST) to 56.4 % (FT) (Fig. 3). When only original soils were included in the correlation analysis, WCE showed a significant negative correlation with K_f values ($r = -0.925$, $p < 0.01$), indicating that a decrease in the sorption capacity of BS resulting from the transition from flooding to sprinkler irrigation, as was discussed above in the sorption-desorption section, could enhance the weed control effectiveness of this compound.

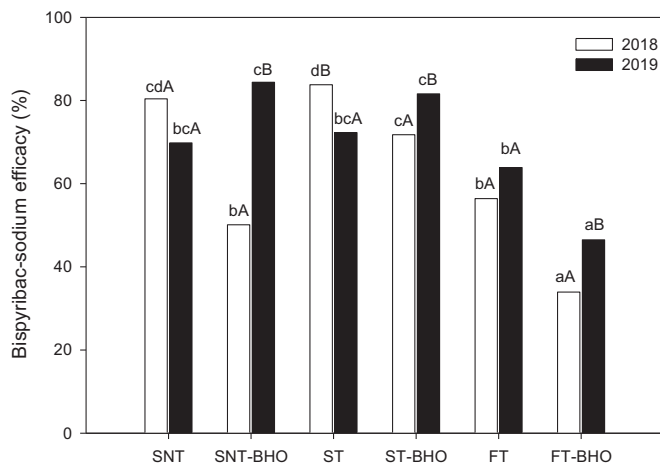


Fig. 3. Effect of different management regimes on bispyribac-sodium efficiency against *Echinochloa crus-galli* L. Beauv. Treatments are: sprinkler irrigation and no-tillage without (SNT) or with biochar application (SNT-BHO); sprinkler irrigation and conventional tillage without (ST) or with biochar application (ST-BHO); traditional flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FT-BHO).

The BHO application significantly ($p < 0.05$) influenced the WCE of BS in flooded and non-flooded treatments for both years. However, compared with the corresponding original soils, in the fresh year the application of BHO decreased WCE BS values in SNT-BHO, ST-BHO, and FT-BHO 1.6-, 1.2-, and 1.7-fold, in the aged case these values also decreased in FT-BHO by a factor of 1.4 but increased, although without significance ($p > 0.05$), in SNT-BHO and ST-BHO (by factors of 1.2 and 1.1, respectively; Fig. 3), indicating that the impact of BHO amendment on the effectiveness of BS in soils managed under distinct tillage and irrigation practices was time dependent due to the aging process. These results may in part be attributed to the significantly ($p < 0.05$) lower percentage of BS desorption observed in all BHO-amended soils compared with unamended soils, especially in the fresh year (Table 2), which could have lessened its availability to control *E. crus-galli* L. Therefore, as suggested by Mendes et al. (2019), it is extremely relevant to gain a better understanding of how biochar application affects herbicide sorption-desorption to determine these chemicals' weed control efficacy. Moreover, the findings might also have their explanation in the observed lower BS persistence for the BHO-amended soils compared with their corresponding original soils (Table 3). Indeed, WCE was significantly positively correlated with $t_{1/2}$ values ($r = 0.625$, $p < 0.01$). These results agree with Kalsi and Kaur (2019) who indicated that dissipation is one of the fundamental processes which determine the effect of herbicides on the environment as well as their weed control efficacy. However, the increases in the effectiveness of BS observed in non-flooded BHO-amended soils (SNT-BHO and ST-BHO) compared with the corresponding original soils (SNT and ST) in the aged year cannot be attributed to differences in their persistence, since the greatest values in WCE (Fig. 3) and lowest in $t_{1/2}$ (Table 3) corresponded to those BHO-amended soils. This could well be ascribed to the observed much lesser desorption of BS in the fresh than in the aged amended soils, given that D increases from 5.92 % and 7.97 % to 21.1 % and 22.3 % for SNT-BHO and ST-BHO, respectively (Table 2), which may lead to an increase in the herbicide's bioavailability. Our results contrast with those of Gámiz et al. (2017) who found no differences in BS efficacy against *Eruca vesicaria* plants in unamended and amended soils with two different biochars, although that study was conducted only under non-flooding conditions in which the aging effect was not measured, and using compounds pyrolysed at a higher temperature (700 °C) with SSA values, on average, 15 times greater than the BHO amendment used in the present work.

4. Conclusions

The use of BHO as amendment in conventional and alternative rice production systems modified the environmental fate and efficacy of BS against weeds in a form that was dependent on the irrigation and tillage regimes implemented as well as on BHO that has aged. Consequence from the soil property (pH, TOC, WSOC) and BHO (SSA, pore-size distribution) changes, BS sorption together with its reversibility decreased for all the BHO-amended soils although, after the amendment's aging, while this effect on reversibility was maintained, that corresponding to sorption was present only in soils managed under conventional flooding management. As a consequence of microbial stimulation resulting from the high organic matter content present in the BHO, both the fresh and the aged amendments decreased BS persistence in the soil, whether under flooding or sprinkler irrigation. Despite the transition to sprinkler irrigation leading to more BS being leached, the lower persistence of this herbicide in fresh and aged BHO-amended soils reduced BS leaching, although only in soils under conventional tillage irrespective of the irrigation regime implemented. Further research, including the formation of possible metabolites in dissipation and leaching studies, is required for a better understanding of how the environmental fate of BS is influenced by alternative production systems using BHO amendment. Additionally, BS's weed control efficiency was enhanced as a consequence of the transition from flooding to sprinkler irrigation, reflecting the decrease in its sorption capacity and greater persistence. Also as a consequence of the changes in the sorption-desorption and dissipation processes, BHO reduced BS's efficiency in all the amended soils,

although after aging this effect only persisted in soils subjected to conventional flooding irrigation. Therefore, although alternative rice production systems using sprinkler irrigation might increase the risk of water contamination by BS, amendment with BHO can be an effective strategy to mitigate this risk under both flooding and sprinkler irrigation but only with conventional tillage. However, BHO amendment might also greatly reduce BS's weed control efficiency in soils under regardless of whether the system is sprinkler irrigation or flooding, although after a time of aging this effect would only persist for conventional flooding rice production.

CRedit authorship contribution statement

Antonio López-Piñero: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Carmen Martín-Franco:** Investigation, Methodology, Writing – original draft. **Jaime Terrón-Sánchez:** Investigation, Methodology, Writing – original draft. **Luis Andrés Vicente:** Investigation, Methodology, Writing – original draft. **Damián Fernández-Rodríguez:** Investigation, Methodology, Writing – original draft. **Ángel Albarrán:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Supervision, Validation, Writing – original draft. **José Manuel Rato Nunes:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **David Peña:** Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Supervision, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by Grant GR21038 and IB16075 funded by the Extremadura Regional Government, Grant RTI2018-095461-B-I00 funded by MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 and by “ERDF A way of making Europe”. Jaime Terrón Sánchez and Carmen Martín are recipients of a grant from the Extremadura Regional Government's Consejería de Economía, Comercio e Innovación co-financing ESF A way of making Europe (PD18025; PD18026). Luis Vicente and Damian Fernández are recipients of a grant-in-aid promoting the hiring of research support staff, awarded by the Extremadura Regional Government's SEXPE co-financing ESF Investing in your future (TE-0042-18; TE-0055-19).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157651>.

References

Abdel Ghani, S.B., Al-Rehiyani, S., El Agamy, M., Lucini, L., 2018. Effects of biochar amendment on sorption, dissipation, and uptake of fenamiphos and cadusafos nematicides in sandy soil. *Pest Manag. Sci.* 74 (11), 2652–2659. <https://doi.org/10.1002/ps.5075>.

Arunrat, N., Pumijumng, N., Sereenonchai, S., Chareonwong, U., Wang, C., 2020. Assessment of climate change impact on rice yield and water footprint of large-scale and individual farming in Thailand. *Sci. Total Environ.* 726, 137864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137864>.

Asadi, H., Ghorbani, M., Rezaei-Rashti, M., Abrishamkesh, S., Amirahmadi, E., Chengrong, C., Gorji, M., 2021. Application of Rice husk biochar for achieving sustainable agriculture and environment. *Rice Sci.* 28 (4), 325–343. <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2021.05.004>.

BPDB, 2019. Biopesticides Properties Database. University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/bpdb/>. (Accessed 17 January 2022).

Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W.C., Cornejo, J., 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agr. Food Chem.* 55 (12), 4828–4834. <https://doi.org/10.1021/jf070525b>.

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *J. Agr. Food Chem.* 59 (23), 12550–12560. <https://doi.org/10.1021/jf202713q>.

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 470–471, 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.080>.

Chirukuri, R., Atmakuru, R., 2015. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. *Chemosphere* 138 (16430), 932–939. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.029>.

Fangueiro, D., Becerra, D., Albarrán, Á., Peña, D., Sanchez-Llerena, J., Rato-Nunes, J.M., López-Piñero, A., 2017. Effect of tillage and water management on GHG emissions from Mediterranean rice growing ecosystems. *Atmos. Environ.* 150, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.020>.

Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Hermosín, M.C., Cox, L., 2017. Biochar soil additions affect herbicide fate: importance of application timing and feedstock species. *J. Agr. Food Chem.* 65 (15), 3109–3117. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00458>.

Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Celis, R., Cox, L., 2019. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. *Geoderma* 337, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.033>.

Gámiz, B., López-Cabeza, R., Velarde, P., Spokas, K.A., Cox, L., 2021. Biochar changes the bioavailability and bioefficacy of the allelochemical coumarin in agricultural soils. *Pest Manag. Sci.* 77 (2), 834–843. <https://doi.org/10.1002/ps.6086>.

García, C., Hernandez, T., Costa, C., Ceccanti, B., Masciandaro, G., Ciardi, C., 1993. A study of biochemical parameters of composted and fresh municipal wastes. *Bioresour. Technol.* 44 (1), 17–23. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90202-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90202-M).

García-Jaramillo, M., Trippe, K.M., Helmus, R., Knicker, H.E., Cox, L., Hermosín, M.C., Parsons, J.R., Kalbitz, K., 2020. An examination of the role of biochar and biochar water-extractable substances on the sorption of ionizable herbicides in rice paddy soils. *Sci. Total Environ.* 706, 135682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135682>.

Ghosh, D., Chethan, C.R., Chander, S., Kumar, B., Dubey, R.P., Bisen, H.S., Parey, S.K., Singh, P.K., 2021. Conservation tillage and Weed Management practices enhance farmers income and system productivity of Rice-wheat cropping system in Central India. *Agr. Res.* 10 (3), 398–406. <https://doi.org/10.1007/s40003-020-00508-w>.

Gómez, S., Fernández, D., Peña, D., Albarrán, Á., López-Piñero, A., 2019. Behaviour of bispyribac-sodium in aerobic and anaerobic rice-growing conditions with and without olive-mill waste amendment. *Soil Till. Res.* 194, 104333. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104333>.

Han, D., Yan, D., Cao, A., Fang, W., Liu, P., Li, Y., Ouyang, C., Wang, Q., 2017. Degradation of dimethyl disulphide in soil with or without biochar amendment. *Pest Manag. Sci.* 73 (9), 1830–1836. <https://doi.org/10.1002/ps.4545>.

Haque, A.N.A., Uddin, M.K., Sulaiman, M.F., Amin, A.M., Hossain, M., Aziz, A.A., Mosharraf, M., 2021. Impact of organic amendment with alternate wetting and drying irrigation on rice yield, water use efficiency and physicochemical properties of soil. *Agronomy* 11 (8), 1529. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081529>.

Hyun, S., Lee, L.S., Rao, P.S.C., 2003. Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. *J. Environ. Qual.* 32 (3), 966–976. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.9660>.

Kah, M., Brown, C.D., 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188, 149–217. https://doi.org/10.1007/978-0-387-32964-2_5.

Kalsi, N.K., Kaur, P., 2019. Dissipation of bispyribac sodium in aridisols: impact of soil type, moisture and temperature. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.005>.

Kaur, P., Kaur, H., Cao, A., Kaur Kalsi, N., Bhullar, M.S., 2021. Evaluation of leaching potential of penoxsulam and bispyribac sodium in Punjab soils under laboratory conditions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1970148>.

Kaur, P., Sharma, N., Kaur, K., 2022. Influence of pyrolysis temperature on rice straw biochar properties and their effect on dynamic changes in bispyribac-sodium adsorption and leaching behaviour. *Pedosphere* 32 in press.

Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J. Environ. Sci. China* 44, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027>.

Khorram, M.S., Sarmah, A.K., Yu, Y., 2018. The effects of biochar properties on fomesafen adsorption-desorption capacity of biochar-amended soil. *Water Air Soil Pollut.* 229 (3), 60. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3603-2> 1–13.

Koide, R.T., Petprakob, K., Peoples, M., 2011. Quantitative analysis of biochar in field soil. *Soil Biol. Biochem.* 43 (7), 1563–1568. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.006>.

Kookana, R.S., 2010. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Aust. J. Soil Res.* 48 (6–7), 627–637. <https://doi.org/10.1071/SR10007>.

Kumar, U., Behera, S., Saha, S., Das, D., Guru, P.K., Kaviraj, M., Munda, S., Adak, T., Nayak, A.K., 2020. Non-target effect of bispyribac sodium on soil microbial community in paddy soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 189, 110019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110019>.

Li, S., Ma, Q., Zhou, C., Yu, W., Shangguan, Z., 2021. Applying biochar under topsoil facilitates soil carbon sequestration: a case study in a dryland agricultural system on the Loess Plateau. *Geoderma* 403, 115186. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115186>.

- Liao, X., Kang, H., Haidar, G., Wang, W., Malghani, S., 2022. The impact of biochar on the activities of soil nutrients acquisition enzymes is potentially controlled by the pyrolysis temperature: a meta-analysis. *Geoderma* 411, 115692. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115692>.
- López-Piñero, A., Peña, D., Albarrán, A., Becerra, D., Sánchez-Llerena, J., 2013. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. *J. Environ. Manag.* 122, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.006>.
- López-Piñero, A., Peña, D., Albarrán, T., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D., 2014. Long-term effects of olive mill waste amendment on the leaching of herbicides through undisturbed soil columns and mobility under field conditions. *Soil Till. Res.* 144, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.08.001>.
- López-Piñero, A., Sánchez-Llerena, J., Peña, D., Albarrán, Á., Ramírez, M., 2016. Transition from flooding to sprinkler irrigation in Mediterranean rice growing ecosystems: effect on behaviour of bispyribac sodium. *Agric. Ecosyst. Environ.* 223, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.03.003>.
- López-Piñero, A., Sánchez-Terrón, J., Martín-Franco, C., Peña, D., Vicente, L.A., Gómez, S., Fernández-Rodríguez, D., Albarrán, Á., 2022. Impacts of fresh and aged holm-oak biochar on clomazone behaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation. *Geoderma* 413, 115768. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115768>.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación) collab, 2019. Cultivos herbáceos e industriales: el arroz. <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/arroz/>. (Accessed 2 April 2022).
- Martin, S.M., Kookana, R.S., Van Zwieten, L., Krull, E., 2012. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. *J. Hazard. Mater.* 231–232, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.040>.
- Mascanzoni, E., Perego, A., Marchi, N., Scarabel, L., Panozzo, S., Ferrero, A., Acutis, M., Sattin, M., 2018. Epidemiology and agronomic predictors of herbicide resistance in rice at a large scale. *Agron. Sustain. Dev.* 38 (6), 68. <https://doi.org/10.1007/s13593-018-0548-9>.
- Mendes, K.F., Hall, K.E., Takeshita, V., Rossi, M.L., Tomisielo, V.L., 2018. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotrione in a tropical soil. *Geoderma* 316, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.017>.
- Mendes, K.F., Olivatto, G.P., de Sousa, R.N., Junqueira, L.V., Tomisielo, V.L., 2019. Natural biochar effect on sorption-desorption and mobility of diclosulam and pendimethalin in soil. *Geoderma* 347, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.03.038>.
- Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G., 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 102, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.006>.
- Mohammed, U., Aimrun, W., Amin, M.S.M., Khalina, A., Zubairu, U.B., 2016. Influence of soil cover on moisture content and weed suppression under system of rice intensification (SRI). *Paddy Water Environ.* 14 (1), 159–167. <https://doi.org/10.1007/s10333-015-0487-x>.
- Muñoz, A., López-Piñero, A., Ramírez, M., 2007. Soil quality attributes of conservation management regimes in a semi-arid region of south western Spain. *Soil Till. Res.* 95 (1–2), 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.still.2007.01.009>.
- Ogura, A.P., Lima, J.Z., Marques, J.P., Massaro Sousa, L., Rodrigues, V.G.S., Espindola, E.L.G., 2021. A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: current status and challenges for soil application. *J. Environ. Manag.* 300, 113753. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113753>.
- Oleszczuk, P., Joško, I., Futa, B., Pasieczna-Patkowska, S., Pałys, E., Kraska, P., 2014. Effect of pesticides on microorganisms, enzymatic activity and plant in biochar-amended soil. *Geoderma* 214–215, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.010>.
- Peña, D., López-Piñero, A., Albarrán, Á., Becerra, D., Sánchez-Llerena, J., 2015. Environmental fate of the herbicide MCPA in agricultural soils amended with fresh and aged de-oiled two-phase olive mill waste. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (18), 13915–13925. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4622-4>.
- Peng, S., Bouman, B., Visperas, R.M., Castañeda, A., Nie, L., Park, H.-K., 2006. Comparison between aerobic and flooded rice in the tropics: agronomic performance in an eight-season experiment. *Field Crop Res.* 96 (2–3), 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2005.07.007>.
- Pradhan, D., Singh, R.K., Verma, S.K., 2020. Genotoxic potential assessment of the herbicide bispyribac-sodium in a fresh water fish *Clarias batrachus* (Linn.). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 105 (5), 715–720. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03003-8>.
- Sánchez-Llerena, J., López-Piñero, A., Albarrán, Á., Peña, D., Becerra, D., Rato-Nunes, J.M., 2016. Short and long-term effects of different irrigation and tillage systems on soil properties and rice productivity under Mediterranean conditions. *Eur. J. Agron.* 77, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.04.005>.
- Sharma, N., Kaur, P., Jain, D., Bhullar, M.S., 2020. In-vitro evaluation of rice straw biochars' effect on bispyribac-sodium dissipation and microbial activity in soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 191, 110204. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110204>.
- Si, Y., Wang, M., Tian, C., Zhou, J., Zhou, D., 2011. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.* 123 (1–2), 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.008>.
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K.E.C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J.T., 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Sci. Total Environ.* 751, 141607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>.
- Singh, N., Singh, S.B., 2015. Adsorption and leaching behaviour of bispyribac-sodium in soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94 (1), 125–128. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1420-5>.
- Singh, M., Bhullar, M.S., Gill, G., 2018. Integrated weed management in dry-seeded rice using stale seedbeds and post sowing herbicides. *Field Crop Res.* 224, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2018.03.002>.
- Spanu, A., Langasco, I., Serra, M., Deroma, M.A., Spano, N., Barracu, F., Pilo, M.I., Sanna, G., 2021. Sprinkler irrigation in the production of safe rice by soils heavily polluted by arsenic and cadmium. *Chemosphere* 277, 130351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130351>.
- Stenert, C., De Mello, I.C.M.F., Pires, M.M., Knauth, D.S., Katayama, N., Maltchik, L., 2018. Responses of macroinvertebrate communities to pesticide application in irrigated rice fields. *Environ. Monit. Assess.* 190, 74. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6425-1>.
- Sun, H., Zhang, H., Min, J., Feng, Y., Shi, W., 2016. Controlled-release fertilizer, floating duckweed, and biochar affect ammonia volatilization and nitrous oxide emission from rice paddy fields irrigated with nitrogen-rich wastewater. *Paddy Water Environ.* 14 (1), 105–111. <https://doi.org/10.1007/s10333-015-0482-2>.
- Takaya, C.A., Fletcher, L.A., Singh, S., Anyikude, K.U., Ross, A.B., 2016. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere* 145, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.052>.
- Thammasom, N., Vityakon, P., Lawongsa, P., Saenjan, P., 2016. Biochar and rice straw have different effects on soil productivity, greenhouse gas emission and carbon sequestration in Northeast Thailand paddy soil. *Agric. Nat. Resour.* 50 (3), 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2016.01.003>.
- Trigo, C., Cox, L., Spokas, K., 2016. Influence of pyrolysis temperature and hardwood species on resulting biochar properties and their effect on azimsulfuron sorption as compared to other sorbents. *Sci. Total Environ.* 566, 1454–1464. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.027>.
- Vieira, D.C., Noldin, J.A., Deschamps, F.C., Resgalla, C., 2016. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. *Chemosphere* 162, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.046>.
- Wong, J.T.F., Chen, Z., Wong, A.Y.Y., Ng, C.W.W., Wong, M.H., 2018. Effects of biochar on hydraulic conductivity of compacted kaolin clay. *Environ. Pollut.* 234, 468–472. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.079>.
- Yang, S., Xiao, Y., Sun, X., Ding, J., Jiang, Z., Xu, J., 2019. Biochar improved rice yield and mitigated CH4 and N2O emissions from paddy field under controlled irrigation in the Taihu Lake region of China. *Atmos. Environ.* 200, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.003>.
- Yavari, S., Malakhamad, A., Sapari, N.B., 2015. Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (18), 13824–13841. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5114-2>.

Supplementary Material: "Environmental fate and efficiency of bispyribac-sodium in rice soils under conventional and alternative production systems affected by fresh and aged biochar amendment"

Text S1. The conditions used were the following: Nova-Pack C18 column (150 mm length \times 4.6 mm i.d.), mobile phase of acetonitrile/water (55:45, v/v) containing 0.1% phosphoric acid at a flow rate of 1 mL min⁻¹, column temperature 30°C, 25 μ L injection volume, and UV detection at 248 nm. External calibration curves with standard BS solutions between 0.05 μ M and 10 μ M were used in the calculations. The repeatability was evaluated by six repeated injections of BS standards. This test was also carried out on a different day and in different media (distilled water, CaCl₂ 0.01 M, and an extracting agent) in order to verify the reproducibility. Adequate linearity and precision ($R^2 \geq 0.999$) and relative standard deviation $< 2\%$) were obtained. The measurements with control samples (without BS) at the band maxima of UV spectra for BS showed that there were no interfering peaks at the retention times of the herbicide. The detection and quantification limits under these conditions were 0.0068 μ M and 0.0223 μ M, respectively.

Text S2. Total C, H, and N contents of BHO were determined by combustion (950°C) using a CHNS628 analyser (LECO, United States). The water-soluble organic carbon (WSOC) content was extracted with 0.01 M CaCl₂ de-ionized water at a 20:1 (CaCl₂ to BH) ratio and determined by analysis with a TOC-V analyser (Shimadzu, Japan). The ash content was measured by BHO combustion in a muffle furnace at 750°C for 6 h. Oxygen content was calculated through mass difference based on total C, H, and N determinations. The BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area (SSA) was measured by N₂ adsorption at 77 K using a Quadrasorb Evo analyser (Quantachrome

Instruments, United States). The surface functional groups of biochar samples were analysed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Nicolet IS10, Thermo Scientific). The BHO porosity and pore size distribution (from 1×10^5 to 1 nm) were determined using a Poremaster 33GT mercury intrusion porosimeter (Quantachrome Instruments, United States). Electrical conductivity and pH were measured in a 1:5 (w/v) BHO/water suspension using a conductivity meter and a pH meter, respectively.

Text S3. According to FTIR results (Figure S1), the peaks appearing between 704 - 878 cm^{-1} correspond to aromatic C-H and are presented in both fresh and aged biochar. Peaks at 1030 and 1090 cm^{-1} were only observed in the aged biochar can be assigned to C-O stretching from polysaccharides groups. Peaks at 1387 and 1615 cm^{-1} were indicative of C=C stretching from aromatic carbon bonds, being more intensive in aged biochar. The band at 1714 cm^{-1} corresponds to C=O stretching from carboxyl group was only found in the aged biochar.

Text S4. The BS sorption-desorption experiments were done in triplicate using a batch equilibration method. Equilibrium concentrations in the supernatants were determined by HPLC. The amount of BS sorbed (C_s) was calculated from the difference between the initial (C_i) and the equilibrium (C_e) solution concentrations. Desorption was measured immediately after sorption by successive dilution from the 20 μM initial concentration points. The 5 mL of supernatant removed for the sorption analysis was replaced with 5 mL of 0.01 M CaCl_2 . The samples were resuspended, shaken for another 24 h, centrifuged, and the equilibrium concentration in the supernatant was determined. This desorption procedure was repeated thrice. The herbicide sorption and desorption experiments were fitted to the empirical Freundlich equation, $C_s = K_f C_e \exp(1/n_f)$, where C_s ($\mu\text{M kg}^{-1}$) is the amount of herbicide sorbed at the equilibrium concentration C_e ($\mu\text{M L}^{-1}$), and K_f and n_f are constants that characterize the relative sorption capacity.

The desorption percentage was calculated as $\%D = ((C_{sa} - C_{sd}) / C_{sa}) \times 100$, where C_{sa} is the amount of BS adsorbed in adsorption process and C_{sd} is the amount of BS adsorbed in desorption process.

Text S5. For dissipation studies, triplicate soil samples (5 g) for each treatment were weighed into 50 mL glass tubes. Soils were supplemented with distilled water to obtain non-flooded (80% field capacity) and flooded (soil-to-water ratio 1:1.25, w/v) moisture conditions. Prior to the BS addition, the soils were pre-incubated for 7 days in the dark at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ to allow the soil microorganisms to adapt to the non-flooded (aerobic) and flooded (anaerobic) incubation conditions, and also to allow the development of reducing conditions in the flooded soils. BS was applied in an amount to correspond to a field dose rate of 0.5 kg ha^{-1} and the tubes were incubated in the dark at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for 49 days. Moisture was maintained at a constant level throughout the experiment by adding distilled water as necessary. Three replicate tubes were removed (at 2 h, and at 2 and 5 days after herbicide application, and then at 7-day intervals for 49 days) from each treatment to measure the herbicide concentrations. The soils (5 g) were extracted with 10 mL of a 60:40 (v/v) mixture of distilled water/methanol by shaking mechanically on an end-over-end shaker at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for 24 h followed by centrifugation, and the residues of the herbicide in the extracts were determined by HPLC. Recoveries were greater than 95% of the herbicide applied to the soil. BS residues from water samples were also determined by HPLC. The BS dissipation data in soils and water were fitted to a first-order kinetics equation, $C = C_0 e^{-kt}$, where C is the BS concentration at time t (days), C_0 is the initial herbicide concentration, and k (day^{-1}) is the degradation constant, and the half-lives ($t_{1/2}$) were calculated.

To measure the dehydrogenase activity, another three replicate soil samples of each treatment were weighed out into glass tubes, and supplemented with sterile distilled

water to obtain aerobic (80% field capacity) and anaerobic (1:1.25 w/v soil/water) moisture conditions. From each treatment, the tubes were removed before BS application and at the same times as for the dissipation experiment. The tubes were incubated for 20 h at $20\pm 1^\circ\text{C}$ in the dark with 1 mL of 0.4% 2-p-iodophenyl-3p-nitrophenyl-5 tetrazolium chloride (INT) as substrate. At the end of the incubation, the idonitrotetrazolium formazan (INTF) produced was extracted with methanol, and the absorbance was measured at 490 nm.

Text S6. For the leaching studies, PVC was used to prepare disturbed soil columns (5-cm i.d. \times 30-cm length). To minimize losses of soil during the experiment, the top 5 cm of the columns was filled with sea sand and the bottom 5 cm with sea sand plus glass wool. The remaining 20 cm was hand-packed with air-dried soil. The soil columns were saturated with 0.01 M CaCl_2 and allowed to drain for 24 h. Then, BS was applied to the top of the soil columns at a rate equivalent to 0.5 kg ha^{-1} . Leachates containing the herbicide were collected daily, filtered, and assayed by HPLC. After the leaching experiments, the soil columns were left to drain for 24 h and then sectioned into the following depths: 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, and 15-20 cm. In order to determine the residual amounts of BS, the soils (5 g) from different depths were extracted with 10 mL of a 60:40 (v/v) mixture of distilled water/methanol by shaking for 24 h at $20\pm 1^\circ\text{C}$ and assayed by HPLC.

Table S1 Effect of different management regimes on selected soil properties (0–20 cm depth).

		TC (g kg ⁻¹)	WSOC (mg kg ⁻¹)	EC (dS m ⁻¹)	pH	TN (g kg ⁻¹)
2018						
	SNT	9.30aA	101bcA	1.45aA	6.73dB	1.16abA
	SNT-BHO	15.8cA	107cA	1.99cA	7.10eB	1.16abA
	ST	10.0bA	94.6bcA	1.87bcA	6.27bA	1.10abA
	ST-BHO	17.5dA	81.7abA	1.72bA	7.09eA	1.02aA
	FT	10.2bA	63.3aA	1.93bcA	5.53aA	1.23abA
	FT-BHO	22.2eB	69.5aA	2.70dA	6.40cA	1.32bB
2019						
	SNT	9.70aA	105bA	5.98dB	6.46cA	1.36aB
	SNT-BHO	17.0dB	126cA	3.44cB	7.03dA	1.28aB
	ST	10.7cA	83.5aA	2.12aB	6.29bA	1.32aA
	ST-BHO	17.9eA	83.0aA	1.88aB	7.15dB	1.35aA
	FT	10.1bA	74.0aB	2.74bB	5.65aB	1.35aA
	FT-BHO	20.4fA	73.5aA	2.77bA	6.50cB	1.22aA
Y	F-values	7.39*	4.25*	391***	4.85*	17.1**
M	F-values	6690***	15.4***	102***	1214***	0.965NS
Y x M	F-values	74.7***	1.78NS	129***	28.9***	2.54NS

The data for total carbon (TC), water-soluble organic carbon (WSOC), electrical conductivity (EC), pH and total nitrogen (TN) are mean values (n=3). ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; F-values indicate the significance levels * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively, and NS: not significant. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

Table S2: Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.

Pore range (μm)	Fresh	Aged	Aged	Aged
		SNT-BHO	ST-BHO	FT-BHO
0-0.1	310a	325ab	347b	355b
0.1-1.0	222a	194a	192a	231a
1.0-10	63.4a	60.7a	56.8a	58.1a
10-100	121c	96.8b	85.8ab	73.7a
Total pore volume	716b	676a	682a	718b
Micropore volume/total pore volume	0.743a	0.768ab	0.790bc	0.816c

The data are mean values. Values with the same letter within a row are not significantly different at the $p < 0.05$ level of probability.

Table S3: Effect of different management regimes on bispyribac-sodium efficiency against *Echinochloa crus-galli* L. Beauv.

		WCE (%)
2018		
	SNT	80.4 cdA
	SNT-BHO	50.1 bA
	ST	83.8 dB
	ST-BHO	71.8 cA
	FT	56.4 bA
	FT-BHO	33.9 aA
2019		
	SNT	69.8 bcA
	SNT-BHO	84.4 cB
	ST	72.3 bcA
	ST-BHO	81.6 cB
	FT	63.9 bA
	FT-BHO	46.5 aB
Y	F-values	11.0**
M	F-values	27.1***
Y*M	F-values	10.8***

The ANOVA factors are Y: year; M: management regime; Y*M: interaction year*management regime. F-values indicate the significance levels * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$ respectively. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management systems in the same year (lowercase letters) and between years within the same management system (uppercase letters). WCE: weed control efficiency.

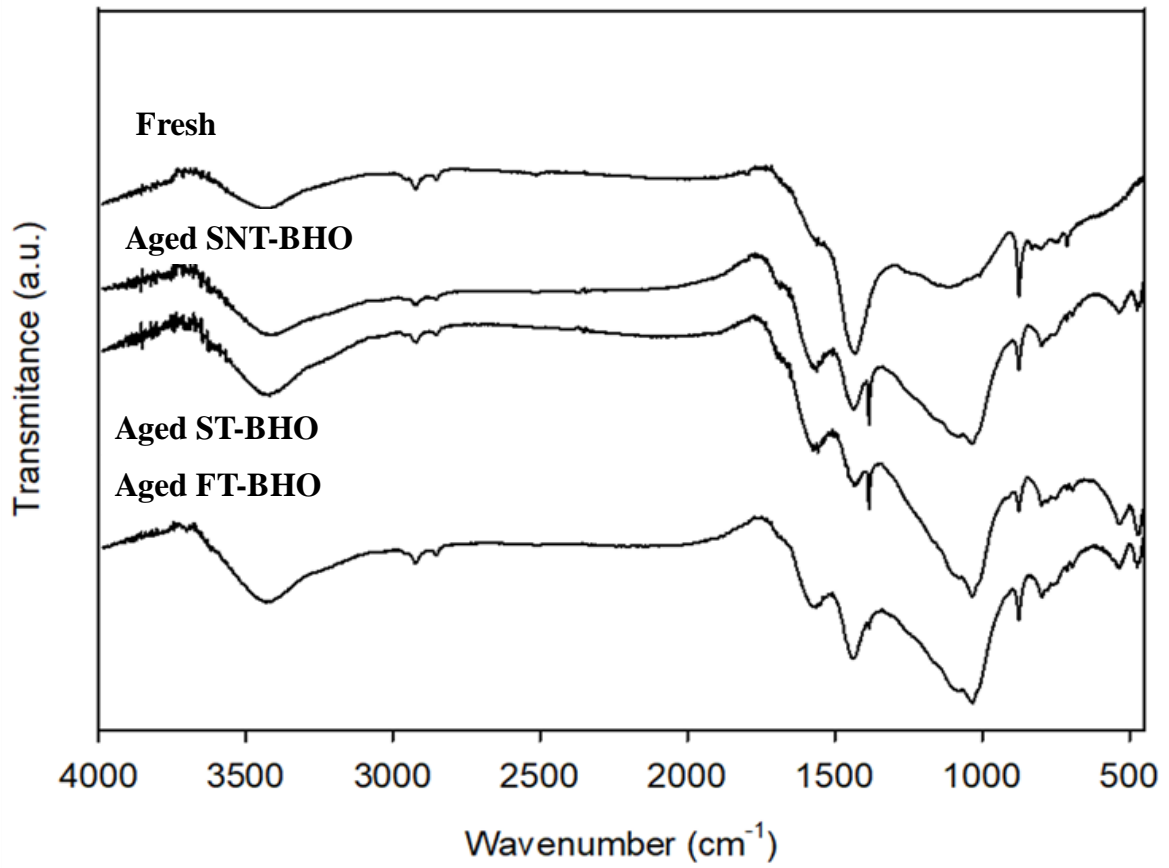


Figure S1. FTIR spectra of the fresh and aged biochar samples under different management regimens.

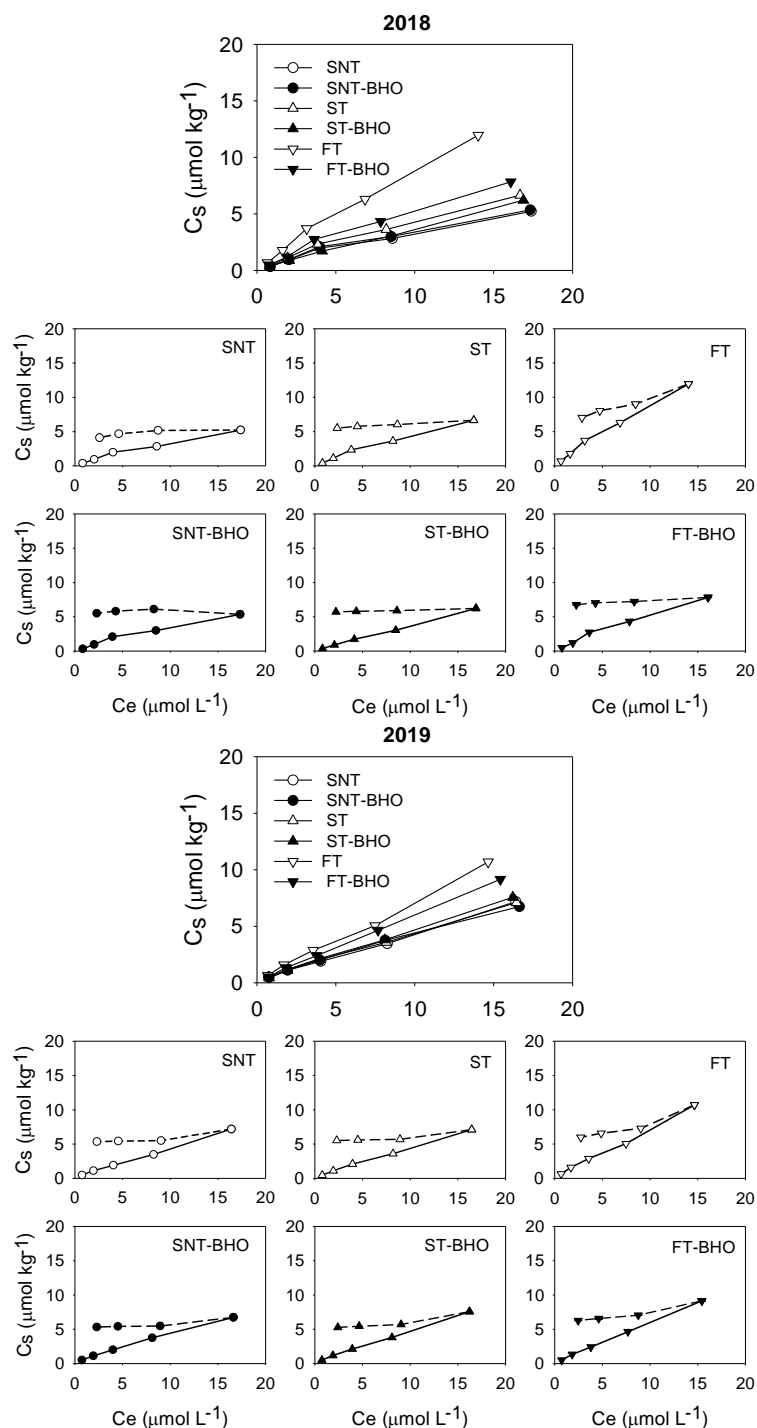


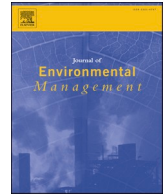
Fig. S2. Effect of different management regimes on bispyribac-sodium sorption-desorption parameters. Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in all cases. Ce: equilibrium bispyribac-sodium concentration; Cs: amount of bispyribac-sodium sorbed. Treatments are: sprinkler irrigation and no-tillage without (SNT) or with biochar application (SNT-BHO); sprinkler irrigation and conventional tillage without (ST) or with biochar application (ST-BHO); traditional flooding irrigation and tillage without (FT) or with biochar application (FT-BHO).

**CAPÍTULO VI: Combined use of biochar and alternative
management systems for imazamox induced pollution control in
rice growing environments.**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Research article

Combined use of biochar and alternative management systems for imazamox induced pollution control in rice growing environments

Jaime Terrón-Sánchez^a, Carmen Martín-Franco^b, Luis Andrés Vicente^b,
Damián Fernández-Rodríguez^a, Ángel Albarrán^a, José Manuel Rato Nunes^c, David Peña^{d,*},
Antonio López-Piñero^b

^a Área de Producción Vegetal, Escuela de Ingenierías Agrarias – IACYS, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071, Badajoz, Spain

^b Área de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias – IACYS, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas S/n, 06071, Badajoz, Spain

^c Instituto Politécnico de Portalegre, Escola Superior Agraria de Elvas, Elvas, Portugal

^d Área de Edafología y Química Agrícola, Escuela de Ingenierías Agrarias – IACYS, Universidad de Extremadura, Ctra de Cáceres, 06071, Badajoz, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Biochar ageing
Imazamox
Leaching
Persistence
Sorption
Sprinkler irrigation

ABSTRACT

Imazamox (IMZX) is a persistent herbicide having probable risks for non-target organisms in the environment and water contamination. Alternatives to conventional flooding rice production, including biochar amendment, may induce changes in soil properties which can greatly modify the environmental fate of IMZX. This two-year study is the first to evaluate how tillage and irrigation practices, with or without fresh or aged biochar (Bc), that are alternatives to conventional rice production impact IMZX's environmental fate. The treatments were: conventional tillage and flooding irrigation (CTFI), conventional tillage and sprinkler irrigation (CTSI), no-tillage and sprinkler irrigation (NTSI), and the corresponding Bc-amendment treatments (CTFI-Bc, CTSI-Bc, and NTSI-Bc). Fresh and aged Bc amendment decreased IMZX's sorption onto the soil in tillage treatments, with K_f values decreasing 3.7 and 4.2-fold (fresh case) and 1.5 and 2.6-fold (aged case) for CTSI-Bc and CTFI-Bc, respectively. The transition to sprinkler irrigation reduced IMZX persistence. Overall, Bc amendment also reduced chemical persistence with half-life values decreasing 1.6 and 1.5-fold for CTFI and CTSI (fresh year) and 1.1, 1.1, and 1.3-fold for CTFI, CTSI, and NTSI (aged year), respectively. Sprinkler irrigation reduced IMZX leaching by up to a factor of 2.2. The use of Bc as amendment led to a significant decrease in IMZX leaching only under tillage conditions, but notable in particular for the CTFI case where leaching losses were reduced in the fresh year from 80% to 34% and, in the aged year, from 74% to 50%. Hence the change in irrigation from flooding to sprinkler either alone or in combination with the use of Bc (fresh or aged) amendment could be considered an effective way to sharply mitigate IMZX contamination of water in environments where rice is grown, particularly in those managed with tillage.

1. Introduction

One of the crops that is crucial for the world's food security is rice (*Oryza sativa* L.), but it involves great water consumption, which makes it very vulnerable to climate change (Surendran et al., 2021). This is particularly the case in Mediterranean countries and other semi-arid regions where hydric resource scarcity compromises the sustainability of this crop when it is managed under flooding (Peña et al., 2022). Alternative management practices therefore urgently need to be implemented in order to accelerate the transition towards more viable

techniques by reducing the water footprint. In this sense, sprinkler irrigation using conventional tillage or direct seeding (no-tillage) have been widely proposed as effective management practices to replace conventional flooding rice production, thereby maximizing water use efficiency with savings of up to 75% of water resource requirements (Sánchez-Llerena et al., 2016) and notable increases in water productivity (Peña et al., 2022). However, the implementation of these practices may induce relevant changes in soil properties and microbial activity and soil properties, and these can strongly influence the fate in the environment of the pesticides applied in these agro-ecosystems

* Corresponding author. Abades Área de Edafología y Química Agrícola Escuela de Ingenierías Agrarias Universidad de Extremadura Ctra de Cáceres, 06071, Badajoz, Spain.

E-mail address: davidpa@unex.es (D. Peña).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117430>

Received 28 October 2022; Received in revised form 3 January 2023; Accepted 30 January 2023

0301-4797/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

(López-Piñero et al., 2016, 2019).

Falls in yield (10%–50%) are frequently observed when sprinkler irrigation, with or without tillage, is implemented in rice production, especially when the soils are characterized by low levels of organic matter ($<25 \text{ g kg}^{-1}$) as is the case in most Mediterranean region soils devoted to agriculture (e.g., Muñoz et al., 2007). Therefore, in order to achieve optimal yields and ensure rice's sustainability when cropped under sprinkler irrigation, the use of an organic amendment is required in water-stressed regions with poor organic matter soils. Because of its beneficial effects in improving crop productivity and the soil's chemical, biological, and hydrological properties, biochar has been widely perceived as a particularly interesting organic soil amendment (Haque et al., 2021). It reduces greenhouse gas emissions and heavy metal bioavailability, including in the cases of rice cropping under different management systems (Yang et al., 2020; Korai et al., 2021). In several Mediterranean countries with large areas under rice cultivation, great amounts of reasonably priced biochar (Bc) derived from holm oaks may be available which could promote the maintenance of soil ecosystem services. Compared with biochars derived from other organic materials, Bc has the characteristic of a greater water retention capacity (Takaya et al., 2016), and is therefore very well suited for use in sustainable rice production under deficit irrigation in semi-arid regions.

Worldwide, more than 4 million tons of pesticides are used every year to maintain agriculture production (FAO, 2020). But when these compounds are improperly managed they are associated with severe negative impacts on non-target organisms and environmental quality, endangering crop production, ecosystem services, and soil enzyme activity and biodiversity in agro-ecosystems (e.g., Varjani et al., 2019; Yu et al., 2019; Khalid et al., 2020; Ogura et al., 2021). Although the use of biochar as organic amendment can influence pesticide sorption-desorption, mobility, and degradation, distinct trends have been widely reported that depend both on the properties of the soils or amendments as well as on these compounds themselves (Ogura et al., 2021; Siedt et al., 2021). For instance, while the use of maize biochar as organic amendment in a loamy sand increased atrazine sorption by 45%, in a silty clay loam soil it only increased it by 25% (Clay et al., 2016). Khorram et al. (2018) found fomesafen sorption to increase 10.8-fold in a soil that had been treated rice straw biochar at a dose of 1%, while amendment with hardwood biochar was followed by an increase that was 13.3-fold. Others have reported that in a soil that had been amended with olive mill waste biochar there was a 1.3-fold reduction in the sorption of penoxsulam, while the sorption of azimsulfuron increased by a factor of 1.2 (García-Jaramillo et al., 2020). For a soil amended with 2% of biochar, while imidacloprid persistence decreased 1.2-fold, for clothianidin there was a 1.8-fold increase (Zhang et al., 2020). Furthermore, changes in a biochar's properties (e.g., surface area and pH) have frequently been identified after its ageing in the soil, which can greatly impact the environmental fate of pesticides. While Liu et al. (2018) reported that the ageing process can often lead to a reduced biochar sorption potential, Gámiz et al. (2019a,b) noted enhanced sorption by biochar after ageing. Khorram et al. (2017) found a significant increase in fomesafen leaching after 6 months of rice husk biochar ageing. Nonetheless, Gámiz et al. (2019b) reported that the ageing effect on the behaviour of mesotrione herbicide varied with the properties of the soils in which oak wood biochar was aged. Further investigations are therefore needed, preferably under real field conditions, for a better understanding of the implications of biochar ageing on the environmental fate of these synthetic chemicals (Ogura et al., 2021).

One of the main factors limiting rice production worldwide is weed infestation, with annual losses greater than 45% (Tshewang et al., 2016). In this sense, weedy rice is considered to be one of the most troublesome weeds. It causes severe yield reduction in rice cultivation, irrespective of whether conventional or alternative management

practices based on reduced irrigation are applied (Ghosh et al., 2021). The herbicide imazamox (IMZX) (2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methyleth-yl)-5-oxo-1H-imidazole-2-yl]-5-(methoxymethyl)-3-pyridin e-carboxylic acid) is extensively used to control perennial and annual grasses and broad-leaf weeds in crops such as sugarcane, peanut, and soybean, as well as weedy rice in paddies in which imidazolinone-resistant rice varieties are cultivated (Milan et al., 2017). Nonetheless, as a result of its limited degradation and high solubility in water (626 g L^{-1} ; pH 7, 20°C), this herbicide has a high leaching potential, and has recently been detected at concentrations of up to $16 \mu\text{g L}^{-1}$ in water resources of rice-cropping areas (Gosetti et al., 2019) which may negatively impact aquatic organisms and ecosystems (Xie et al., 2018).

There has been increasing application of biochars in rice cultivation to enhance the environmental and agronomic sustainability of this crop. Also, the extensive use of IMZX represents a potent source of water pollution in rice-growing ecosystems with great potential to threaten non-target organisms. Nonetheless, a thorough search of the literature revealed no published studies on how the environmental fate of this chemical is influenced by biochar addition when it is applied in rice paddies with distinct tillage and irrigation management regimes. There have been just two works which studied how biochar impacts IMZX's sorption (Dechene et al., 2014) and sorption and bioavailability (Gámiz et al., 2019a). Neither of them examined leaching, however, and they incorporated the amendment under laboratory conditions, thus highlighting the need for a study looking into the effects of field application. Therefore, this study is the first to evaluate how the field addition of fresh Bc influences the sorption, persistence, and leaching of IMZX following its application to paddy soils under alternative as well as conventional systems of production using sprinkler irrigation with tillage or direct seeding (no-tillage). Since the ageing process may greatly change a biochar's properties, the impacts of two years of Bc field-ageing on IMZX's behaviour under different conditions of irrigation and tillage were measured as well.

2. Material and methods

2.1. Soil sampling and field experiments

During 2018 and 2019 a field experiment was conducted in an area ($38^\circ55'\text{N}$; $6^\circ57'\text{W}$) of Extremadura (Spain) (Fig. S1) which had previously been used for rice (*O. sativa* L.) production (14 years) under conventional tillage and flooding irrigation. This area, with a temperature of 16.2°C and a mean annual rainfall of 460 mm, is classified as a semi-arid Mediterranean region (Papadakis, 1966). The soil (0–20 cm depth) with 50.3% sand, 28.9% silt, and 20.8% clay was classified as loam (Soil Science Division Staff, 2017). After harvesting rice in November 2017, the area was divided into eighteen plots of approximately 180 m^2 each to evaluate six management regimes in triplicate: conventional tillage and flooding irrigation (CTFI), conventional tillage and sprinkler irrigation (CTSI), no-tillage and sprinkler irrigation (NTSI), and the corresponding regimes with only first-year Bc amendment (CTFI-Bc, CTSI-Bc, and NTSI-Bc). The Bc was applied manually (April 2018) at a dose of 28 t ha^{-1} and incorporated into the soil using a disc harrow. After harvesting the rice in September (2018 and 2019), composite soil samples (four subsamples) were taken from each plot from 0 to 20 cm depth to use in the sorption-desorption, leaching, and persistence experiments. The fresh and aged effects were evaluated with the data obtained in 2018 and 2019, respectively. Selected soil characteristics (TN content, EC, TOC, pH, and water soluble organic carbon WSOC) of the un-amended and Bc-amended soils were determined as previously described in López-Piñero et al. (2022a,b), and are presented in Table S1 (Supplementary Material; SM).

2.2. Herbicide and the biochar

IMZX analytical standard (>95% pure) was purchased from Dr Ehrenstorfer, GmbH (Germany). A description of the herbicide's characteristics is given in PPDB (2021). The herbicide concentrations were assayed by high-performance liquid chromatography (HPLC; Waters 600 E) equipped with a diode-array detector (Waters 996). The specific analytical condition details are given in SM (Text S1).

The commercial fresh biochar (Bc) was procured from Carylevere S. L. (Spain). Its production is by pyrolysis of holm oak prunings for 48 h at 550 °C. Before its application onto the field, the fresh Bc was ground and sieved (<2 mm). In the second year, after harvest and for the CTFI-Bc, CTSI-Bc, and NTSI-Bc treatments, Bc particles were separated out from (20 cm depth) soil samples. The main properties of the Bc (aged and fresh) – total hydrogen (TH), total nitrogen (TN), total carbon (TC), ash, oxygen, specific surface area (SSA), water-soluble organic carbon (WSOC) content, electrical conductivity, porosity and pH – are listed in Table S2 of SM. These properties were determined as previously described in detail in López-Piñeiro et al. (2022a,b) and are provided briefly in SM (Text S2).

2.3. Adsorption and desorption experiments

Determination of the IMZX adsorption-desorption isotherms for the Bc-amended and unamended soils was done in triplicate using the batch equilibration technique. The Freundlich model was used to fit the IMZX adsorption-desorption data. Detailed information can be found in SM (Text S3).

2.4. Incubation experiments

Because previous studies under flooded (anaerobic) conditions found that IMZX does not degrade (e.g., DEPOS, 2014), the dissipation of IMZX in the soil samples of all treatments were assessed only under non-flooded (aerobic) incubation conditions. IMZX was applied at a dose of 2.2 µg g⁻¹. In the IMZX residual extraction, triplicate samples of soil from each treatment were periodically (0–70 days) removed after chemical application. The IMZX was extracted, and residues in the supernatant were determined by HPLC. A first-order kinetic equation was used to fit the IMZX dissipation data in order to calculate the half-lives ($t_{1/2}$) for original and Bc-amended soils. Dehydrogenase activity (DA) was determined following García et al. (1993) using INT as substrate. Further details are provided in Text S4 of SM.

2.5. Leaching experiments

The leaching of IMZX was evaluated using triplicated disturbed PVC columns (30 cm × 5 cm i. d.) filled with soils from the original and Bc-amended treatments, and conditioned with 0.01 M calcium chloride solution, allowing 24 h for the excess to drain. Then a solution of IMZX was added to the top of each soil column to reach a dose equivalent of 0.4 kg a. i./ha. Following 24 h after the IMZX had been applied, columns were rinsed through each day by adding 0.01 M CaCl₂ solution (50 mL), and the leachates were assayed by HPLC. Finally, the soils of the columns were sectioned into four 5-cm segments to assay the IMZX that remained. IMZX was extracted as in the dissipation experiments detailed above. Additional information on these studies of leaching is given in SM (Text S5).

2.6. Statistical analysis

Statistical analyses were done using the SPSS (vn.22) program package. Selected soil properties and adsorption-desorption, dissipation and leaching parameters were subjected to one-way ANOVA considering each variable alone (management and year), to evaluate statistical differences between the treatments within each year, and for the same

treatment in different years. A post hoc Duncan test was used to further elucidate differences among means ($p \leq 0.05$). To evaluate the significance and interaction of the tested variables (management × year), a two-way ANOVA was performed. Three levels of significance were considered: $p \leq 0.05$, 0.01, and 0.001. Pearson's correlation coefficient was used to test for relationships between dissipation, leaching, and adsorption-desorption parameters and selected soil properties.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption-desorption experiments

The IMZX sorption-desorption parameters are listed in Table 1. As Table 1 indicates, the Freundlich equation modeled the experimental sorption data for all treatments appropriately, with R^2 values ranging from 0.952 to 0.999 for the fresh year, and 0.952–0.985 for the aged year of the study. In addition, most of the n_f values were close to 1, indicating that IMZX sorption was not dependent on concentration (Fig. S2; Table 1). The IMZX sorption was affected significantly by the management regimes ($p < 0.001$). Moreover, a significant management regime × year interaction ($p < 0.01$) was also detected, indicating that the fresh and aged years' effects differed (Table 1). For the original soils, IMZX K_f values ranged from 0.207 to 1.38 (first year) and from 0.283 to 1.27 (second year) (Table 1). Similar K_f values (0.26–1.30) were reported by Bresnahan et al. (2002) in soils of the USA with pH values of 5.4–7.7 but greater TOC contents (21–23 g kg⁻¹). However, Saini et al. (2022) found values of IMZX K_f that ranged from 0.24 to 7.60 in Indian aridisols with lower TOC contents (3.88–6.32 g kg⁻¹) but a wider pH range (5.0–9.0) and different experimental conditions of temperature (25°C–40 °C) and solution pH (1.5–8.5). Compared with the conventional flooding management, for both years the IMZX sorption was reduced in soils under sprinkler irrigation, particularly in those under no-tillage, with K_f values which were up to 6.7 and 2.4 times lower in NTSI and CTSI than in CTFI, respectively (Table 1). This effect was attributable to the alterations observed in the pH values, which were greater in the soils irrigated by sprinkler than in those under flooding (Table S1). Indeed, a significant negative relationship between K_f and pH was observed when pure soils only were subjected to an analysis of correlation ($r = 0.978$, $p < 0.01$). In coherence with Bresnahan et al.

Table 1

Effects of different management regimes on imazamox sorption-desorption parameters.

	n_f	K_f	R^2	D (%)	R^2
2018					
NTSI	1.01 aA	0.207 abA	0.953	2.66 aA	0.955
NTSI-Bc	0.896 aA	0.249bA	0.954	3.05 aA	0.971
CTSI	0.904 aA	0.568 dB	0.999	3.24 aA	0.923
CTSI-Bc	1.02 aA	0.152 aA	0.958	1.70 aA	0.937
CTFI	0.992 aA	1.38eA	0.994	37.6 cB	0.999
CTFI-Bc	0.994 aA	0.324 cA	0.952	10.3bA	0.954
2019					
NTSI	0.856 aA	0.283 aA	0.954	2.87 aA	0.998
NTSI-Bc	0.891 aA	0.361abB	0.956	2.19 aA	0.972
CTSI	0.853 aA	0.462bA	0.981	2.47 aA	0.937
CTSI-Bc	0.826 aA	0.300 aB	0.958	1.89 aA	0.974
CTFI	0.942 aA	1.27 cA	0.985	28.3 cA	0.952
CTFI-Bc	0.929 aA	0.474bB	0.952	21.8bB	0.997
Y	NS	5.91*	–	4.67*	–
M	NS	327***	–	355***	–
YxM	NS	7.50**	–	75.3***	–

The data for n_f , K_f , and desorption (D) are mean values. ANOVA factors are: M, management regime; Y, year; M × Y, interaction management regime × year, significant at * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively, and NS: not significant. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

^a The percentage of D was obtained after three cycles of desorption.

(2002) and Saini et al. (2022), our findings appear to confirm that the increase in the soil pH values promoted by the transition to sprinkler irrigation can also lead to a deprotonation of the carboxyl groups, thereby decreasing the amounts of cationic and/or neutral IMZX molecules, which could be immediately sorbed onto soil colloids. Based on these results, a greater potential for IMZX water pollution could be expected therefore when this chemical is applied in rice under a sprinkler instead of a flooding regime.

For fresh and aged years, the Bc application influenced IMZX sorption in soils subjected to conventional and alternative production regimes, although in the latter this was not significant ($p > 0.05$) under no-tillage (Table 1), coinciding with those showing the greatest values of pH (>6.4) (Table S1), and indicating that the strong effect of this property on IMZX sorption contributed to masking the minor effects of Bc in these soils. Fresh and aged Bc reduced IMZX sorption in CTSI-Bc and CTFI-Bc when compared with the corresponding cases without Bc addition. However, while in the fresh case the IMZX K_f values declined 3.7 and 4.2-fold, in the aged case they decreased 1.5 and 2.5-fold for CTSI-Bc and CTFI-Bc, respectively (Table 1), indicating that the Bc amendment's impact on IMZX sorption was affected not only by the different management practices, but also by an expected temporal variability of the Bc properties (Table S2) due to soil exposure. These decreases in the sorption of IMZX might be ascribed to the increases in the soil pH induced by the Bc amendment with these increasing from 6.27 to 5.53 to 7.09 and 6.40 (fresh year) and from 6.29 to 5.65 to 7.15 and 6.50 (aged year), for CTSI-Bc and CTFI-Bc treatments, respectively, compared with the corresponding no Bc-addition cases (Table S1). Indeed, K_f was inversely related to pH of soils ($r = 0.874$; $p < 0.01$) corroborating the key part it plays in IMZX sorption (Bresnahan et al., 2002; Saini et al., 2022). According to those authors, in a high-pH soil a greater amount of IMZX anionic form in solution should be expected than in a low-pH soil, which would be repulsed by negatively charged Bc particles or soil colloids. However, Dechene et al. (2014) did not find any effect on the sorption of IMZX in a sandy loam with fresh and composted beech wood biochar amendments, although in their study neither were the pH values affected by the biochar additions, highlighting that specific research for each type of soil and biochar is needed before their use in agro-ecosystems. A slight significant ($p < 0.05$) rise was observed in IMZX sorption in the NTSI-Bc (from 0.249 to 0.361), CTSI-Bc (from 0.152 to 0.300), and CTFI-Bc (from 0.324 to 0.478) soils from the fresh to the aged year (Table 1), despite the changes in pH between years being ≤ 0.1 for each treatment (Table S1). In agreement with Gámiz et al. (2017), this slight increase in IMZX sorption could be attributed to the higher SSA values found in the aged than in the fresh Bc (Table S2) which may have led to new sorption sites.

Similar to sorption, the desorption experimental data were appropriately fitted by the Freundlich equation ($R^2 > 0.937$). The IMZX desorption (D) was significantly affected ($p < 0.001$) by the management regime applied, and the aged and fresh year effects differed as shown by the management regime \times year interaction (Table 1; $p < 0.001$). For pure soils (both years), sorption reversibility was much greater in those under flooding (lower soil pH) than under sprinkler irrigation (higher soil pH), with D values ranging from 28.3 to 37.6 (CTFI), 2.66 to 2.87 (NTSI), and 2.47 to 3.24 (CTSI) (Table 1). Similarly, Aichele and Penner (2005) also found a lesser percentage of IMZX desorbed at pH 7 than at pH 5. The trend of our findings agree with Bresnahan et al. (2002) who reported that at low soil pH the amount of IMZX sorbed was greater than at high soil pH, but the amount readily desorbed was also greater. There was indeed a negative correlation of D with pH ($r = -0.794$; $p < 0.05$). However, despite Bc addition promoting a significant increase in soil pH for all treatments (Table S1), a significant ($p < 0.05$) decrease in D values was only observed in CTFI-Bc relative to CTFI (the treatment with the lowest pH) (Table 1), which could decrease the risk of IMZX release into the environment but also compromise its weed control effectiveness in rice growing-areas subjected to flooding irrigation, particularly before the Bc has aged. As was mentioned above

for pure soils, the significant D decrease observed in CTFI after Bc addition may be due to the increases detected in soil pH, but also to the increases in soil organic matter which were greater in this treatment (Table S1). Thus, in concordance with Saini et al. (2022), the IMZX desorption process may become less reversible when its molecules penetrate more deeply into the organic fraction, which in our case at least was twice as great in CTFI-Bc than in CTFI (Table S1), getting strongly bound to these substances. Although we could only find one study in the literature (Dechene et al., 2014) regarding how biochar impacts IMZX desorption, lessened sorption reversibility of different chemicals (ionic and non-ionic) has often been demonstrated in biochar-amended soils, mainly being explained by entrapment in micropores or partitioning into condensed structures (Sopeña et al., 2012; Khorram et al., 2016; López-Piñeiro et al., 2022a,b). It is interesting to highlight that the IMZX sorption reversibility observed in CTFI-Bc was 2.1-fold greater after Bc ageing (Table 1) which, in accordance with Khorram et al. (2018) and López-Piñeiro et al. (2022a,b), might be due to the detected lesser micropore volume percentage in the fresh (74%) than in the aged Bc (82%) (Table S3). Our desorption data suggest that, although a greater potential for IMZX pollution should be expected in rice soils subjected to conventional flooding as a consequence of their observed much greater D values compared with those under sprinkler irrigation, Bc used as amendment could decrease IMZX desorption, thereby contributing to potentially reducing water pollution by this chemical in flooded rice environments, although this also could decrease its bioavailability.

3.2. Dissipation studies

The IMZX dissipation curves and DA are shown in Fig. S3. The IMZX concentrations were fitted to the first-order model for the fresh ($R^2 > 0.850$) and aged ($R^2 > 0.858$) years (Table 2). After Bc application, the values of DA increased ($p < 0.05$) in all management regimes for both years (Table 2), indicative of microbial stimulation in Bc-amended soils. This could be attributed to the improvement of the pH coupled with the greater organic matter content (by up to 2.2 times) of the Bc-amended than of the pure soils. Indeed, positive correlations were found for DA with both TOC and pH, although they only were significant

Table 2
Effects of different management regimes on dehydrogenase activity and imazamox dissipation parameters.

	$t_{1/2}$	R^2	DHAT ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
2018			
NTSI	87.9bA	0.859	5.37 cA
NTSI-Bc	88.9bA	0.901	6.15 dA
CTSI	108 cA	0.907	3.10 aA
CTSI-Bc	70.5 aA	0.947	6.70 dA
CTFI	125 dA	0.852	4.67bA
CTFI-Bc	75.5 abA	0.881	11.6eB
2019			
NTSI	107bB	0.876	7.53bB
NTSI-Bc	83.0 aA	0.891	13.6 dB
CTSI	115 cA	0.953	4.81 aB
CTSI-Bc	105bB	0.902	7.24bB
CTFI	120 cA	0.858	7.69bB
CTFI-Bc	105bB	0.890	8.90 cA
M	30.4***	–	166***
Y	37.4***	–	644***
M \times Y	13.4***	–	284***

Half-lives: $t_{1/2}$ in soils at 80% field water capacity. DHAT, total dehydrogenase activity considering all the incubation times in soils conditioned to 80% field capacity. The data are presented as mean values. ANOVA factors are: M, management regime; Y, year; M \times Y, interaction management regime \times year, significant at * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

with the former parameter ($r = 0.622$, $p < 0.01$), corroborating that soil enzyme activity increases after biochar application are mainly influenced by TOC as has previously been noted (e.g., Liao et al., 2022; López-Piñeiro et al., 2022a).

The IMZX dissipation was significantly ($p < 0.001$) affected by the management regime. Furthermore, a significant management regime \times year interaction ($p < 0.001$) was also detected, indicating differences between the aged and the fresh years' effects (Table 2). For pure soils, the IMZX $t_{1/2}$ values ranged from 87.9 to 125 d (first year) and from 107 to 120 d (second year). These are in the range of previous studies reporting $t_{1/2}$ values from 15 to 142 d (USEPA-United States Environmental Protection Agency, 2008) and from 2 to 120 d (Buerge et al., 2019), corroborating that IMZX is a persistent herbicide whose remaining residues in the soil could impact negatively both future sensitive crops and non-target organisms. However, our values are greater than the 63 d found by Gámiz et al. (2019a), though that was for a silty loam having a smaller percentage of clay (11%) and higher pH (7.9) than in our study (Table S1). This is consistent with findings by Gianelli et al. (2014) and López-Cabeza et al. (2017) who also reported a faster degradation rate of imidazolinone herbicides in soils with lower clay content and higher pH values. For both years, the IMZX persistence was greater ($p < 0.05$) in soils under conventional flooding than under sprinkler irrigation, particularly in those under no-tillage in the first year (higher pH values; Table S1), with $t_{1/2}$ values which were 1.4 and 1.2 (First year) and 1.1 (second year) times lower in NTSI and CTSI than in CTFI, respectively (Table 2). The reduction in the IMZX persistence was due to the rise noted in the pH values as a result of the change from flooding irrigation to sprinkler (Table S1), which led to a decrease in IMZX sorption and thus to greater bioavailability. Indeed, significant relationships between $t_{1/2}$ and pH ($r = 0.865$, $p < 0.01$) and K_f ($r = 0.791$; $p < 0.01$) were observed when only pure soils were considered. Our findings agree with Aichele and Penner (2005) and Gehrke et al. (2021) who reported that imidazolinone herbicides were more available for degradation with increasing pH of the soil because of these compounds' diminished sorption capacity at higher pH levels. Therefore, the transition to sprinkler irrigation in rice cultivation could be considered as an alternative practice to the traditional flooding irrigation, which could mitigate the accumulation of IMZX residues and its probable carry-over effect on potential rotational crops and its negative impact on non-target organisms in the environment.

The persistence of IMZX was reduced by the Bc application in all treatments except NTSI-Bc in the fresh year in which, compared with NTSI, the differences were not significant (Table 2), coherent with the unamended soil presenting the highest pH value (>6.7) (Table S1). This decrease was mainly noticed in the fresh year in which, compared to the corresponding pure soils, the $t_{1/2}$ values decreased by factors of 1.5 and 1.6 for CTSI and CTFI, while in the aged year these factors of decrease were 1.3, 1.1, and 1.1 for NTSI, CTSI, and CTFI, respectively (Table 2). Hence, the use of Bc as amendment could also lead to a reduction of IMZX residues in soils, thereby decreasing its potential risk of environmental pollution. The explanation for the observed IMZX dissipation increase after Bc amendment might be IMZX's expected greater availability for dissipation with increasing soil pH, which would have led to a decline in its sorption capacity as was mentioned above. Indeed, $t_{1/2}$ was positively correlated with K_f ($r = 0.713$; $p < 0.01$). In addition, the soil pH and organic matter content increases as a result of Bc addition might have promoted changes in microbial activity and nature, also leading to increases in IMZX dissipation rates (e.g., Khorram et al., 2016; Su et al., 2019). In fact, $t_{1/2}$ was negatively correlated with pH ($r = -0.697$; $p < 0.01$) and TOC ($r = -0.574$; $p > 0.01$). Significant ($p < 0.05$) IMZX persistence increases were detected in the Bc-amended soils (CTSI and CTFI) in the aged year compared with those in the fresh year (Table 2), indicating that Bc ageing may impact not just the soils' capacity to sorb IMZX but also the herbicide's bioavailability, as would mainly be expected in soils that are tilled regardless of the type of irrigation applied. Gámiz et al. (2019a) also found a slight decrease in IMZX persistence

(from 63 to 53 d) in a soil after oak wood biochar application. However, those authors found no differences in IMZX persistence between ageing treatments ($p > 0.05$), although their study involved a shorter (6 months) biochar ageing period than ours, and the effects of different regimes (tillage and irrigation) were not measured. Although there is no more published information on IMZX dissipation in soils after biochar application, other imidazolinone herbicides (imazapic and imazapir) have also shown faster biodegradation (by factors of up to 1.7) using biochars produced from two different biomasses, but in a laboratory study with no ageing effect investigated (Yavari et al., 2019). However, several studies using different biochars as soil amendment found decreases in dissipation of chemicals (simazine, isoproturon, and for-mesafen) due to their increased sorption and thus lesser availability to be degraded by microorganisms (Liu et al., 2018). These results corroborate that the bioavailability of pesticides and thus their environmental fate in biochar-amended soils is largely dependent on the management systems applied, but also on the particular characteristics of both the biochar and the pesticide.

3.3. Leaching experiments

Fig. 1 illustrates the IMZX breakthrough curves for pure and Bc-amended soils. Table 3 lists the IMZX proportions extracted and leached from the soil columns once the experiment on leaching had finished. For all treatments, the IMZX breakthroughs were below 0.8 (first year) and 0.7 (second year) pore volumes (Fig. 1), coherent with it being a very mobile chemical with a major potential to pollute water resources. The leaching of IMZX was affected with significance ($p < 0.001$) by the management regime. Also, a significant management regime \times year interaction ($p < 0.05$) was detected, indicating that the aged and the fresh years' effects differed (Table 2). For pure soils, the amount of IMZX leached reached up to 80% (year 2018) and 74.5% (2019) of the total applied chemical (Table 3), proportions that are slightly below the 96% reported by Khatem et al. (2019) although that was for an alkaline (pH 8.2) sandy-loam soil. Despite IMZX sorption being significantly lower under NTSI and CTSI than under CTFI, the total of IMZX leached was significantly ($p < 0.05$) lower in NTSI and CTSI in the first year (by factors of up to 1.7 and 2.2, respectively) and second year (by 1.3 and 1.2 times, respectively) (Table 3; Fig. 1). The explanation for these results may be the much greater reversibility in sorption together with the greater persistence observed in management regimes under flooding irrigation, with values of D and $t_{1/2}$ in CTFI greater by factors of up to 14.1 and 11.6 (Table 1) and 1.4 and 1.2 (Table 2) than in NTSI and CTSI, respectively. Indeed, when only pure soils were selected, the percentage of IMZX leached was positively correlated with D ($r = 0.725$; $p < 0.01$) and $t_{1/2}$ ($r = 0.611$; $p < 0.01$).

After Bc addition, significant differences in the amount of IMZX leached were found only in tillage treatments for both years (Table 3). Notwithstanding the decline in IMZX sorption that was observed in managements under tillage accompanied by amendment with Bc (CTSI-Bc and CTFI-Bc) for both years (Table 1), the addition of Bc declined IMZX leaching from 35.5% to 80% and from 60.8% to 74.5% in CTSI and CTFI to 26.7% and 34.3% and 51.1% and 50.5% in the corresponding Bc-amended CTSI-Bc and CTFI-Bc treatments for the fresh and the aged years, respectively (Table 3; Fig. 1). This effect could be attributed to the lower levels of desorption and of persistence detected in CTSI-Bc and CTFI-Bc compared to the corresponding cases without Bc amendment (Tables 1 and 2). Indeed, the IMZX leached was positively correlated with D ($r = 0.605$; $p < 0.01$) and $t_{1/2}$ ($r = 0.683$; $p < 0.01$) values. As expected mainly because of the greater $t_{1/2}$ values, there was observed a significant rise in the amount of IMZX leached for the treatments with and without Bc addition of the first (fresh) compared with those of the second (aged) year, with percentages of IMZX leached up to 1.7 and 1.9 greater for treatment without and with Bc amendment, respectively (Tables 2 and 3). This indicates that the impact of irrigation and tillage practices and Bc amendment on the IMZX leaching was time dependent,

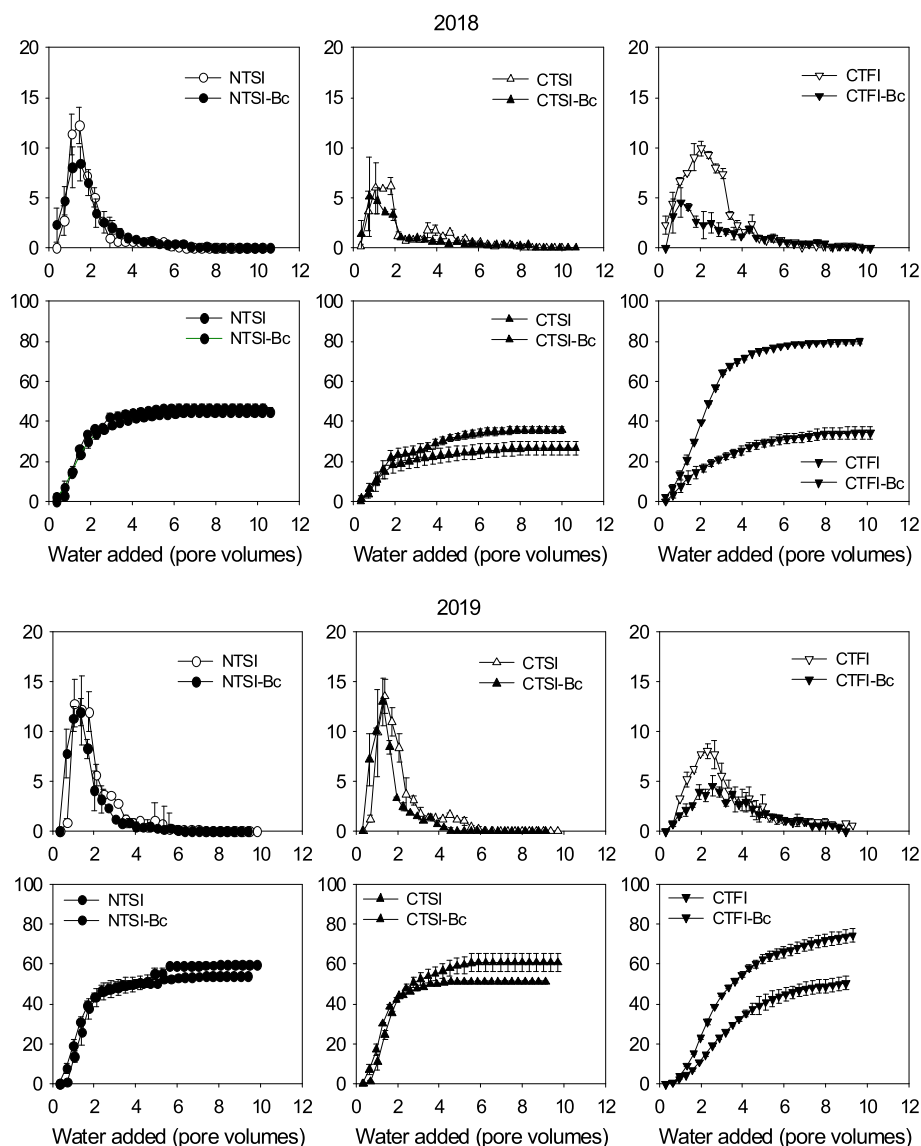


Fig. 1. Effects of treatments on the relative and cumulative breakthrough curves of imazamox. Vertical bars represent one standard error of the mean.

particularly in the CTSI and CTSI-Bc treatments (Table 3). Although no work was found in the literature regarding on how biochar impacts IMZX leaching, our findings in line in part with Yavari et al. (2021) who also observed reduced leaching of other imidazolinone herbicides (imazapyr and imazapic) in a paddy soil (pH 6.3) after biochar addition. However, those authors attributed the decline in the amount of chemicals leached to the increase in their sorption capacity, although in their study the biochars used presented much lower pH values (pH < 6.4) than those of the present study (pH > 9.0), and different types of management (tillage and irrigation) and dissipation studies were not included. Our findings indicate that the alterations in soil properties induced by the change to alternative sprinkler rice production from conventional flooding could greatly mitigate IMZX water contamination risk, regardless of the type of tillage management applied. Furthermore, the use of (aged or fresh) Bc may also cause this effect under flooding, with it being enhanced under irrigation by sprinkler, but not significantly unless accompanied by tillage.

At the end of the leaching study, IMZX retention was found to be significantly affected ($p < 0.05$) by the management regime (Table 3). Furthermore, a significant management regime \times year interaction ($p < 0.01$) was detected, indicating that the effects of the aged and the fresh years differed (Table 3). Except for CTFI in which no amount of IMZX

was recovered (Table 3), the chemical was homogeneously distributed through the 20-cm soil column depth (four sections) for all treatments (data not shown). The absence of detectable IMZX in CTFI soil columns seems to indicate that, at least for this treatment, the differences between the IMZX applied and leached could mainly be attributable to microbial degradation. For both years, in soils without Bc addition, the amount of IMZX recovered followed the order: CTSI > NTSI > CTFI, which is inverse to that followed by the total amount of IMZX leached. Indeed, the amounts of IMZX leached and recovered were negatively correlated ($r = 0.857$; $p < 0.01$). Furthermore, the proportions of IMZX recovered were higher in CTSI than in NTSI by factors of 2.0 (first year) and 1.3 (second year) (Table 3), which is consistent with results from the experiment of dissipation, with the greater amount of IMZX recovered in tilled soils due to its greater persistence. After Bc amendment, the amounts of IMZX recovered were up to 2.5 and 4.1 times greater in flooded (CTFI-Bc) than in non-flooded (NTSI-Bc and CTSI-Bc) treatments for the fresh and aged years, respectively (Table 3). Furthermore, IMZX recovered decreased in non-flooded treatments, particularly in CTSI-Bc where the residues were 2.2 (fresh year) and 2.0 (aged year) times less than in the CTSI treatment (Table 3). These results are consistent with those found for the total IMZX leached, and are also coherent with the lesser chemical persistence observed in Bc-amended soils. Indeed,

Table 3

Effects of different management regimes on imazamox leaching parameters.

	Initial Pore volume ^a	Max. Concentration leached (µM)	Total leached (%)	Total extracted (%)	Not recovered (%)
2018					
NTSI	0.715bA	0.650bA	46.7 cA	4.08bA	49.3bB
NTSI-Bc	0.379 aA	0.430 abA	44.7 cA	3.57bA	51.7bB
CTSI	0.357 aA	0.316 aA	35.5bA	8.11 cB	56.4bB
CTSI-Bc	0.380 aA	0.248 aA	26.7 aA	3.76 bA	69.5 cB
CTFI	0.345 aA	0.504abB	80.0 dA	0.00 aA	20.0 aA
CTFI-Bc	0.725bA	0.232 aA	34.3bA	9.07 cA	56.6bB
2019					
NTSI	0.687 aA	0.602bA	59.6abB	4.99 cA	35.4 abA
NTSI-Bc	0.670 aB	0.628bA	54.1 aB	2.59bA	43.3bA
CTSI	0.695 aB	0.710bB	60.8bB	6.46 dA	32.7 abA
CTSI-Bc	0.651 aB	0.660bA	51.1 aB	3.16bcA	45.7bA
CTFI	0.664 aB	0.268 aA	74.5 cA	0.00 aA	25.5 aA
CTFI-Bc	0.641 aA	0.189 aA	50.5 aB	13.0eB	36.1 abA
M	1681***	4.86*	33.9***	4.52*	32.3***
Y	96.4***	8.35**	20.7***	44.2***	14.0***
M x Y	292***	4.37*	3.85*	8.07**	3.51*

The data are presented as mean values. ANOVA factors are: M, management regime; Y, year; M × Y, interaction management regime × year, significant at ^a $p < 0.05$, ^{**} $p < 0.01$, and ^{***} $p < 0.001$, respectively. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

^a Initial Pore Volume indicates the value of pore volume to commencement imazamox breakthrough.

residual IMZX was negatively correlated with the total chemical leached and the $t_{1/2}$ values, although this was only significant for the former ($r = 0.463$; $p < 0.05$).

4. Conclusions

Sprinkler rice production under tillage and no-tillage systems alone or in combination with the use of Bc as amendment induced changes in soil properties leading to a great impact on IMZX's environmental fate. As a consequence mainly of soil pH increases, IMZX's sorption and its reversibility and persistence decreased when sprinkler instead of flooding irrigation was implemented in soils without Bc addition, although only in those subjected to tillage. After Bc addition, as a consequence also of the changes this amendment induced in the soil pH, while IMZX sorption decreased for the two tillage Bc-amended soils, its reversibility only decreased in those under flooding irrigation, which could lead to reducing IMZX's weed control efficacy in rice-growing areas managed under this traditional system of irrigation. These effects of Bc on IMZX sorption and its reversibility were less evident after Bc ageing when the SSA values were greater than before ageing, leading therefore to new sorption sites. Overall, enhancements in microbial activity and potential changes in their nature promoted by the increases in pH and organic matter in Bc-amended soils reduced IMZX's persistence, although this effect was dependent on the Bc's temporal variability. The transition to sprinkler irrigation greatly reduced the loss of IMZX by leaching regardless of whether or not the soils were tilled. Furthermore, the use of Bc amendment improved IMZX's effectiveness in minimizing its leaching in flooded and non-flooded soils under tillage, particularly prior to field Bc-ageing. Therefore, the transition to sprinkler irrigation alone or in combination with the use as amendment of holm oak biochar, particularly under tillage conditions, could be considered as an invaluable tool with which to strongly mitigate contamination of water in rice paddy environments by IMZX and its potential negative impact on non-target species.

Credit author statement

Antonio López-Piñero: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data Curation, Writing Original Draft, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Jaime Terrón-Sánchez:** Methodology, Software, Formal analysis, Investigation. **Carmen Martín-Franco:** Methodology, Software, Formal analysis,

Investigation. **Luis Andrés Vicente:** Methodology, Software, Formal analysis, Investigation. **Damián Fernández-Rodríguez:** Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Visualization. **Ángel Albarrán:** Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Visualization. **José Manuel Rato-Nunes:** Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Visualization. **David Peña:** Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Data Curation, Writing-Reviewing and Editing, Visualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

This work was supported by Grants GR21038 from the Junta de Extremadura-Fondo Europeo de Desarrollo Regional (European Regional Development Fund), and by Grants RTI 2018-095461-B-I00 and PID 2021-123062OB-I00 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by "ERDF A way of making Europe". Luis Vicente is recipient of a grant-in-aid promoting the hiring of research support staff, awarded by the Extremadura Regional Government's SEXPE co-financing ESF Investing in your future (TE-0042-18). Carmen Martín and Jaime Terrón Sánchez are recipients of a grant from the Extremadura Regional Government's Consejería de Economía, Comercio e Innovación co-financing ESF A way of making Europe (PD18026; PD18025).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117430>.

References

Aichele, T.M., Penner, D., 2005. Adsorption, desorption, and degradation of imidazolinones in soil. *Weed Technol.* 19, 154–159. <https://doi.org/10.1614/WT-04-057R>.

Bresnahan, G., Dexter, A., Koskinen, W., Lueschen, W., 2002. Influence of soil pH-sorption interactions on the carry-over of fresh and aged soil residues of imazamox. *Weed Res.* 42, 45–51. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3180.2002.00261.x>.

Buerge, I.J., Bächli, A., Kasteel, R., Portmann, R., López-Cabeza, R., Schwab, L.F., Poiger, T., 2019. Behavior of the chiral herbicide imazamox in soils: PH-dependent, enantioselective degradation, formation and degradation of several chiral metabolites. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5725–5732. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07209>.

Clay, S.A., Krack, K.K., Bruggeman, S.A., Papiernik, S., Schumacher, T.E., 2016. Maize, switchgrass, and ponderosa pine biochar added to soil increased herbicide sorption and decreased herbicide efficacy. *J. Environ. Sci. Heal. B* 51 (8), 497–507. <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1170540>.

Dechene, A., Rosendahl, I., Laabs, V., Amelung, W., 2014. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere* 109, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.010>.

DEPORS, 2014. Imazamox. Report: Massachusetts Department of Agriculture, Division of Crop and Pest Services and Massachusetts Department of Environmental Protection Office of Research and Standards 1–26 accessed 18 August 2022. <https://www.mass.gov/doc/imazamox/download>.

FAO, 2020. Food and agriculture organization of the united nations. FAOSTAT, Agri-environmental Indicators/pesticides accessed 14 September 2022. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP>.

Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Hermosín, M.C., Cox, L., 2017. Biochar soil additions affect herbicide fate: importance of application timing and feedstock species. *J. Agric. Food Chem.* 65 (15), 3109–3117. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00458>.

Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Celis, R., Cox, L., 2019a. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. *Geoderma* 337, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.033>.

Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K.A., Cox, L., 2019b. Dynamic effect of fresh and aged biochar on the behavior of the herbicide mesotrione in soils. *J. Agric. Food Chem.* 67, 9450–9459. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02618>.

García, C., Hernandez, T., Costa, C., Ceccanti, B., Masciandro, G., Ciardi, C., 1993. A study of biochemical parameters of composted and fresh municipal wastes. *Bioresour. Technol.* 44 (1), 17–23. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90202-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90202-M).

García-Jaramillo, M., Trippe, K.M., Helmus, R., Knicker, H.E., Cox, L., Hermosín, M.C., Parsons, J.R., Kalbitz, K., 2020. An examination of the role of biochar and biochar water-extractable substances on the sorption of ionizable herbicides in rice paddy soils. *Sci. Total Environ.* 706 (135682) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135682>.

Gehrke, V.R., Fipke, M.V., de Avila, L.A., Camargo, E.R., 2021. Understanding the opportunities to mitigate carryover of imidazolinone herbicides in lowland rice. *Agriculture-Basel* 11 (4) 299. <https://doi.org/10.3390/agriculture11040299>.

Ghosh, D., Chethan, C.R., Chander, S., Kumar, B., Dubey, R.P., Bisen, H.S., Parey, S.K., Singh, P.K., 2021. Conservation tillage and weed management practices enhance farmers income and system productivity of rice-wheat cropping system in Central India. *Agr. Res.* 10 (3), 398–406. <https://doi.org/10.1007/s40003-020-00508-w>.

Gianelli, V.R., Bedmar, F., Costa, J.L., 2014. Persistence and sorption of imazapyr in three Argentinean soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (1), 29–34. <https://doi.org/10.1002/etc.2400>.

Gosetti, F., Robotti, E., Bolfi, B., Mazzucco, E., Quasso, F., Manfredi, M., Silvestri, S., Facchi, A., Marengo, E., 2019. Monitoring of water quality inflow and outflow of a farm in Italian Padana plain for rice cultivation: a case study of two years. *Environ. Sci. Pollut. R* 26, 21274–21294. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05155-5>.

Haque, A.N.A., Uddin, M.K., Sulaiman, M.F., Amin, A.M., Hossain, M., Aziz, A.A., Mosharraf, M., 2021. Impact of organic amendment with alternate wetting and drying irrigation on rice yield, water use efficiency and physicochemical properties of soil. *Agronomy-Basel* 11 (8), 1529. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081529>.

Khalid, S., Shahid, M., Murtaza, B., Bibi, L., Natasha, Asif Naeem, M., Niazi, N.K., 2020. Critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. *Sci. Total Environ.* 711 (134645) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134645>.

Khatem, R., Celis, R., Hermosín, M.C., 2019. Cationic and anionic clay nanoformulations of imazamox for minimizing environmental risk. *Appl. Clay Sci.* 168, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.014>.

Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J. Environ. Sci-China* 44, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027>.

Khorram, M.S., Lin, D., Zhang, Q., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2017. Effects of aging process on adsorption-desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. *J. Environ. Sci-China* 56, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.09.012>.

Khorram, M.S., Sarmah, A.K., Yu, Y., 2018. The effects of biochar properties on fomesafen adsorption-desorption capacity of biochar-amended soil. *Water Air Soil Poll.* 229, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3603-2>.

Korai, P.K., Sial, T.A., Pan, G., Abdelrahman, H., Sikdar, A., Kumbhar, F., Channa, S.A., Ali, E.F., Zhang, J., Rinklebe, J., Shaheen, S.M., 2021. Wheat and maize-derived water-washed and unwashed biochar improved the nutrients phytoavailability and the grain and straw yield of rice and wheat: a field trial for sustainable management of paddy soils. *J. Environ. Manag.* 297 (113250) <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113250>.

Liao, X., Kang, H., Haidar, G., Wang, W., Malghani, S., 2022. The impact of biochar on the activities of soil nutrients acquisition enzymes is potentially controlled by the pyrolysis temperature: a meta-analysis. *Geoderma* 411 (115692). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115692>.

Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S.K., Yang, S., 2018. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. *Sci. Total Environ.* 645, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.099>.

López-Cabeza, R., Gámiz, B., Cornejo, J., Celis, R., 2017. Behavior of the enantiomers of the herbicide imazaquin in agricultural soils under different application regimes. *Geoderma* 293, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.01.024>.

López-Piñero, A., Sánchez-Llerena, J., Peña, D., Albarrán, Á., Ramírez, M., 2016. Transition from flooding to sprinkler irrigation in Mediterranean rice growing ecosystems: effect on behaviour of bispyribac sodium. *Agric. Ecosyst. Environ.* 223, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.03.003>.

López-Piñero, A., Peña, D., Albarrán, Á., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D., Fernández, D., Gómez, S., 2019. Environmental fate of bensulfuron-methyl and MCPA in aerobic and anaerobic rice-cropping systems. *J. Environ. Manag.* 237, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.058>.

López-Piñero, A., Martín-Franco, C., Terrón-Sánchez, J., Vicente, L.A., Fernández-Rodríguez, D., Albarrán, Á., Nunes, J.M.R., Peña, D., 2022a. Environmental fate and efficiency of bispyribac-sodium in rice soils under conventional and alternative production systems affected by fresh and aged biochar amendment. *Sci. Total Environ.* 847 (157651) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157651>.

López-Piñero, A., Sánchez-Terrón, J., Martín-Franco, C., Peña, D., Vicente, L.A., Gómez, S., Fernández-Rodríguez, D., Albarrán, Á., 2022b. Impacts of fresh and aged holm-oak biochar on clomazone behaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation. *Geoderma* 413 (115768). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115768>.

Milan, M., Ferrero, A., Fogliatto, S., De Palo, F., Vidotto, F., 2017. Imazamox dissipation in two rice management systems. *J. Agr. Sci-Cambridge* 155, 431–443. <https://doi.org/10.1017/S0021859616000447>.

Muñoz, A., López-Piñero, A., Ramírez, M., 2007. Soil quality attributes of conservation management regimes in a semi-arid region of south western Spain. *Soil Till. Res.* 95 (1–2), 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.still.2007.01.009>.

Ogura, A.P., Lima, J.Z., Marques, J.P., Massaro Sousa, L., Rodrigues, V.G.S., Espíndola, E. L.G., 2021. A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: current status and challenges for soil application. *J. Environ. Manag.* 300 (113753) <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113753>.

Papadakis, J., 1966. *Climates of the World and Their Agricultural Potentialities* (Buenos Aires).

Peña, D., Fernández, D., Albarrán, A., Gómez, S., Martín, C., Sánchez-Terrón, J., Vicente, L., López-Piñero, A., 2022. Using olive mill waste compost with sprinkler irrigation as a strategy to achieve sustainable rice cropping under Mediterranean conditions. *Agron. Sustain. Dev.* 42 (3), 36. <https://doi.org/10.1007/s13593-022-00769-5>.

PPDB, 2021. Pesticides Properties Database. University of Hertfordshire (accessed 25 September 2021). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>.

Saini, A., Kaur, P., Singh, K., Bhullar, M.S., 2022. Influence of soil properties, temperature and pH on adsorption-desorption of imazamox in Indian aridisols. *Arch. Agron Soil Sci.* 68, 1726–1745. <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1925652>.

Sánchez-Llerena, J., López-Piñero, A., Albarrán, Á., Peña, D., Becerra, D., Rato-Nunes, J. M., 2016. Short and long-term effects of different irrigation and tillage systems on soil properties and rice productivity under Mediterranean conditions. *Eur. J. Agron.* 77, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.04.005>.

Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K.E.C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J.T., 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Sci. Total Environ.* 751 (141607) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>.

Soil Science Division Staff, 2017. *Soil survey manual*. In: Ditzler, C., Scheffe, K., Monger, H.C. (Eds.), *USDA Handbook 18*. Government Printing Office, Washington, D.C.

Sopeña, F., Semple, K., Sohi, S., Bending, G., 2012. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere* 88, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.066>.

Su, W., Hao, H., Ding, M., Wu, R., Xu, H., Xue, F., Shen, C., Sun, L., Lu, C., 2019. Adsorption and degradation of imazapic in soils under different environmental conditions. *PLoS One* 14 (7), e0219462. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219462>.

Surendran, U., Raja, P., Jayakumar, M., Subramoniam, S.R., 2021. Use of efficient water saving techniques for production of rice in India under climate change scenario: a critical review. *J. Clean. Prod.* 309 (127272) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127272>.

Takaya, C.A., Fletcher, L.A., Singh, S., Anyikude, K.U., Ross, A.B., 2016. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere* 145, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.052>.

Tshewang, S., Sindel, B.M., Ghimiray, M., Chauhan, B.S., 2016. Weed management challenges in rice (*Oryza sativa* L.) for food security in Bhutan: a review. *Crop Protect.* 90, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2016.08.031>.

USEPA-United States Environmental Protection Agency, 2008. Washington, DC. In: *Environmental Fate and Effects Science Chapter: Environmental Fate and Ecological Risk Assessment: Registration of New Use Imazamox for the Proposed New Use for the Control of Weed in Clearfield Rice (Imidazolinone-tolerant Rice)*. accessed

- 23August 2022. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129171_24-Sep-08_a.pdf.
- Varjani, S., Kumar, G., Rene, E.R., 2019. Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions. *J. Environ. Manag.* 232, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.043>.
- Xie, J., Zhao, L., Liu, K., Guo, F., Gao, L., Liu, W., 2018. Activity, toxicity, molecular docking, and environmental effects of three imidazolinone herbicides enantiomers. *Sci. Total Environ.* 622–623, 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.333>.
- Yang, Z., Yu, Y., Hu, R., Xu, X., Xian, J., Yang, Y., Liu, L., Cheng, Z., 2020. Effect of rice straw and swine manure biochar on N₂O emission from paddy soil. *Sci. Rep-UK 10* (1) 10843. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67705-z>.
- Yavari, S., Sapari, N.B., Malakahmad, A., Yavari, S., 2019. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. *J. Hazard Mater.* 366, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.022>.
- Yavari, S., Kamyab, H., Asadpour, R., Yavari, S., Sapari, N.B., Baloo, L., Manan, T.S.B.A., Ashokkumar, V., Chelliapan, S., 2021. The fate of imazapyr herbicide in the soil amended with carbon sorbents. *Biomass Convers. Bior.* <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01587-7>.
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., Gao, B., 2019. Biochar amendment improves crop production in problem soils: a review. *J. Environ. Manag.* 232, 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.117>.
- Zhang, P., Min, L., Tang, J., Rafiq, M.K., Sun, H., 2020. Sorption and degradation of imidacloprid and clothianidin in Chinese paddy soil and red soil amended with biochars. *Biochar 2*, 329–341. <https://doi.org/10.1016/10.1007/s42773-020-00060-4>.

Supplementary Material: “Combined use of biochar and alternative management systems for Imazamox induced pollution control in rice growing environments”

Text S1. The conditions used were the following: Nova-Pack C18 column (150 mm length \times 4.6 mm i.d.), mobile phase of acetonitrile/water (20:80, v/v) containing 0.01M phosphoric acid at a flow rate of 1 mL min⁻¹, column temperature 30°C, 25 μ L injection volume, and UV detection at 255 nm. External calibration curves with standard IMZX solutions between 0.1 μ M and 10 μ M were used in the calculations. The repeatability was evaluated by six repeated injections of IMZX standards. This test was also carried out on a different day and in different media (distilled water, CaCl₂ 0.01 M, and an extracting agent) in order to verify the reproducibility. Adequate linearity and precision ($R^2 \geq 0.999$) and relative standard deviation $< 2\%$) were obtained. The measurements with control samples (without IMZX) at the band maxima of UV spectra for IMZX showed that there were no interfering peaks at the retention times of the herbicide. The detection and quantification limits under these conditions were 0.011 μ M and 0.037 μ M, respectively.

Text S2. Total C, H, and N contents of Bc were determined by combustion (950°C) using a CHNS628 analyser (LECO, United States). The water-soluble organic carbon (WSOC) content was extracted with 0.01 M CaCl₂ de-ionized water at a 20:1 (CaCl₂ to Bc) ratio and determined by analysis with a TOC-V analyser (Shimadzu, Japan). The ash content was measured by Bc combustion in a muffle furnace at 750°C for 6 h. Oxygen content was calculated through mass difference based on total C, H, and N determinations. The BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area (SSA) was measured by N₂ adsorption at 77 K using a Quadrasorb Evo analyser (Quantachrome

Instruments, United States). The Bc porosity and pore size distribution (from 1×10^5 to 1 nm) were determined using a Poremaster 33GT mercury intrusion porosimeter (Quantachrome Instruments, United States). Electrical conductivity and pH were measured in a 1:5 (w/v) Bc/water suspension using a conductivity meter and a pH meter, respectively.

Text S3. The IMZX sorption-desorption experiments were done in triplicate using a batch equilibration method. The initial concentrations of the solutions used were from 0.5 to 10 μM . Equilibrium concentrations in the supernatants were determined by HPLC. The amount of IMZX sorbed (C_s) was calculated from the difference between the initial (C_i) and the equilibrium (C_e) solution concentrations. Desorption was measured immediately after sorption by successive dilution from the 10 μM initial concentration points. The 5 mL of supernatant removed for the sorption analysis was replaced with 5 mL of 0.01 M CaCl_2 . The samples were resuspended, shaken for another 24 h, centrifuged, and the equilibrium concentration in the supernatant was determined. This desorption procedure was repeated thrice. The herbicide sorption and desorption experiments were fitted to the empirical Freundlich equation, $C_s = K_f C_e \exp(1/n_f)$, where C_s ($\mu\text{M kg}^{-1}$) is the amount of herbicide sorbed at the equilibrium concentration C_e ($\mu\text{M L}^{-1}$), and K_f and n_f are constants that characterize the relative sorption capacity. The desorption percentage was calculated as $\%D = ((C_{sa} - C_{sd})/C_{sa}) \times 100$, where C_{sa} is the amount of IMZX adsorbed in adsorption process and C_{sd} is the amount of IMZX adsorbed in desorption process.

Text S4. For dissipation studies, triplicate soil samples (3 g) for each treatment were weighed into 50 mL glass tubes. Soils were supplemented with distilled water to obtain 80% field capacity. Prior to the IMZX addition, the soils were pre-incubated for 7 days in the dark at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ to allow the soil microorganisms to adapt to incubation

conditions. IMZX was applied in an amount to correspond to a field dose rate of 0.4 kg ha⁻¹ and the tubes were incubated in the dark at 20±1°C for 70 days. Moisture was maintained at a constant level throughout the experiment by adding distilled water as necessary. Three replicate tubes were removed (at 2 h, and at 5, 10, 17, 24 and 30 days after herbicide application, and then at 10-day intervals for 70 days) from each treatment to measure the herbicide concentrations. The soils (5 g) were extracted with by 8 mL of a 80:20 (v/v) diluted H₃PO₄/acetonitrile mixture by shaking mechanically on an end-over-end shaker at 20±1°C for 24 h followed by centrifugation, and the residues of the herbicide in the extracts were determined by HPLC. Recoveries were greater than 95% of the herbicide applied to the soil. IMZX residues from water samples were also determined by HPLC. The IMZX dissipation data in soils and water were fitted to a first-order kinetics equation, $C = C_0 e^{-kt}$, where C is the IMZX concentration at time t (days), C_0 is the initial herbicide concentration, and k (day⁻¹) is the degradation constant, and the half-lives ($t_{1/2}$) were calculated.

To measure the dehydrogenase activity, another three replicate soil samples of each treatment were weighed out into glass tubes, and supplemented with sterile distilled water to obtain 80% field capacity. From each treatment, the tubes were removed before IMZX application and at the same times as for the dissipation experiment. The tubes were incubated for 20 h at 20±1°C in the dark with 1 mL of 0.4% 2-p-iodophenyl-3p-nitrophenyl-5 tetrazolium chloride (INT) as substrate. At the end of the incubation, the iodonitrotetrazolium formazan (INTF) produced was extracted with methanol, and the absorbance was measured at 490 nm.

Text S5. For the leaching studies, PVC was used to prepare disturbed soil columns (5-cm i.d. × 30-cm length). To minimize losses of soil during the experiment, the top 5 cm of the columns was filled with sea sand and the bottom 5 cm with sea sand plus glass

wool. The remaining 20 cm was hand-packed with air-dried soil. The soil columns were saturated with 0.01 M CaCl₂ and allowed to drain for 24 h. Then, IMZX was applied to the top of the soil columns at a rate equivalent to 0.4 kg ha⁻¹. Leachates containing the herbicide were collected daily, filtered, and assayed by HPLC. After the leaching experiments, the soil columns were left to drain for 24 h and then sectioned into the following depths: 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, and 15-20 cm. In order to determine the residual amounts of IMZX, the soils (3 g) from different depths were extracted with 80:20 (v/v) diluted H₃PO₄/acetonitrile mixture by shaking for 24 h at 20±1°C and assayed by HPLC.

Table S1. Effect of different treatments on selected soil properties.

	TC (g kg ⁻¹)	WSOC (mg kg ⁻¹)	EC (dS m ⁻¹)	pH	TN (g kg ⁻¹)
2018					
NTSI	9.30aA	101bcA	1.45aA	6.73dB	1.16abA
NTSI-Bc	15.8cA	107cA	1.99cA	7.10eB	1.16abA
CTSI	10.0bA	94.6bcA	1.87bcA	6.27bA	1.10abA
CTSI-Bc	17.5dA	81.7abA	1.72bA	7.09eA	1.02aA
CTFI	10.2bA	63.3aA	1.93bcA	5.53aA	1.23abA
CTFI-Bc	22.2eA	69.5aA	2.70dA	6.40cA	1.32bB
2019					
NTSI	9.70aA	105bA	5.98dB	6.46cA	1.36aB
NTSI-Bc	17.0dA	126cA	3.44cB	7.03dA	1.28aB
CTSI	10.7cA	83.5aA	2.12aB	6.29bA	1.32aA
CTSI-Bc	17.9eA	83.0aA	1.88aB	7.15dB	1.35aA
CTFI	10.1bA	74.0aB	2.74bB	5.65aB	1.35aA
CTFI-Bc	20.4fA	73.5aA	2.77bA	6.50cB	1.22aA
Y	*	*	***	*	**
M	***	***	***	***	NS
Y x M	***	NS	***	***	NS

The data for total carbon (TC), water-soluble organic carbon (WSOC), electrical conductivity (EC), pH, and total nitrogen (TN) are mean values. ANOVA factors are: Y, year; M, management regime; Y × M, interaction year × management regime; significant at * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, and *** $p < 0.001$, respectively; NS, not significant. Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between management regimes in the same year (lower case letters) and between years within the same management regime (upper case letters).

Table S2. Selected properties of the fresh and aged biochar.

	Fresh	Aged-NTSI-Bc	Aged-CTSI-Bc	Aged-CTFI-Bc
TC (%)	77.1c	74.1a	74.0a	75.2b
TH (%)	3.61c	3.22b	3.22b	3.18a
TN (%)	0.470a	0.690c	0.690c	0.520b
TO* (%)	18.8a	22.0c	22.1c	21.1b
Ash (%)	9.94a	10.9a	13.8b	15.7c
H/C (molar ratio)	0.562c	0.521b	0.522b	0.507a
O/C (molar ratio)	0.183a	0.223c	0.224c	0.210b
pH	9.08d	6.78c	6.21a	6.38b
EC (dS m ⁻¹)	3.54d	0.603c	0.373a	0.457b
WSOC (mg kg ⁻¹)	368c	273b	261ab	258a
SSA (m ² g ⁻¹)	17.4a	20.0b	52.7c	67.1d

The data for total carbon (TC), total hydrogen (TH), total nitrogen (TN), total oxygen (TO), electrical conductivity (EC), and water-soluble organic carbon (WSOC) are mean values. *TO calculated assuming < 1% of S without ash content. Values with the same letter within a row are not significantly different at the $p < 0.05$ level of probability.

Table S3. Pore volumes ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$) size on the fresh and aged biochar.

Pore range (μm)	Fresh	Aged NTSI-Bc	Aged CTSI-Bc	Aged CTFI-Bc
0-0.1	310a	325ab	347b	355b
0.1-1.0	222a	194a	192a	231a
1.0-10	63.4a	60.7a	56.8a	58.1a
10-100	121c	96.8b	85.8ab	73.7a
Total pore volume	716b	676a	682a	718b
Micropore volume/total pore volume	0.743a	0.768ab	0.790bc	0.816c

The data are mean values. Values with the same letter within a row are not significantly different at the $p < 0.05$ level of probability.



Figure S1: Location of study area. Source: National Geographic Institute of Spain (retrieved from: <https://signa.ign.es/signa/>). NTSI: no-tillage and sprinkler irrigation; NTSI-Bc: no-tillage and sprinkler irrigation with application of biochar; CTSI: conventional tillage and sprinkler irrigation; CTSI-Bc: conventional tillage and sprinkler irrigation with application of biochar; CTFI: conventional tillage and flooding irrigation; CTFI-Bc: conventional tillage and flooding irrigation with application of biochar

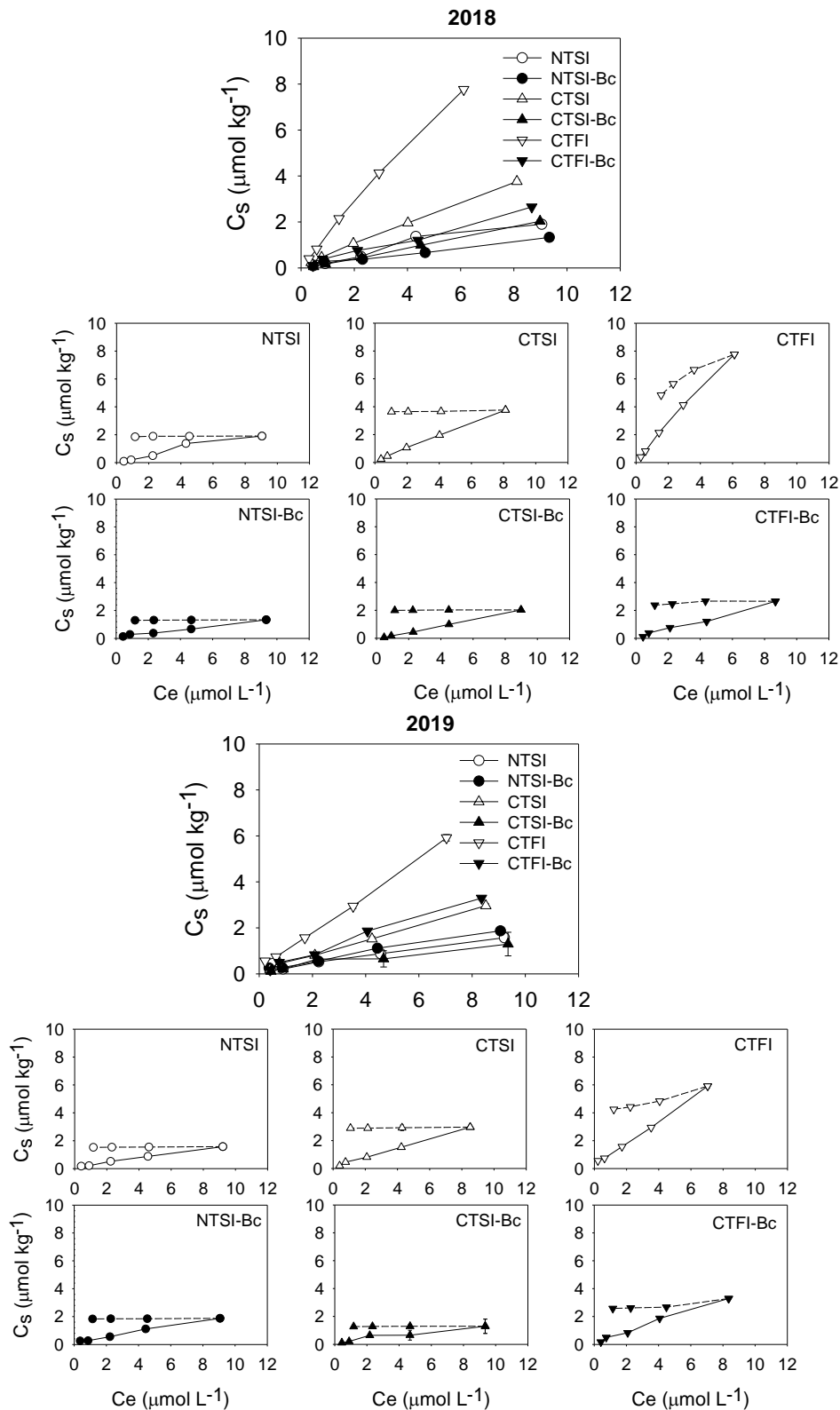


Figure S2. Effects of treatments on the imazamox sorption and desorption isotherms. Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in most cases. C_e : equilibrium imazamox concentration; C_s : amount of imazamox sorbed.

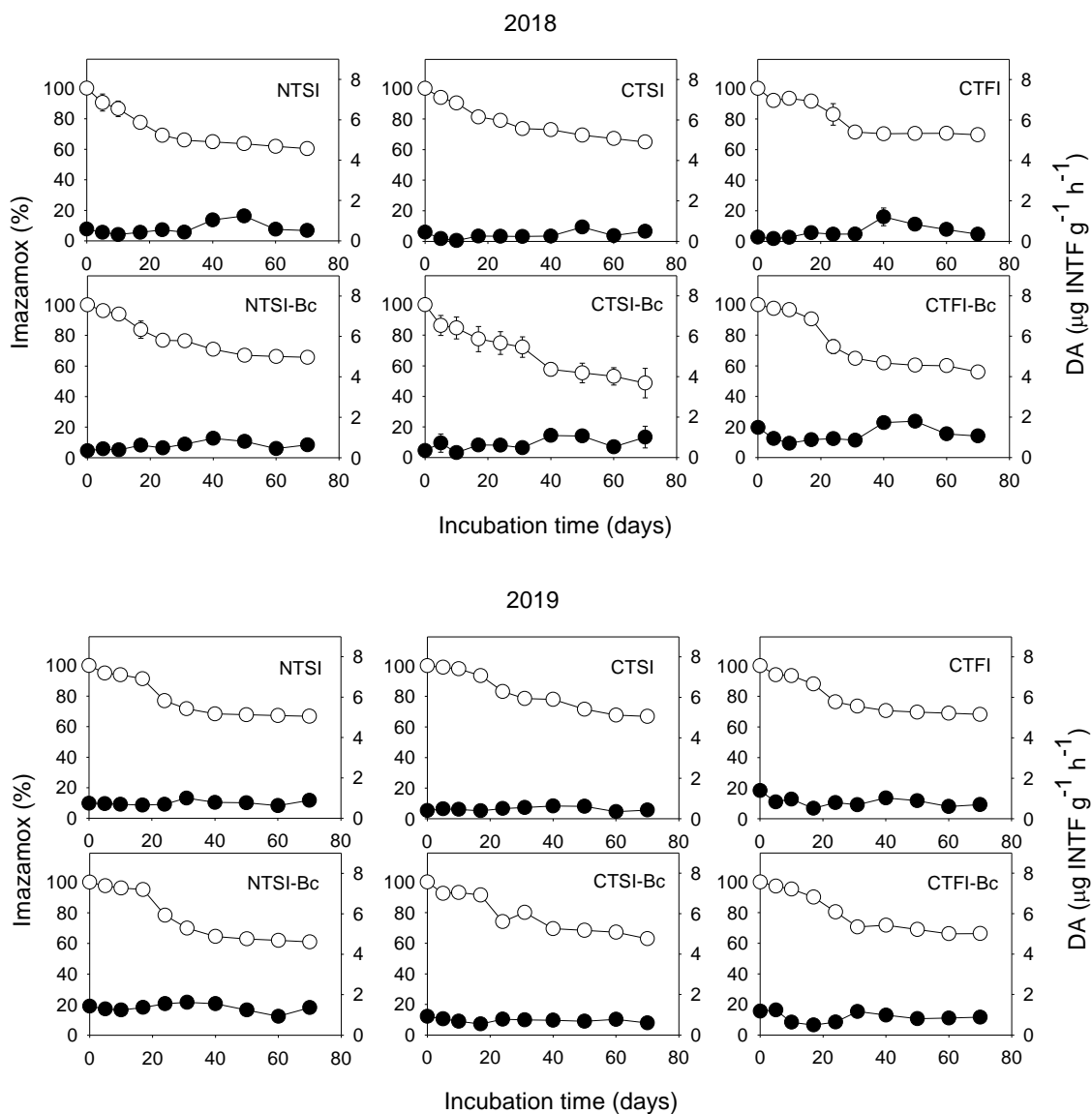


Figure S3. Effects of treatments on the imazamox dissipation (\circ) and dehydrogenase activity (\bullet). Vertical bars representing one standard error of the mean were smaller than the symbols in most cases.

CAPÍTULO VII: DISCUSIÓN GENERAL

En los capítulos anteriores se han presentado una copia de los diferentes trabajos publicados que han formado parte de esta Tesis Doctoral por compendio de publicaciones. Dichos artículos exponen los resultados obtenidos en los estudios de adsorción-desorción, disipación y lixiviación de los herbicidas CLO, BS e IMZX, además de la bioeficacia del herbicida BS en suelos dedicados al cultivo del arroz con diferentes sistemas de manejo (riego y laboreo) con y sin aplicación de biochar. Así, en el presente capítulo se exponen los resultados más relevantes junto con una comparativa del comportamiento entre los tres herbicidas seleccionados.

VII.1. Estudios de adsorción-desorción

Como se mencionó anteriormente, el proceso de adsorción-desorción de los herbicidas en el suelo puede que sea el más importante de todos los estudiados (Suddaby et al., 2013), pues afecta directa o indirectamente a los procesos de disipación y lixiviación. En la Tabla 7.1 se muestran los diferentes parámetros de adsorción-desorción para los herbicidas seleccionados durante los años 2018 y 2019 y la Figura 7.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de CLO para los años 2018 y 2019.

Tabla 7.1: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de adsorción-desorción para los herbicidas Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox

CLO	n _f		K _d		%D	
	2018	2019	2018	2019	2018	2019
SD	0.852aA	0.827aA	1.16aA	1.26aA	32.7bcA	45.4bcB
SDB	0.858aA	1.01bB	1.42bcA	1.84bcB	17.8aA	38.9aB
LC	0.871aA	0.846aA	1.35bA	1.33aA	34.4bcA	48.6cB
LCB	0.892aA	1.06bB	1.50cdA	1.61bA	20.0aA	42.8abB
LCI	0.854aA	0.877aA	1.60dA	1.66bA	36.8cA	45.4bcB
LCIB	0.886aA	0.999bB	1.84eA	2.08cA	30.4bA	48.3cB
BS	n _f		K _r		%D	
	2018	2019	2018	2019	2018	2019
SD	0.848aA	0.865abA	0.494aA	0.598aB	30.6cA	25.8bA
SDB	0.910abA	0.832aA	0.456aA	0.649bB	5.92aA	21.1aB
LC	0.909abA	0.892bcA	0.562bA	0.583aB	20.9bA	30.5cA
LCB	0.917abA	0.869abA	0.453aA	0.652bB	7.97aA	22.3aB
LCI	0.929bA	0.889bcA	1.09 dB	0.929dA	41.1dA	43.5dA
LCIB	0.916abA	0.933cA	0.672cA	0.708cA	13.6abA	31.4cB
IMZX	n _f		K _r		%D	
	2018	2019	2018	2019	2018	2019
SD	1.01aA	0.856aA	0.207abA	0.283aA	2.66aA	2.87aA
SDB	0.896aA	0.891aA	0.249bA	0.361abB	3.05aA	2.19aA
LC	0.904aA	0.853aA	0.568dB	0.462bA	3.24aA	2.47aA
LCB	1.02aA	0.826aA	0.152aA	0.300aB	1.70aA	1.89aA
LCI	0.992aA	0.942aA	1.38eA	1.27cA	37.6cB	28.3cA
LCIB	0.994aA	0.929aA	0.324cA	0.474bB	10.3bA	21.8bB

n_f: intensidad de adsorción; K_d: coeficiente de distribución; K_r: coeficiente de adsorción; %D: porcentaje de desorción. Para cada uno de los herbicidas, las letras minúsculas y mayúsculas diferentes indican diferencias significativas (p<0.05) entre tratamientos dentro de un mismo año y entre años dentro de un mismo tratamiento, respectivamente.

En el caso del herbicida CLO, después de una antigüedad de 5 años de cultivo de arroz regado por aspersión, para los suelos no enmendados, el mayor valor de K_d se observó en LCI, independientemente del año de estudio. La disminución observada en la adsorción de CLO en los tratamientos aeróbicos puede atribuirse al aumento del pH del suelo como consecuencia de la transición al riego por aspersión, especialmente en el manejo sin laboreo. Así, mientras que el valor más bajo de K_d se obtuvo en el suelo con el pH más alto (SD), el valor más alto de K_d se obtuvo en el suelo con el pH más bajo (LCI). La adición de biochar al suelo influyó en los parámetros de adsorción. Así, para el año 2018, el valor de n_f no presentó diferencias significativas entre los suelos no enmendados y enmendados. En cambio, para el año 2019, el valor de los suelos

enmendados aumentó significativamente, poniendo de manifiesto que la intensidad de adsorción fue mayor en suelos con biochar envejecido. Además, los valores de K_d de los suelos enmendados también aumentaron de forma significativa con respecto a los no enmendados, independientemente del sistema de manejo. Este aumento de la capacidad de adsorción tras la aplicación del biochar podría explicarse por un incremento en la superficie específica, lo que puede proporcionar nuevos sitios de adsorción. Además, el aumento en la capacidad de adsorción también puede atribuirse al mayor contenido de carbono orgánico total. De hecho, se han encontrado correlaciones significativas y positivas entre este parámetro y K_d . El proceso de envejecimiento aumentó la superficie específica del biochar (Tabla 3.3), lo que podría explicar el mayor aumento en la adsorción de CLO en el segundo año de estudio (Tabla 7.1).

Con respecto a la desorción, los suelos sin enmendar no se vieron afectados significativamente por los diferentes sistemas de manejo. De forma general, el biochar tanto en su efecto fresco como envejecido provocó una disminución significativa en el porcentaje de CLO desorbido (Tabla 7.1). Similarmente, otros autores han atribuido un aumento en de la irreversibilidad del proceso de adsorción tras la aplicación de biochar por el atrapamiento de las moléculas del herbicida en los microporos y la partición en las estructuras condensadas.

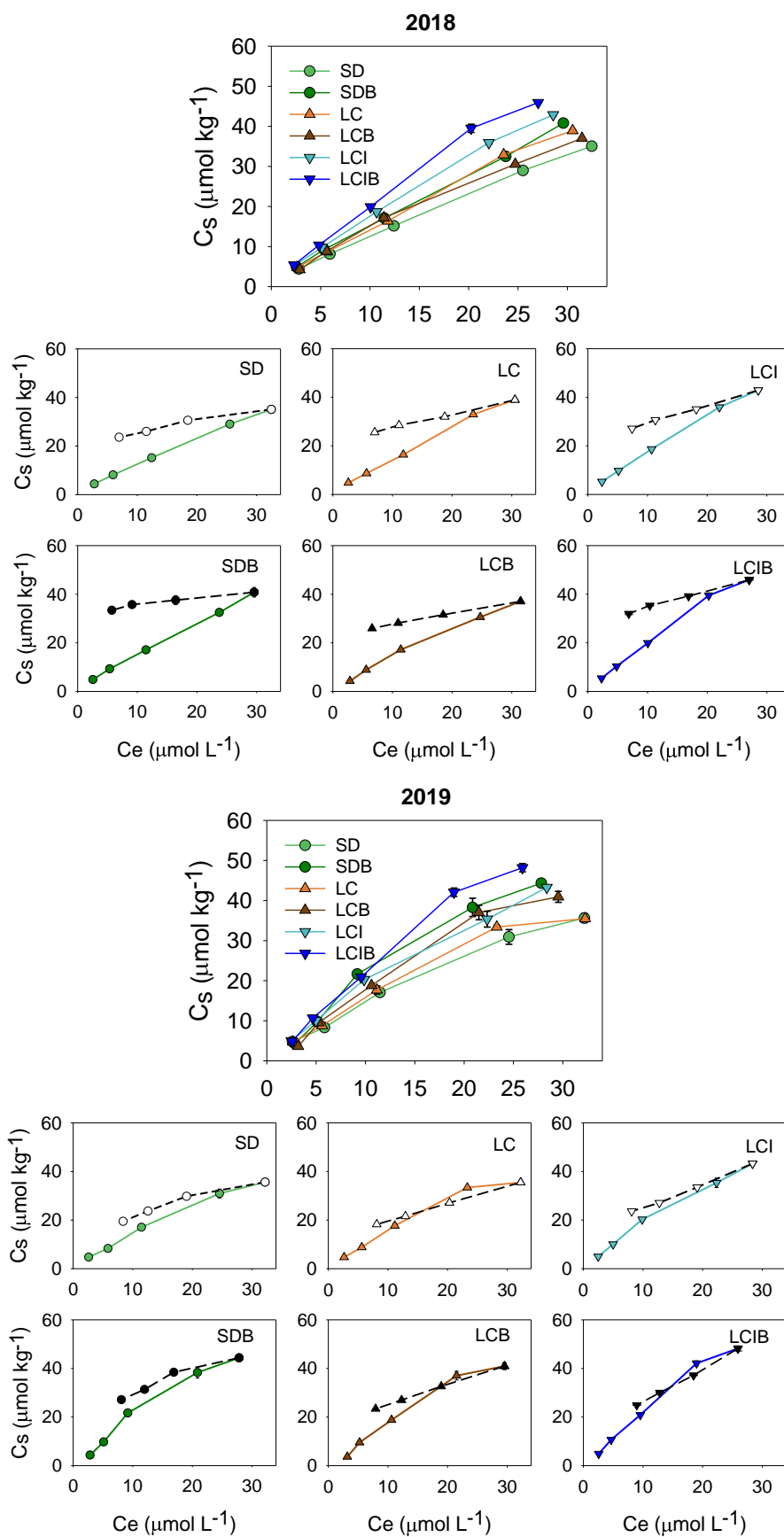


Figura 7.1: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Clomazona.

La Figura 7.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de BS para los años 2018 y 2019. En los suelos no enmendados durante ambos años de estudio, la capacidad de adsorción fue significativamente mayor en LCI en comparación con SD y LC. Al igual que ocurría con el herbicida CLO, la disminución observada en la adsorción de BS en los tratamientos aeróbicos puede atribuirse al aumento del pH del suelo como consecuencia de la transición al riego por aspersión. Similarmente, otros investigadores han explicado que el aumento del pH puede provocar un descenso en la proporción de las moléculas con carga neutra de BS, moléculas adsorbidas fácilmente por las cargas negativas de los coloides del suelo. Además, el mayor contenido en Carbono Orgánico Hidrosoluble (COH) en SD y LC (Tabla 3.6) puede competir con el herbicida por los sitios de adsorción. La adición de biochar influyó significativamente en todos los sistemas de manejo, tanto en su efecto fresco como envejecido (2018 y 2019, respectivamente). Sin embargo, tras su aplicación, en estado fresco, la capacidad de adsorción se vio reducida independientemente del sistema de manejo, mientras que tras el envejecimiento, únicamente descendió bajo condiciones de riego por inundación, aumentando ligeramente en aquellos tratamientos irrigados por aspersión, independientemente del sistema de laboreo (Tabla 7.1); demostrando por tanto, que el efecto del biochar en la capacidad de adsorción del BS en suelos bajo diferentes sistemas de riego y laboreo puede ser dependiente del tiempo. En parte, estos resultados pueden ser explicados por los cambios observados en los valores de pH del suelo, pues tras la aplicación del biochar, el pH edáfico experimenta incrementos significativos en todos los sistemas de manejo, hecho que aumenta la forma aniónica del herbicida y con ello las fuerzas de repulsión con las partículas coloidales del suelo. Además, el incremento en la capacidad de adsorción tras el envejecimiento del biochar en SDB y LCB se puede atribuir a la mayor superficie específica que presenta el biochar envejecido en comparación con el biochar fresco (Tabla 3.3); pues de acuerdo a diferentes autores, la superficie específica es una propiedad fundamental en la capacidad de adsorción del biochar.

Con respecto a la desorción de BS, en ambos años de estudio, el sistema de manejo que mayor porcentaje de herbicida desorbido presentó fue el LCI, indicando que las interacciones entre el herbicida y la fase coloidal del suelo son más débiles cuando se emplea el riego por inundación. La adición de biochar redujo significativamente el valor de desorción, indistintamente del sistema de manejo, tanto en su efecto fresco como envejecido, aunque este hecho fue más evidente con el biochar en estado fresco

(Tabla 7.1). El contenido en materia orgánica presente en el suelo podría explicar el comportamiento de la desorción de BS, desde que correlaciones significativas y negativas fueron observadas entre COT y el porcentaje de herbicida desorbido; demostrando la importancia de esta propiedad en los procesos de adsorción-desorción.

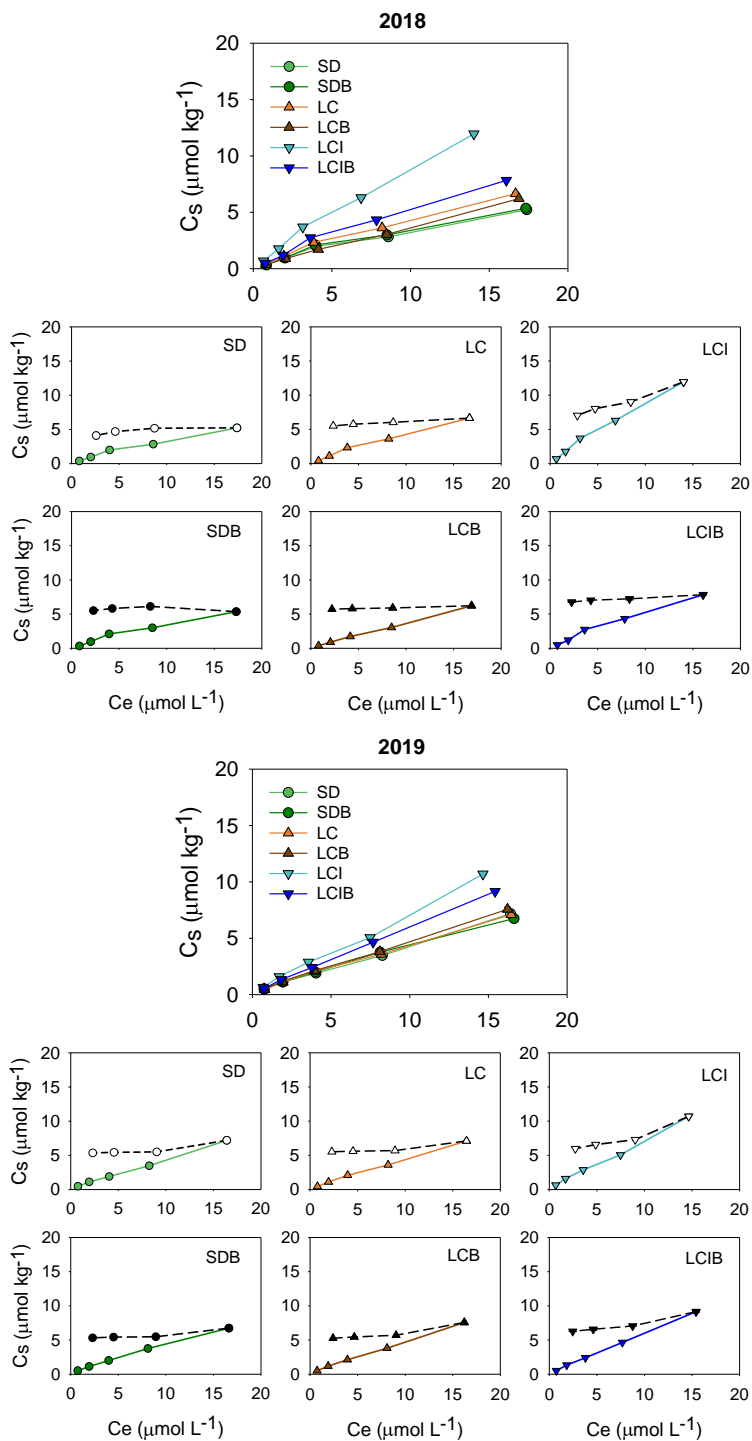


Figura 7.2: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Bispyribac-sodio.

La Figura 7.3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de IMZX para los años 2018 y 2019.

En los suelos sin enmendar, los sistemas de manejo irrigados por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo, tuvieron una menor adsorción que bajo el riego por inundación (Tabla 7.1), debido probablemente al aumento en los valores de pH que han sufrido los suelos tras la transición al riego aeróbico. Así, aumentos en el pH edáfico pueden disminuir la cantidad de IZMX en su forma catiónica y/o neutra, formas que pueden ser adsorbidas rápidamente por los coloides del suelo. De hecho, se observó una correlación significativa y negativa entre la capacidad de adsorción del IMZX y el pH edáfico. Tanto en su efecto fresco como envejecido, el biochar afectó de forma significativa a la capacidad de adsorción de IMZX, salvo en el tratamiento SDB donde no hubo diferencias significativas con SD en ninguno de los años de estudio (Tabla 7.1). Este hecho puede demostrar la gran importancia del pH en la adsorción del IMZX, pues bajo los sistemas de siembra directa se obtuvieron los mayores valores de pH (> 6.4), (Tabla 3.6), situación que puede enmascarar el efecto del biochar en la adsorción de IMZX. La capacidad de adsorción fue significativamente reducida en LCB y LCIB en comparación con LC y LCI tanto en su efecto fresco como envejecido, debido fundamentalmente al incremento observado en los valores de pH tras la aplicación del biochar, aunque el mayor descenso se obtuvo tras su aplicación en fresco, indicando la importancia de analizar los cambios en las propiedades del biochar debido a su envejecimiento bajo diferentes sistemas de manejo y su implicación en la dinámica de los herbicidas. De hecho, la capacidad de adsorción de los suelos enmendados aumentó significativamente tras el envejecimiento del biochar, indistintamente del sistema de manejo (Tabla 7.1), resultado que podría atribuirse al incremento en la superficie específica del biochar envejecido en comparación con su estado en fresco (Tabla 3.3).

Con respecto al proceso de desorción del IMZX, en los suelos no enmendados, la reversibilidad fue mucho mayor en aquellos tratamientos irrigados mediante inundación en comparación con los tratamientos irrigados mediante aspersión, atribuyendo este comportamiento a las diferencias entre los valores del pH edáfico. De hecho, se observó una correlación significativa y negativa entre el pH del suelo y el porcentaje de desorción de IZMX. Sin embargo, aunque la adición de biochar favoreció al aumento significativo del pH del suelo en todos los tratamientos, solo se observó una disminución significativa

en el porcentaje de desorción en LCIB en comparación con LCI, tanto en su efecto fresco, como envejecido (Tabla 7.1). Por tanto, nuestros resultados indican que el uso del biochar podría contribuir a reducir el riesgo de contaminación por IZMX, aunque también podría reducir su biodisponibilidad, especialmente bajo sistemas de riego por inundación, al provocar una adsorción más irreversible.

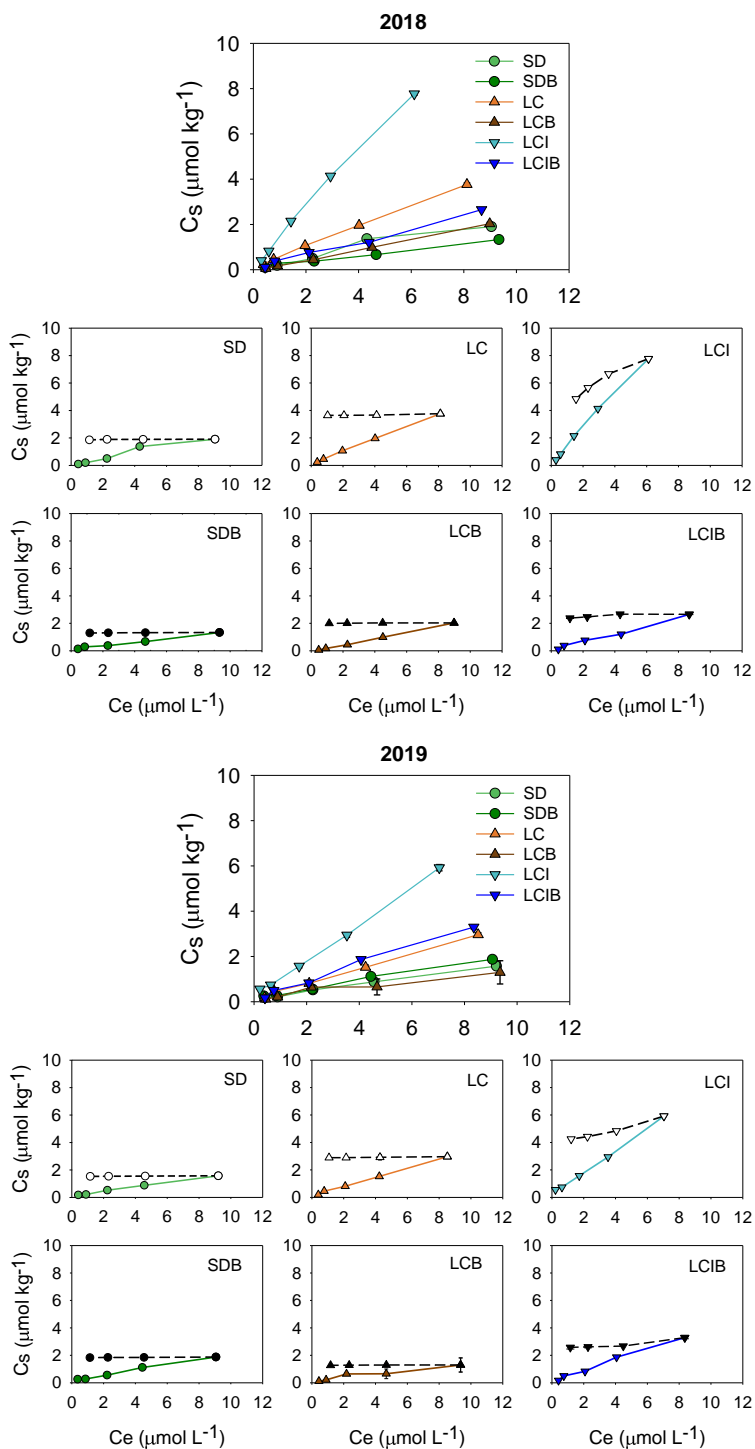


Figura 7.3: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en las isothermas de adsorción-desorción de Imazamox.

Una vez finalizados los estudios de adsorción-desorción de los tres herbicidas seleccionados para la elaboración de esta Tesis Doctoral, se puede indicar que el orden en el que se adsorbieron es $CLO > BS > IMZX$, independientemente del año de estudio. Cada uno de estos herbicidas tienen características físico-químicas distintas. En primer lugar, CLO se trata de un herbicida no iónico, por tanto, el contenido de materia orgánica juega un papel fundamental en la adsorción de su molécula, proporcionando así el biochar nuevos sitios de adsorción, aunque su aplicación conlleva consigo un aumento del pH del suelo. En el caso de BS, se trata de un ácido débil, con un pK_a de 3.35, cuyo factor más importante en el proceso de adsorción es el pH edáfico, que aumentará o disminuirá la disociación de la molécula, y en consecuencia, su capacidad de adsorción. Sin embargo, como también se ha mencionado anteriormente, la presencia de carbono orgánico hidrosoluble podría competir por los sitios de adsorción del herbicida. En el caso de IMZX, siendo un ácido débil, al igual que BS, con un pK_a de 2.3, se disocia parcialmente, por tanto el pH edáfico es de nuevo una propiedad fundamental en la regulación de su comportamiento en el suelo, y particularmente en el proceso de adsorción.

Por otro lado, otra de las características de los herbicidas que pueden influir en su capacidad de adsorción es la solubilidad en agua. En ese sentido, en el caso de los tres herbicidas estudiados, el orden en el que se adsorben ($CLO > BS > IMZX$) coincide de forma inversa con la solubilidad de estos. Así, IMZX presenta el mayor valor de solubilidad (626 g L^{-1} a 20°C), seguido de BS, con una solubilidad de 64 g L^{-1} a 20°C y, por último, CLO, con una solubilidad de 1.21 g L^{-1} a 20°C .

Con respecto al proceso de desorción, en los tratamientos no enmendados, el porcentaje de herbicida desorbido para BS e IMZX fue superior en aquellos tratamientos irrigados mediante inundación, mientras en CLO no se observaron diferencias significativas. Generalmente, la aplicación de biochar ha provocado tanto en su efecto fresco como envejecido, un incremento en la irreversibilidad del proceso de desorción en los tres herbicidas seleccionados, fundamentalmente atribuido a un incremento tanto del contenido en carbono orgánico como de la porosidad. Además, el conocimiento de los cambios en las propiedades del biochar debido al proceso de envejecimiento es fundamental para conocer el comportamiento en la adsorción-desorción de los herbicidas. Particularmente, en el caso de los compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral, el envejecimiento ha influido en la adsorción-desorción, debido, fundamentalmente, al

incremento del área en la superficie específica, y a la relación de microporos/volumen total de poros.

VII.2. Estudios de disipación

Los estudios de disipación de los tres herbicidas monitorizados en la presente Tesis Doctoral, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas, se ajustaron a una cinética de primer orden. Además, debido a que la persistencia de los herbicidas depende directamente de la degradación microbiana del suelo, durante los estudios de disipación de cada uno de los herbicidas, se monitorizó la actividad deshidrogenasa (AD) con el fin de evaluar los efectos de los diferentes sistemas de manejo en la actividad microbiana del suelo. Así, en la Tabla 7.2 se muestran los valores de vida media ($t_{1/2}$) para los herbicidas seleccionados durante los años 2018 y 2019, junto con los valores de AD total.

Tabla 7.2: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de disipación de los herbicidas Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox.

	Condiciones anaeróbicas				Condiciones aeróbicas			
	$t_{1/2} 1:1.25$		AD _{1:1.25}		$t_{1/2} 80\%$		AD _{80\%}	
CLO	2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
SD	19.1bA	21.7bB	12.1bcA	11.9bB	37.0aA	52.9aB	9.75dB	8.67cA
SDB	35.9dB	25.2cA	10.5abA	18.1cB	48.4cdA	48.5aA	6.44aA	13.9eB
LC	25.7cB	20.9bA	7.20aA	8.31aB	40.8abA	48.9aA	6.01aB	4.85aA
LCB	34.8dA	30.8dA	9.43abA	12.8bB	51.5dA	51.4aB	7.20bA	7.89bA
LCI	12.9aA	15.9aB	14.0cA	36.4dB	48.1cdA	53.2aB	8.73cA	8.29bcA
LCIB	12.5aA	16.0aB	37.4dA	42.1eB	44.0bcA	50.5aB	12.6eB	10.5dA
	$t_{1/2} 1:1.25$		AD _{1:1.25}		$t_{1/2} 80\%$		AD _{80\%}	
BS	2018	2019	2018	2019	2018	2019	2018	2019
SD	75.0cA	105 dB	6.61bA	10.6bA	60.6dA	86.4cB	6.35bA	7.62bA
SDB	63.8bA	85.9cB	9.91cA	16.8cB	38.1bA	48.6aB	7.35cA	12.3 dB
LC	86.6dA	129eB	5.00aA	7.50aB	59.5dA	67.7bB	4.49aA	4.96aB
LCB	76.9cA	79.9cA	6.59bA	10.8bB	49.8cA	50.4aA	6.12bA	7.49bA
LCI	34.4aA	46.6bB	10.5cA	30.2dA	31.9aA	49.4aB	6.05bA	9.86cB
LCIB	31.3aA	36.4aB	30.2dA	33.6cB	48.4cA	66.3bB	10.1dA	12.0dA
	-	-	-	-	$t_{1/2} 80\%$		AD _{80\%}	
IMZX	-	-	-	-	2018	2019	2018	2019
SD	-	-	-	-	87.9bA	107bB	5.37cA	7.53bB
SDB	-	-	-	-	88.9bA	83.0aA	6.15dA	13.6dB
LC	-	-	-	-	108cA	115cA	3.10aA	4.81aB
LCB	-	-	-	-	70.5aA	105bB	6.70dA	7.24bB
LCI	-	-	-	-	125dA	120cA	4.67bA	7.69bB
LCIB	-	-	-	-	75.5abA	105bB	11.6eB	8.90cA

$t_{1/2} 1:1.25$: tiempo de vida media (días) en suelos con una proporción 1/1.25 (suelo/agua). AD_{1:1.25}: Actividad deshidrogenasa total considerando todas las tomas en suelos con una proporción 1/1.25 (suelo/agua); $t_{1/2} 80\%$: tiempo de vida media (días) en suelos al 80% de la capacidad de campo; AD_{80%}: Actividad deshidrogenasa total considerando todas las tomas de disipación en suelos al 80% de la capacidad de campo. Para cada uno de los herbicidas, las letras minúsculas y mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre tratamientos dentro de un mismo año y entre años dentro de un mismo tratamiento, respectivamente.

En la Figura 7.4 se representan las curvas de disipación del herbicida CLO junto con la monitorización de la AD en todos los sistemas de manejo, en condiciones de incubación anaeróbicas y aeróbicas. Los diferentes sistemas de manejo afectaron de forma significativa a la persistencia del herbicida CLO, con diferencias entre ambos años de estudio. Con respecto a los suelos no enmendados, la disipación de CLO fue mayor en condiciones de incubación anaeróbicas en comparación con condiciones aeróbicas, independientemente del sistema de manejo. Similares resultados han sido observados por

Tomco et al. (2010) manifestando que la rápida degradación de CLO bajo condiciones de inundación puede ser atribuida a un menor valor de los potenciales redox del suelo. Además, en ambas condiciones de incubación, coincide que la menor persistencia de CLO se corresponde con aquellos sistemas de manejo que presentan un mayor valor de AD, corroborando que la vía principal de disipación del herbicida CLO es la biodegradación. De hecho, como era de esperar en base a los valores de AD, en los sistemas de manejo con biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, la tasa de disipación fue mayor bajo condiciones de incubación anaeróbicas en comparación con las aeróbicas, especialmente bajo el tratamiento LCIB (Tabla 7.2), sugiriendo una mejor adaptación de los microorganismos a las condiciones anaeróbicas para degradar el herbicida. En los tratamientos irrigados por aspersión, independientemente del tipo de laboreo, el biochar, a pesar del incremento en la capacidad de adsorción, provocó descensos en la tasa de disipación, especialmente en su efecto fresco (Tabla 7.2). Este resultado puede ser atribuido a la mayor irreversibilidad de CLO los tratamientos que incorporaron el biochar durante el primer año de estudio (Tabla 7.1), reduciendo la cantidad de herbicida disponible para su degradación, hallazgo que se basa en la correlación significativa y negativa entre los valores de $t_{1/2}$ y el porcentaje de desorción.

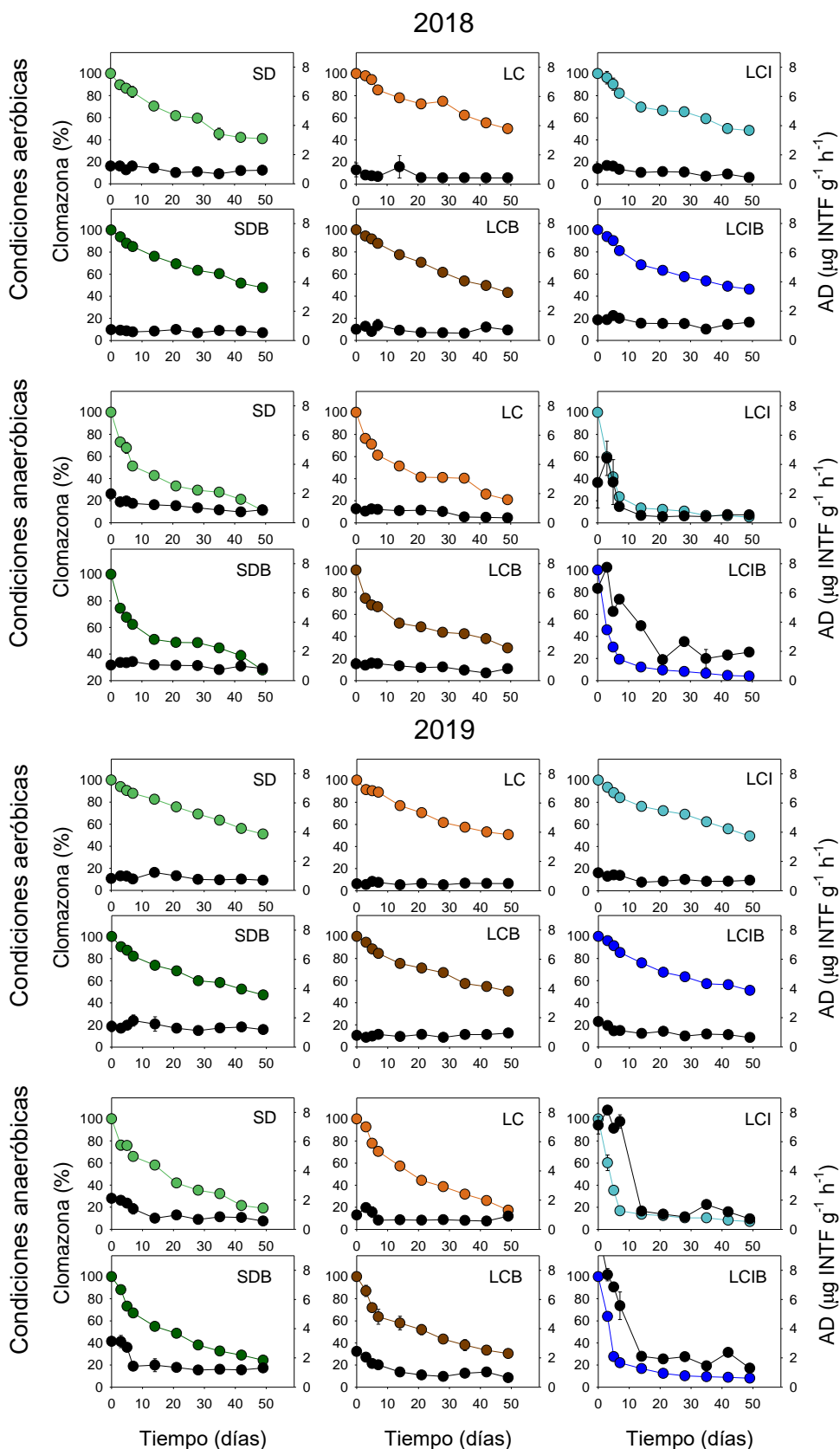


Figura 7.4: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la disipación y la actividad deshidrogenasa del herbicida Clomazona.

En la Figura 7.5 se representan las curvas de disipación del herbicida BS junto con la monitorización de la AD en todos los sistemas de manejo, en ambas condiciones de incubación anaeróbicas y aeróbicas. Para los tratamientos no enmendados, durante ambos años de estudio, la persistencia de BS fue significativamente menor bajo condiciones de incubación aeróbicas en comparación con la condiciones anaeróbicas, especialmente en los tratamientos SD y LC, demostrando la importancia de la humedad del suelo en la disipación del herbicida BS (Sharma et al., 2020). Además, independientemente de las condiciones de incubación, en comparación con SD y LC el sistema de manejo LCI presentó los menores valores de $t_{1/2}$. Este resultado podría atribuirse a las diferencias observadas en los valores de pH entre estos sistemas de manejo, encontrando correlaciones significativas y positivas entre los valores de $t_{1/2}$ y pH en ambas condiciones de incubación. Hallazgos similares fueron descritos por Kalsi & Kaur (2019) quienes indicaron que un descenso en los valores del pH edáfico favorecía el incremento en la tasa de disipación del BS debido a una disminución en la hidrólisis de este compuesto. Al igual que en los suelos no enmendados, en los tratamientos SDB y LCB, la persistencia de BS fue significativamente menor bajo condiciones de incubación aeróbicas en comparación con la condiciones anaeróbicas, demostrando de nuevo la importancia de la humedad del suelo en la degradación de esta materia activa. De hecho, de forma general, los mayores valores de AD fueron registrados bajo condiciones de incubación anaeróbicas en comparación con las condiciones aeróbicas, independientemente del sistema de manejo y del año de estudio (Tabla 7.2), sugiriendo que un mayor contenido en humedad favorece una mayor actividad microbiana, la cual puede facilitar la biodegradación del herbicida. Así, en ambas condiciones de incubación, correlaciones significativas y negativas entre los valores de $t_{1/2}$ y la AD fueron obtenidas. Excepto en el tratamiento LCIB para la condición de incubación aeróbica, la aplicación de biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, provocó descensos en la persistencia de BS bajo ambas condiciones de incubación (Tabla 7.2). De acuerdo con Khorram et al. (2016), estos resultados podrían atribuirse a la estimulación microbiana tras la aplicación del biochar como resultado de su alto contenido en carbono orgánico. De hecho, en ambas condiciones de incubación, se observaron correlaciones significativas y negativas entre los valores de $t_{1/2}$ y COT.

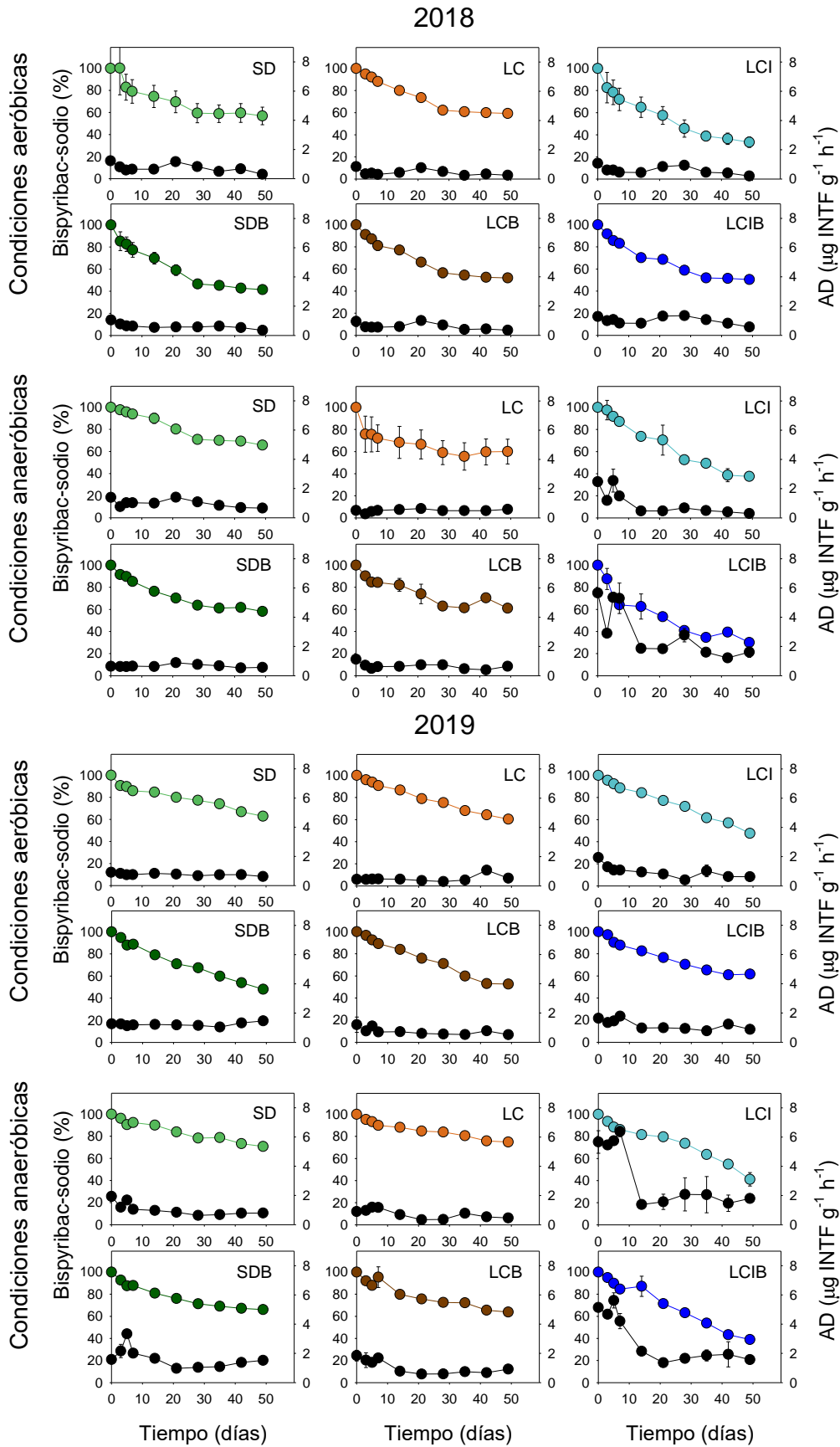


Figura 7.5: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Bispyribac-sodio.

En la Figura 7.6 se representan las curvas de disipación del herbicida IMZX junto con la monitorización de la AD en los diferentes sistemas de manejo bajo condiciones de incubación aeróbicas. La disipación de IMZX fue afectada significativamente por los diferentes sistemas de manejo. Así, con respecto a los tratamientos no enmendados, los mayores valores de $t_{1/2}$ fueron registrados bajo el tratamiento LCI. Este resultado puede atribuirse al incremento en los valores del pH edáfico provocado por la transición del riego por inundación a aspersión, lo que condujo a una disminución en la adsorción del herbicida, y por lo tanto, en un aumento de su biodisponibilidad. De hecho, para los tratamientos no enmendados, se hallaron correlaciones significativas y negativas entre los valores de $t_{1/2}$ y pH y positivas entre $t_{1/2}$ y K_f . De esta forma, el riego por aspersión en el cultivo del arroz podría mitigar la acumulación de residuos por IMZX, los cuales además de ejercer efectos perjudiciales sobre el medio ambiente, imposibilitan llevar a cabo rotaciones de cultivos. Del mismo modo, la persistencia de IMZX fue significativamente menor en los tratamientos que incorporan biochar en comparación con los tratamientos no enmendados, tanto en su efecto fresco como envejecido, excepto en SDB en 2018, debido probablemente a la baja persistencia observada en SD (Tabla 7.2). El aumento en la tasa de disipación de IMZX por el biochar podría estar motivado por varias razones, como son el incremento en el pH del suelo, lo cual conduce a una menor adsorción como se ha comentado anteriormente. Además, el aumento del pH junto con el mayor contenido en carbono orgánico tras la aplicación del biochar puede promover una mayor actividad microbiana, lo que puede incrementar la tasa de disipación del herbicida. De hecho, en comparación con los tratamientos no enmendados, la aplicación de biochar incrementó significativamente los valores de AD (Tabla 7.2).

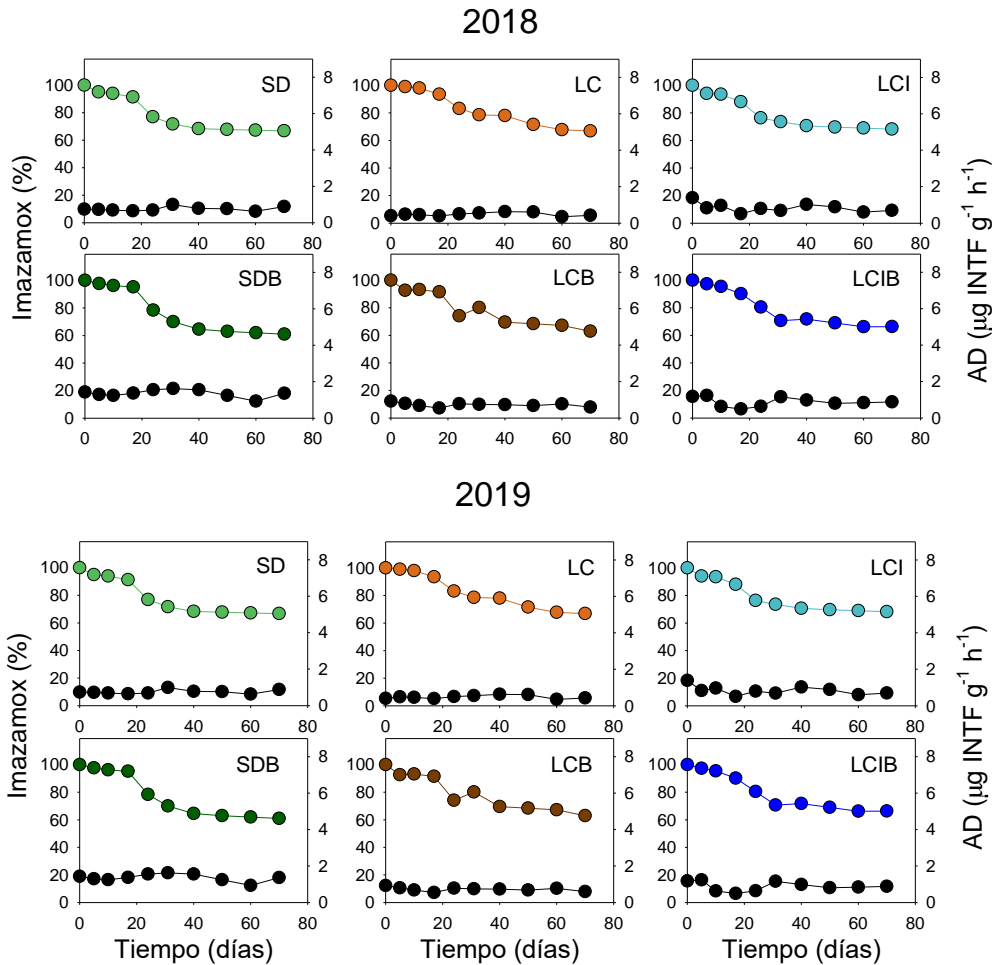


Figura 7.6: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Imazamox.

Los tres herbicidas seleccionados para la elaboración de la presente Tesis Doctoral presentan tendencias distintas en los estudios de disipación si se comparan entre ellos. En primer lugar, se puede comprobar la heterogeneidad en los valores de vida media obtenidos con los diferentes herbicidas, demostrando la importancia que ejercen las propiedades físico-químicas de la materia activa en su comportamiento. Así, los valores de $t_{1/2}$ de CLO se sitúan en el rango entre 12.5 y 35.9 días para las condiciones de incubación anaeróbicas y entre 37.0 y 53.2 días para las condiciones de incubación aeróbicas. Con respecto a BS los valores de $t_{1/2}$ se encuentran en el rango entre 31.3 y 129 días para las condiciones de incubación anaeróbicas y entre 31.9 y 86.4 días para las condiciones de incubación aeróbicas. Por último, los valores de $t_{1/2}$ de IMZX oscilaron entre 70.5 y 125 días para las condiciones de incubación aeróbicas. Por tanto, se puede indicar que el orden general de la tasa de disipación es $CLO > BS > IMZX$. Atendiendo a las propiedades físico-químicas de los diferentes herbicidas se puede observar que

mientras BS e IMZX son compuestos no volátiles (presión de vapor a 20 °C, 5.5×10^{-6} y 0.013 mPa, respectivamente); CLO es un compuesto altamente volátil (presión de vapor a 20 °C, 27.0 mPa), propiedad que podría explicar la menor persistencia de CLO en comparación con BS e IMZX.

Por otro lado, nos encontramos ante tres herbicidas cuya principal vía de disipación es la biodegradación, vía que puede verse afectada por el proceso de adsorción-desorción. De hecho, se ha podido constatar grandes diferencias cuantitativas en el porcentaje de desorción entre los tres herbicidas seleccionados (Tabla 7.1). Así, de media para ambos años de estudio, en los suelos no enmendados, los porcentajes de herbicida desorbido fueron 40.6%, 32.1% y 12.8% para CLO, BS e IMZX, respectivamente, y en el caso de los suelos con biochar fueron de 33%, 17% y 6.82% para CLO, BS e IMZX. Por tanto, la mayor reversibilidad en el proceso de adsorción podría aumentar la cantidad de herbicida disponible para la biodegradación microbiana.

VII.3. Estudios de lixiviación

En la Tabla 7.3 se muestran los parámetros más relevantes obtenidos del estudio de lixiviación para los tres herbicidas seleccionados.

Tabla 7.3: Efecto de los diferentes sistemas de manejo en los parámetros de lixiviación para los herbicidas Clomazona, Bispyribac-sodio e Imazamox.

		Total Lixiviado (%)		Total Extraído (%)	
CLO	2018	2019	2018	2019	
SD	44.4cA	46.9cA	25.9aA	25.1aA	
SDB	36.6bB	29.0bA	46.7bB	37.6abA	
LC	55.6dB	48.3cA	25.3aA	26.3aA	
LCB	31.8bA	33.5bA	48.3bA	46.6bA	
LCI	37.26bB	31.9bA	30.15aA	33.4abA	
LCIB	12.3aA	23.4aA	23.2aA	45.7bB	
		Total Lixiviado (%)		Total Extraído (%)	
BS	2018	2019	2018	2019	
SD	57.4dA	62.2cA	5.60aA	12.6aA	
SDB	54.4dA	62.1cB	2.81aA	7.24aA	
LC	58.3dA	70.4dB	7.42aA	7.64aA	
LCB	50.1cA	63.6cB	4.01aA	4.99aA	
LCI	44.6bA	58.1bB	1.46aA	4.92aA	
LCIB	38.3aA	50.3aB	2.51aA	6.13aA	
		Total Lixiviado (%)		Total Extraído (%)	
IMZX	2018	2019	2018	2019	
SD	46.7cA	59.6abB	4.08bA	4.99cA	
SDB	44.7cA	54.1aB	3.57bA	2.59bA	
LC	35.5bA	60.8bB	8.11cB	6.46dA	
LCB	26.7aA	51.1aB	3.76bA	3.16bcA	
LCI	80.0dA	74.5cA	0.00aA	0.00aA	
LCIB	34.3bA	50.5aB	9.07cA	13.0eB	

Para cada uno de los herbicidas, las letras minúsculas y mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre tratamientos dentro de un mismo año y entre años dentro de un mismo tratamiento, respectivamente.

La Figura 7.7 representa las curvas de eluciones relativas y acumuladas del herbicida CLO en función de los diferentes sistemas de manejo en los años 2018 y 2019. Para los tratamientos no enmendados, en los dos años de estudio, la menor pérdida de CLO por lixiviación se observó bajo el tratamiento LCI, debido probablemente a su mayor capacidad de adsorción. Independientemente del sistema de manejo empleado, la

aplicación de biochar provocó descensos significativos en la cantidad de CLO lixiviado, tanto en su efecto fresco como envejecido (Tabla 7.3). De nuevo, estos resultados podrían atribuirse a la mayor capacidad de adsorción tras la aplicación del biochar. De hecho, se observó una correlación significativa y negativa entre el porcentaje de CLO lixiviado y K_d . Resultados similares han sido descritos por Gámiz et al. (2017) también para el herbicida CLO en un suelo enmendado con diferentes biochars. No obstante, el efecto de la enmienda sobre la lixiviación del herbicida CLO fue dependiente del tiempo, con mayores descensos en la movilidad del herbicida en su estado fresco en comparación con su estado envejecido, especialmente bajo el sistema de laboreo irrigado mediante inundación (LCIB), debido probablemente a un incremento en el porcentaje de CLO desorbido tras el envejecimiento de la enmienda.

El porcentaje de CLO extraído del interior de las columnas de suelo, una vez finalizado el estudio de lixiviación, fue significativamente afectado por los sistemas de manejo (Tabla 7.3). Así, mientras en los suelos no enmendados no se observaron diferencias significativas en la cantidad de CLO retenida en ningún año del estudio, la aplicación de biochar provocó un incremento significativo en la cantidad de CLO recuperada, tanto en su efecto fresco como envejecido, salvo en el tratamiento LCIB. Así, entre los sistemas de manejo enmendados no se observaron diferencias significativas para el año 2019, mientras en el año 2018, la cantidad de CLO recuperada en LCIB es significativamente inferior en comparación con SDB y LCB, hallazgos que están de acuerdo con los resultados observados en el estudio de disipación. De hecho, se observaron correlaciones significativas y positivas entre la cantidad de herbicida recuperada con los valores de $t_{1/2}$, demostrando que la movilidad de CLO no solo depende del proceso de adsorción-desorción sino también de procesos como la disipación.

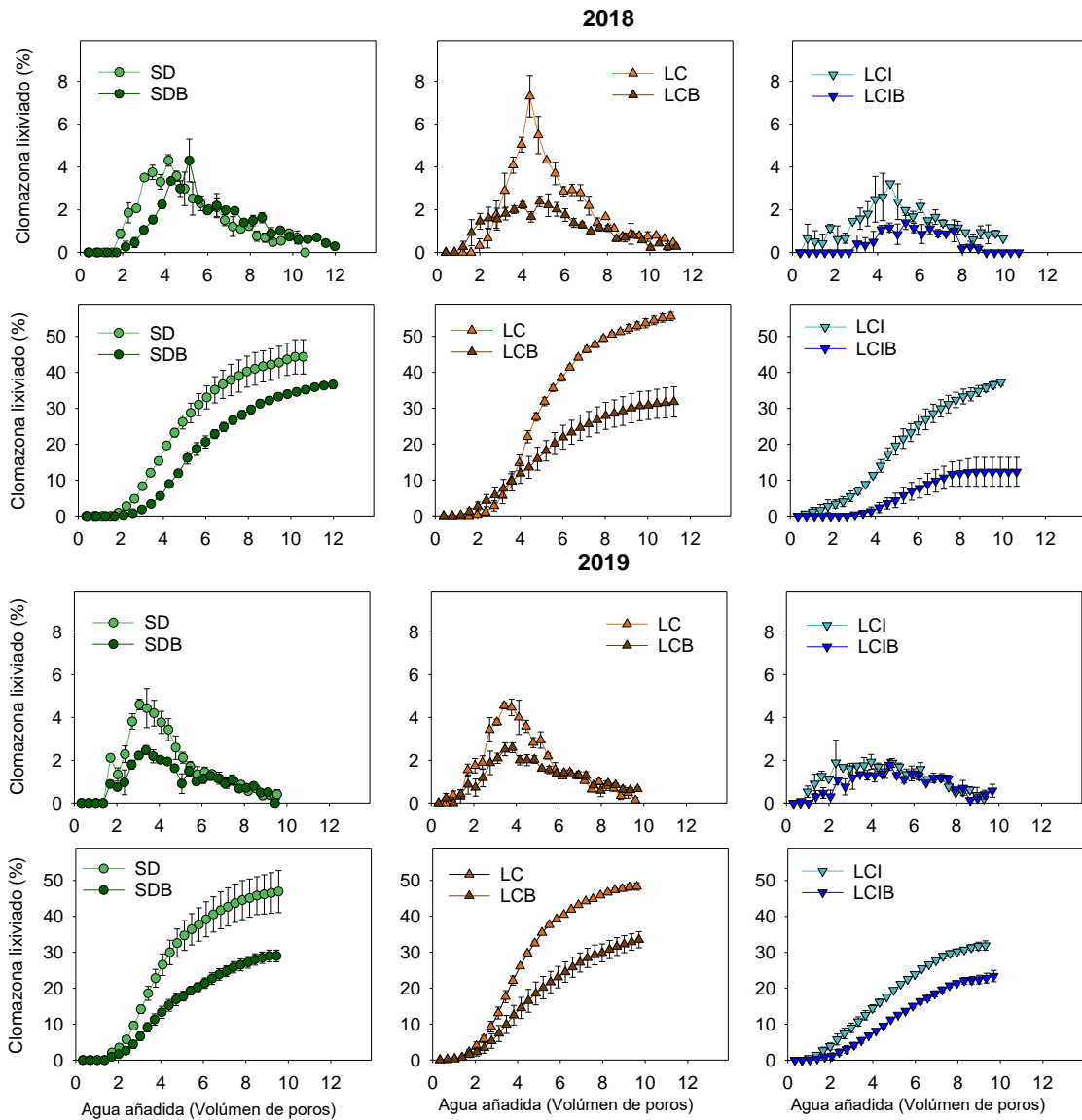


Figura 7.7: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Clomazona.

La Figura 7.8 representa las curvas de eluciones relativas y acumuladas del herbicida BS en función de los diferentes sistemas de manejo en los años 2018 y 2019. Con respecto a los suelos sin enmendar, en ambos años de estudio, la mayor cantidad de BS lixiviada fue registrada en los tratamientos irrigados mediante aspersión, especialmente bajo sistema de laboreo (Tabla 7.3). Resultados similares fueron observados por Gómez et al. (2019), quienes reportaron mayores cantidades de BS lixiviado bajo suelos de arroz con riego aeróbico en comparación con riego por inundación. Estos resultados se podrían atribuir tanto a una mayor capacidad de adsorción como a una menor persistencia del BS bajo LCI en comparación con SD y LC, independientemente del año de estudio.

La aplicación de biochar provocó descensos en la cantidad de BS lixiviado, tanto en su efecto fresco como envejecido, siendo estos descensos significativos en los tratamientos labrados, independientemente del tipo de riego aplicado (LCB y LCIB) (Tabla 7.3). Resultados que pueden ser atribuibles a la menor persistencia de BS en aquellos tratamientos que recibieron el biochar en comparación con los sistemas de manejo sin enmendar. De hecho, la cantidad de BS lixiviada correlacionó significativa y positivamente con los valores de $t_{1/2}$. Sin embargo, a pesar de que la persistencia registrada en SDB fue menor que en SD, no se observaron diferencias significativas entre las cantidades de BS lixiviado entre ambos tratamientos a lo largo del estudio. Este resultado puede ser atribuible al mayor contenido de COH encontrado en los tratamientos no labrados, el cual podría actuar como co-transporte del herbicida (Peña et al., 2015), contrarrestando el efecto favorable de la menor persistencia en la reducción de lixiviación de BS. De hecho, se encontraron correlaciones positivas entre el porcentaje de BS lixiviado y el contenido de COH. Por tanto, aunque la transición al riego aeróbico pueda ocasionar un mayor riesgo de contaminación de recursos hídricos por BS, enmiendas como el biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, pueden ser estrategias eficaces para reducir este riesgo.

Al finalizar el ensayo de lixiviación, no se encontraron diferencias entre los diferentes sistemas de manejo y años en la cantidad de BS recuperado del interior de las columnas (Tabla 7.3). No obstante, a excepción de los tratamientos inundados, la cantidad de BS recuperada fue menor en los tratamientos con biochar (SDB y LCB). Resultados que concuerdan con los hallazgos obtenidos en el estudio de disipación debido a la menor persistencia del herbicida en los tratamientos con biochar. De hecho, se observó una correlación significativa y positiva entre la cantidad de BS recuperada y los valores de $t_{1/2}$.

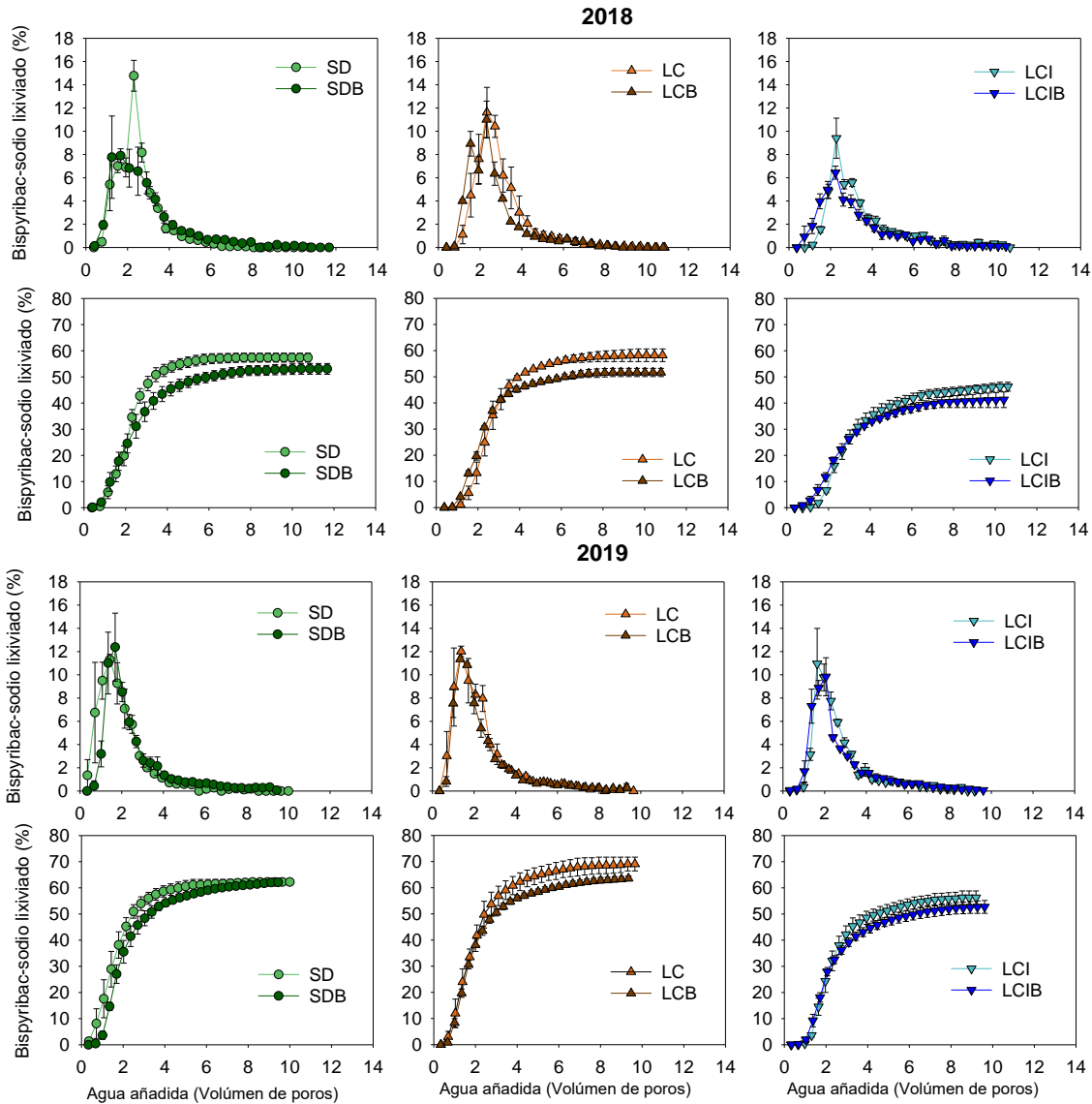


Figura 7.8: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Bispyribac-sodio.

La Figura 7.9 representa las curvas de eluciones relativas y acumuladas del herbicida IMZX en función de los diferentes sistemas de manejo en los años 2018 y 2019. Para suelos no enmendados, se llegaron a registrar grandes pérdidas de IMZX por lixiviación alcanzando hasta el 80% y el 74.5% de la cantidad de herbicida aplicado, en los años 2018 y 2019, respectivamente, bajo el sistema de manejo LCI en ambos casos. Resultados similares han sido descritos por Khatem et al. (2019),quiere observaron valores de IMZX lixiviados de hasta el 96%, indicando la elevada movilidad de este herbicida. La mayor capacidad de lixiviación de IMZX bajo el sistema LCI, a pesar de ser el sistema que mayor capacidad de adsorción presentó, puede ser atribuida a que el riego por inundación provocó un aumento en la reversibilidad de la adsorción junto con

un incremento en la persistencia de IMZX (Tablas 7.1 y 7.2, respectivamente) . De hecho, para los suelos no enmendados, se observaron correlaciones significativas entre la cantidad de IMZX lixiviado y los valores de IMZX desorbidos y $t_{1/2}$.

Tras la aplicación del biochar, se observaron disminuciones en la cantidad de IMZX lixiviado, en comparación con los suelos no enmendados, aunque estas solo fueron significativas bajo los sistemas de manejo con laboreo, indistintamente del tipo de riego empleado (LCB y LCIB) y para ambos años de estudio (Tabla 7.3). Estos resultados podrían ser explicados por un incremento en la irreversibilidad de la adsorción junto con un descenso de la persistencia de IMZX en LCB y LCIB, en comparación con sus homólogos no enmendados (LC y LCI, respectivamente). De hecho, al igual que anteriormente para los suelos no enmendados, se observaron correlaciones significativas entre la cantidad de IMZX lixiviado y los valores de IMZX desorbidos y $t_{1/2}$, demostrando la importancia de los procesos de adsorción-desorción y disipación en la lixiviación del IMZX.

Al final del estudio de lixiviación, se observó que la cantidad de IMZX recuperada se veía afectada significativamente por el sistema de manejo (Tabla 7.3). A excepción del tratamiento LCI (donde el % de IMZX recuperado fue cero), todos los sistemas de manejo presentaron una distribución uniforme del IMZX en el interior de la columna, demostrando de nuevo la elevada movilidad de este compuesto. En el sistema LC se recuperó una cantidad de IMZX superior significativamente a la cantidad recuperada en SD, probablemente debido a una mayor persistencia bajo los sistemas de laboreo convencional. Tras la aplicación de biochar, las cantidades de IMZX recuperadas, salvo en el caso de LICB, fueron inferiores a las obtenidas en los tratamientos sin enmendar, resultado atribuido de nuevo a la menor persistencia de IMZX tras la aplicación de biochar.

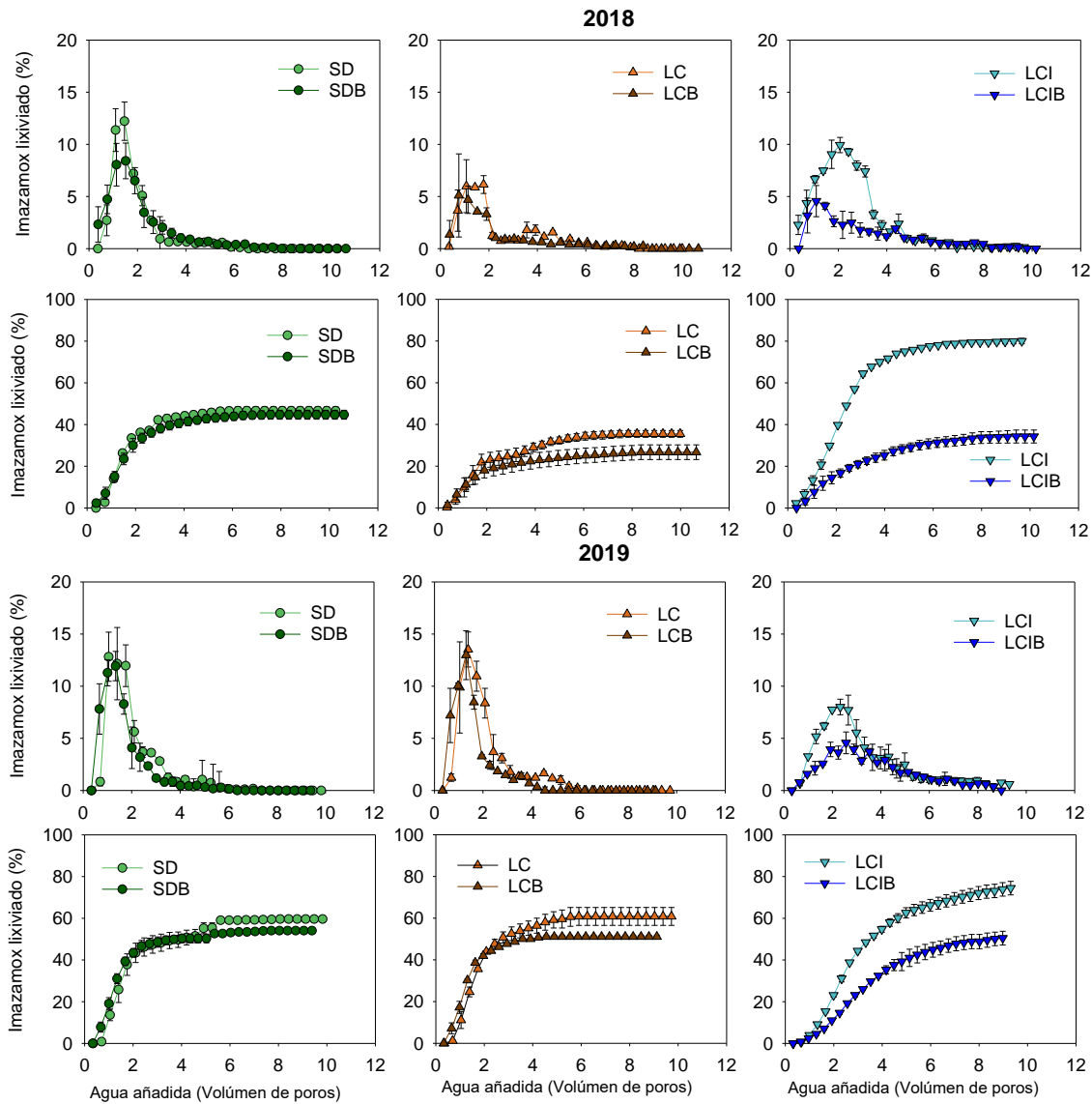


Figura 7.9: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre las curvas de elución relativa y acumulada de Imazamox.

Si se comparan los resultados hallados en los estudios de lixiviación de los tres herbicidas, se aprecian diferencias destacables entre ellos. En primer lugar, con respecto a los tratamientos no enmendados, en ambos años de estudio, los mayores valores de herbicida total lixiviado siguieron la tendencia $IMZX > BS > CLO$. Atendiendo a las propiedades físico-químicas de estos compuestos, la tendencia de lixiviación coincide con sus valores de solubilidad en agua. Así, la solubilidad de IMZX (626 g L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) es mayor que la de BS (64 g L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) y esta a su vez mayor que la de CLO (1.21 g L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), poniendo de manifiesto la importancia de esta propiedad en el proceso de lixiviación. Por otro lado, los procesos de adsorción y disipación también pueden influir en la lixiviación de los herbicidas. En este caso, con respecto a la capacidad

de adsorción los valores observados mostraron la tendencia $CLO > BS > IMZX$, indicando que una mayor capacidad de adsorción puede reducir la movilidad de estas materias activas. Del mismo modo, el orden general de la tasa de disipación fue $CLO > BS > IMZX$, mostrando como una mayor disipación puede reducir la cantidad de herbicida disponible y así su movilidad.

Con respecto al efecto del biochar, tanto en su efecto fresco como envejecido, se observó un descenso general en la cantidad de herbicida lixiviado, independientemente de la materia activa. Estos resultados podrían atribuirse al incremento en la capacidad de adsorción que provocó el biochar, como fue el caso de CLO, o bien al descenso en la reversibilidad de la adsorción, como fue el caso de IMZX. De forma que, una mayor capacidad de adsorción y/o una adsorción más irreversible permite reducir la movilidad de estos herbicidas en el perfil del suelo. Sin embargo, en el caso particular de BS, su menor lixiviación en los sistemas de manejo que recibieron el biochar, podría ser ocasionado por un incremento en la tasa de disipación. Todo ello demuestra, que la lixiviación es un proceso muy complejo en la dinámica de herbicidas en suelo, en donde están involucrados multitud de factores, entre ellos, las propiedades del suelo y materia activa junto con el resto de procesos como la adsorción-desorción y la disipación.

VII.4 Estudio de bioeficacia del herbicida Bispyribac-sodio

En la Figura 7.10 se representa la eficacia del herbicida BS contra *E. cruz-galli* L para los años 2018 y 2019 en los diferentes sistemas de manejo. En los suelos no enmendados, y para ambos años de estudio, la eficacia del herbicida BS contra *E. cruz-galli* L. fue mayor en los tratamientos con riego por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo (SD y LC), aunque solo hubo diferencias significativas durante el primer año de estudio. Este hecho demuestra, que el riego por aspersión puede ser eficaz para combatir una de las principales malas hierbas en el cultivo del arroz, y podría ser explicado por los efectos que el riego ejerce en el proceso de adsorción de BS. De hecho, para los suelos no enmendados, se observó una correlación significativa y negativa entre la eficacia del herbicida y su capacidad de adsorción, indicando que un descenso en la capacidad de adsorción de BS, como resultado de la transición del riego por inundación al riego por aspersión, puede mejorar la disponibilidad y con ello la bioeficacia del herbicida.

En comparación con los suelos no enmendados, la aplicación de biochar influyó significativamente en la bioeficacia del BS, aunque su efecto fresco y envejecido fueron totalmente diferentes. Así, indistintamente del sistema de manejo empleado, el biochar en su efecto fresco redujo significativamente la bioeficacia del herbicida. Sin embargo, en su efecto envejecido, mientras que bajo el sistema de riego por inundación (LCIB) se observó un descenso en la bioeficacia del BS, en los tratamientos irrigados mediante aspersión, indistintamente del tipo de laboreo (SDB y LCB) se produjo un incremento de la bioeficacia (Figura 7.10), indicando que el efecto del biochar en la bioeficacia del BS en el cultivo del arroz bajo diferentes sistema de manejo se puede ver afectado por los procesos de envejecimiento. Estos resultados pueden atribuirse a la mayor irreversibilidad en la adsorción de BS en los suelos enmendados, especialmente durante el primer año de estudio (Tabla 7.1). Además, la menor persistencia de BS registrada en los suelos enmendados también podría motivar su menor bioeficacia (Tabla 7.2). De hecho, correlaciones significativas y positivas fueron observadas entre la bioeficacia y los valores de $t_{1/2}$, sugiriendo que una mayor persistencia del herbicida puede permitir aumentar su eficacia contra la maleza (Kalsi & Kaur, 2019). Sin embargo, el incremento en la eficacia de BS observado en SDB y el LCB durante el segundo año de estudio, no puede atribuirse a la persistencia del herbicida, pues bajo estos sistemas también se produce un descenso de la persistencia de BS al igual que en LCIB. Ese incremento, podría ser atribuido al aumento en la reversibilidad de la adsorción de BS tras el envejecimiento del biochar bajo condiciones de riego por aspersión, tanto en siembra directa como laboreo convencional, en comparación con su efecto en fresco (Tabla 7.1).

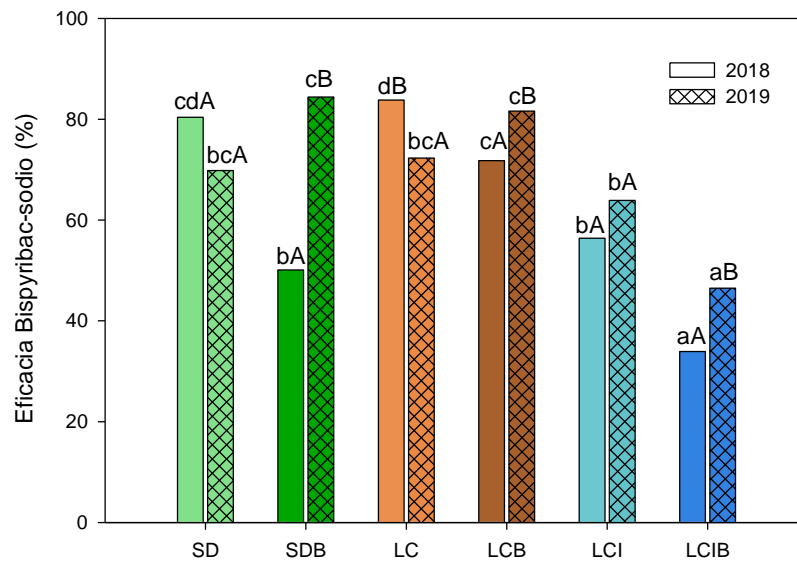


Figura 7.10: Efecto de los diferentes sistemas de manejo sobre la eficacia de Bispyribac-sodio contra *E. cruz-galli* L.

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES

1. El uso de diferentes sistemas de riego y laboreo en el cultivo del arroz, en combinación, o no, con la aplicación de biochar, modificó significativamente las propiedades edáficas, influyendo sobre la dinámica de los herbicidas Clomazona (CLO), Bispyribac-sodio (BS) e Imazamox (IMZX).
2. Con respecto a los suelos no enmendados, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo, produjo una menor capacidad de adsorción de los herbicidas seleccionados, aunque generalmente se trató de una adsorción más irreversible.
3. Los efectos de la aplicación de biochar en la adsorción dependieron del tipo de herbicida. Así, tanto en su efecto fresco como envejecido, el biochar aumentó la capacidad de adsorción de CLO, siendo el contenido en carbono orgánico total, el factor más determinante, mientras disminuyó la capacidad de adsorción de BS e IMZX, siendo el pH edáfico el factor más relevante.
4. La aplicación de biochar en los diferentes sistemas de manejo redujo la reversibilidad de la adsorción, independientemente del tipo de herbicida y especialmente en su efecto fresco, siendo la superficie específica y la porosidad factores claves.
5. El contenido de humedad en las condiciones de disipación afectó al desarrollo de la actividad microbiana, de forma que, independientemente del sistema de manejo empleado, herbicida y año de estudio, los valores de actividad deshidrogenasa monitorizados durante la disipación de los herbicidas fueron superiores bajo condiciones anaeróbicas en comparación con las condiciones aeróbicas.
6. Con respecto a los suelos no enmendados, independientemente del sistema de manejo y año de estudio, la disipación de CLO fue más rápida bajo condiciones de incubación anaeróbicas debido al aumento en la actividad deshidrogenasa. Además, bajo ambas condiciones de incubación, la menor persistencia de CLO se correspondió con aquellos sistemas de manejo que presentaron mayores valores de actividad deshidrogenasa, indicando que la degradación biológica de CLO es su principal mecanismo de disipación.

7. Con respecto a los suelos no enmendados, tanto en condiciones de incubación anaeróbicas como aeróbicas, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo y del año de estudio, provocaron una mayor persistencia del BS, producido por el aumento del pH edáfico.
8. Bajo condiciones de incubación aeróbicas, en los suelos no enmendados, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión provocó una menor persistencia del IMZX, especialmente bajo el sistema de no laboreo, motivado por un descenso en la capacidad de adsorción.
9. En ambas condiciones de incubación, la aplicación del biochar aumentó la persistencia de CLO en los tratamientos regados por aspersión, a causa de su mayor capacidad de adsorción. No obstante, tras el envejecimiento del biochar el efecto fue menos evidente al aumentar la reversibilidad de la adsorción. Sin embargo, en los tratamientos regados por inundación, la adición de biochar no provocó cambios en la persistencia de CLO, sugiriendo una mejor adaptación de los microorganismos para degradar este herbicida bajo condiciones anaeróbicas.
10. De forma general, en comparación con los suelos no enmendados, la aplicación de biochar disminuyó la persistencia de BS e IMZX, tanto en su efecto fresco como envejecido, debido al incremento en el contenido de carbono orgánico, que estimuló el desarrollo y la actividad microbiana del suelo, aumentando así la tasa de disipación de BS e IMZX.
11. Con respecto a los suelos no enmendados, la transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, especialmente bajo laboreo convencional, incrementó la lixiviación de los herbicidas CLO y BS, debido principalmente a un descenso en su capacidad de adsorción. Sin embargo, dicha transición redujo la lixiviación de IMZX, al disminuir también la reversibilidad de la adsorción junto con la menor persistencia de IMZX bajo riego por aspersión.
12. Tanto en su efecto fresco como envejecido, en comparación con los suelos no enmendados, el biochar provocó descensos en la cantidad de CLO lixiviada,

independientemente del sistema de manejo, debido al incremento en la capacidad de adsorción.

13. A pesar de que el biochar redujo la capacidad de adsorción de BS e IMZX, su uso como enmienda orgánica puede ser una alternativa interesante para reducir la movilidad de ambos herbicidas, especialmente en sistemas con laboreo convencional, independientemente del tipo de riego aplicado, efecto atribuido a un descenso en la reversibilidad de la adsorción y en la persistencia de BS e IMZX.
14. La transición del riego por inundación a sistemas de riego por aspersión, indistintamente del tipo de laboreo, mejoró la bioeficacia del herbicida BS, producido por una menor capacidad de adsorción. Los efectos del biochar sobre la bioeficacia de BS, fueron dependientes con el tiempo. Así, en su efecto fresco el biochar provocó un descenso en la bioeficacia, independientemente del sistema de manejo, mientras en su efecto envejecido se observó un aumento en la bioeficacia del herbicida, especialmente bajo los sistema de riego por aspersión.

A modo de resumen, bajo las condiciones edafo-climáticas de las Vegas Bajas del Guadiana (Extremadura) la transición de riego por inundación a riego por aspersión en el cultivo del arroz, bajo diferentes sistemas de laboreo, en combinación con la aplicación de carbón biológico puede ser considerado una alternativa eficaz para disminuir el riesgo de contaminación de suelos y aguas por CLO, BS e IMZX, mejorando por tanto, la sostenibilidad y viabilidad del cultivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, L. M., dos Santos, J. B., Barroso, G. M., Ferreira, E. A., Cabral, C. M., Costa, M. R., Vieira, E. R. D., Zanuncio, J. C. 2020. Phytoremediation by *Eremanthus crotonoides* and *Inga striata* decay atrazine and clomazone residues in the soil. *International Journal of Phytoremediation*, 22 (8), 827-833. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1710818>.
- Alghamdi, A. G. 2018. Biochar as a potential soil additive for improving soil physical properties: a review. *Arabian Journal of Geosciences*, 11 (24), 1-16. <https://doi.org/10.1007/S12517-018-4056-7/>.
- Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Heddadj, D., Barriuso, E. 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30 (2), 367-400. <https://doi.org/10.1051/AGRO/2009018>.
- Allison, L. E. 1973. Oversaturation method for preparing saturation extract for salinity appraisal. *Soil Science*, 116 (2) 65-69.
- Alvarenga, P., Fernández-Rodríguez, D., Abades, D. P., Rato-Nunes, J. M., Albarrán, Á., López-Piñeiro, A. 2022. Combined use of olive mill waste compost and sprinkler irrigation to decrease the risk of As and Cd accumulation in rice grain. *Science of The Total Environment*, 835, 155488. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.155488>.
- Amaro Blanco, I. 2019. Resistencia de malas hierbas a herbicidas en el cultivo del arroz y en cultivos leñosos: estudios de mecanismos de resistencia. <http://dehesa.unex.es/handle/10662/9998>. Último acceso: 21/04/2023
- Andres, A., Concenço, G., Theisen, G., Vidotto, F., Ferrero, A. 2013. Selectivity and weed control efficacy of pre- and post-emergence applications of clomazone in Southern Brazil. *Crop Protection*, 53, 103-108. <https://doi.org/10.1016/J.CROPRO.2013.06.012>.
- Arisekar, U., Jeya Shakila, R., Shalini, R., Jeyasekaran, G. 2021. Pesticides contamination in the Thamirabarani, a perennial river in peninsular India: The first report on ecotoxicological and human health risk assessment. *Chemosphere*, 267, 129251. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129251>

- Armstrong, D. E., & Konrad, J. G. 1974. Nonbiological degradation of pesticides. En Guenzi, W. D. (Ed.) *Pesticides in Soil and Water* 123-131. Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/1974.PESTICIDES.C7>
- Bailey, G. W., & White, J. L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. En Gunther et al. (Eds.) *Single Pesticide Volume: The triazine Herbicides*. 29-92. Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8464-3_4.
- Ball, D. A., Yenish, J. P., Alby, T. 2003. Effect of imazamox soil persistence on dryland rotational crops. *Weed Technology*, 17 (1), 161-165. [https://doi.org/10.1614/0890-037X\(2003\)017\[0161:EOISPO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1614/0890-037X(2003)017[0161:EOISPO]2.0.CO;2).
- Balmer, J. E., Morris, A. D., Hung, H., Jantunen, L., Vorkamp, K., Rigét, F., Evans, M., Houde, M., Muir, D. C. G. 2019. Levels and trends of current-use pesticides (CUPs) in the arctic: An updated review, 2010–2018. *Emerging Contaminants*, 5, 70-88. <https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2019.02.002>.
- Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C., Dowdy, R. H. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58 (6), 1632. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1994.03615995005800060008X>.
- Bedos, C., Alletto, L., Durand, B., Fanucci, O., Brut, A., Bourdat-Deschamps, M., Giuliano, S., Loubet, B., Ceschia, E., Benoit, P. 2017. Observed volatilization fluxes of S-metolachlor and benoxacor applied on soil with and without crop residues. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (4), 3985-3996. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-8124-9/>.
- Bouman, B. A. M., Lampayan, R. M., Tuong, T. P. 2007. *Water management in irrigated Rice: Coping with water scarcity*. International Rice Research Institute. www.knowledgebank.irri.org.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K. A., Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, J., Koskinen, W. C. 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (23), 12550-12560. <https://doi.org/10.1021/JF202713Q>.

- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W. C., Cornejo, J. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (12), 4828-4834.
<https://doi.org/10.1021/JF070525B>.
- Cabrera, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, Á., Peña, D. 2010. Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. *Geoderma*, 157 (3-4), 133-141.
<https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2010.04.004>.
- Calderón, M. J., Real, M., Cabrera, A., Koskinen, W. C., Cornejo, J., Hermosín, M. C. 2015. Influence of Olive Oil Mill Waste Amendment on Fate of Oxyfluorfen in Southern Spain Soils. *Clean - Soil, Air, Water*, 43 (7), 1107-1113.
<https://doi.org/10.1002/CLEN.201400560>.
- Calvert, J. G. 1990. Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure and Applied Chemistry*, 62 (11), 2167-2219. IUPAC. <https://doi.org/10.1351/PAC199062112167>
- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177. <https://doi.org/10.1289/EHP.8983145>.
- Calvo, S., Romo, S., Soria, J., Picó, Y. 2021. Pesticide contamination in water and sediment of the aquatic systems of the Natural Park of the Albufera of Valencia (Spain) during the rice cultivation period. *Science of The Total Environment*, 774, 145009. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145009>.
- Cao, Q., You, B., Yao, L., Liu, W., Cheng, C., Zhu, B., Xie, L. 2022. Behavior and fate of microcystin-LR in soils amended with biochar and peat. *Environmental Pollution*, 310, 119913. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2022.119913>.
- Carter, M. R. 2017. Strategies to overcome impediments to adoption of conservation tillage. En Carter et al. (1994) *Conservation Tillage in Temperate Agroecosystems*. 13-30. CRC Press.
- Chen, C., Zhu, H., Lv, Q., Tang, Q. 2022. Impact of biochar on red paddy soil physical and hydraulic properties and rice yield over 3 years. *Journal of Soils and Sediments*, 22 (2), 607-616. <https://doi.org/10.1007/S11368-021-03090-Y>.

- Chen, H., Reinhard, M., Nguyen, V. T., Gin, K. Y. H. 2016. Reversible and irreversible sorption of perfluorinated compounds (PFCs) by sediments of an urban reservoir. *Chemosphere*, 144, 1747-1753.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.10.055>.
- Copaja, S. V., Sepúlveda, C. 2022. Dynamic of herbicides in soil and soil modified with clay and/or humus. *Journal of The Chilean Chemical Society*, 67 (3), 5587-5594.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072022000305587>.
- Cueff, S., Alletto, L., Dumény, V., Benoit, P., Pot, V. 2021. Adsorption and degradation of the herbicide nicosulfuron in a stagnic Luvisol and Vermic Umbrisol cultivated under conventional or conservation agriculture. *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (13), 15934-15946. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11772-2>.
- da Silva, M. R. F., de Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., da Silva, A. A., de Oliveira, A. F., de Oliveira, R. L., Azevedo, M. M. 2018. Impact of percentage and particle size of sugarcane biochar on the sorption behavior of clomazone in red Latosol. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 90 (4), 3745-3759.
<https://doi.org/10.1590/0001-3765201820180135>.
- Dai, Z., Zhang, X., Tang, C., Muhammad, N., Wu, J., Brookes, P. C., Xu, J. 2016. Potential role of biochars in decreasing soil acidification-A critical review. *Science of The Total Environment*. 581-582, 601-611
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.169>.
- Damalas, C. A., Dhima, K. V., Eleftherohorinos, I. G. 2008. Bispyribac–Sodium efficacy on Early Watergrass (*Echinochloa oryzoides*) and Late Watergrass (*Echinochloa Phyllopogon*) as affected by coapplication of selected rice herbicides and insecticides. *Weed Technology*, 22 (4), 622-627. <https://doi.org/10.1614/WT-08-033.1>.
- De Barreda, D. G., Pardo, G., Osca, J. M., Catala-Forner, M., Consola, S., Garnica, I., López-Martínez, N., Palmerín, J. A., Osuna, M. D. 2021. An overview of rice cultivation in Spain and the management of herbicide-resistant weeds. *Agronomy*, 11 (6). <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY11061095>.

- Dechene, A., Rosendahl, I., Laabs, V., Amelung, W. 2014. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere*, 109, 180-186. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.02.010>.
- DeLaune, R. D., Devai, I., Mulbah, C., Crozier, C., Lindau, C. W. 1997. The influence of soil redox conditions on atrazine degradation in wetlands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 66 (1), 41-46. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00072-8).
- Deng, O., Ran, J., Gao, X., Lin, X., Lan, T., Luo, L., Xiong, Y., Liu, J., Ou, D., Fei, J., Huang, R. 2023. CH₄ and CO₂ emissions in water networks of rice cultivation regions. *Environmental Research*, 218, 115041. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.115041>.
- DEPORS. 2014. Imazamox. Report: Massachusetts Department of Agriculture, Division of Crop and Pest Services and Massachusetts Department of Environmental Protection Office of Research and Standards. 1-26. <https://www.mass.gov/doc/imazamox/download>. Último acceso: 25/04/2023
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, L., Zheng, B. 2016. Biochar to improve soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 36 (2), 1-18. <https://doi.org/10.1007/S13593-016-0372-Z>.
- Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano . DOUE núm. 435, de 23 de diciembre de 2020. Referencia: DOUE-L-2020-81947. Último acceso: 21/04/2023.
- Duchowicz, P. R. 2019. QSPR studies on water solubility, octanol-water partition coefficient and vapour pressure of pesticides. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 31 (2), 135-148. <https://doi.org/10.1080/1062936X.2019.1699602>.
- Dyson, J. S., Beulke, S., Brown, C. D., Lane, M. C. G. 2002. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. *Journal of Environmental Quality*, 31 (2), 613-618. <https://doi.org/10.2134/JEQ2002.6130>.
- EBC. 2021. European Biochar Certificate. Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. Version 9.5E of 1st August 2021. European Biochar Foundation (EBC),

- Arbaz, Switzerland. https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_9_5.pdf. Último acceso: 11/12/2022.
- Eichhorn, M. P., Paris, P., Herzog, F., Incoll, L. D., Liagre, F., Mantzanas, K., Mayus, M., Moreno, G., Papanastasis, V. P., Pilbeam, D. J., Pisanelli, A., Dupraz, C. 2005. Silvoarable systems in Europe-past, present and future prospects. *Agroforestry Systems*, 67, 29-50. <https://doi.org/10.1007/s10457-005-1111-7>.
- El-Shahway, A. S., Mahmoud, M. M. A., Udeigwe, T. K. 2016. Alterations in soil chemical properties induced by continuous rice cultivation: A Study on the Arid Nile Delta soils of Egypt. *Land Degradation and Development*, 27 (2), 231-238. <https://doi.org/10.1002/LDR.2409>.
- Fan, W., Guo, T., Gao, S., Lu, Y., Meng, Y., Huo, M. 2021. Evolution of dissolved organic matter during artificial groundwater recharge with effluent from underutilized WWTP and the resulting facilitated transport effect. *Environmental Research*, 193, 110527. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.110527>.
- FAO. 2006. Guidelines for soil description. Food and Agriculture Organizations of the United Nations. <https://www.fao.org/3/a0541e/a0541e.pdf>. Último acceso: 21/02/2023.
- FAO. 2018 Seguimiento del mercado del arroz de la FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations, volumen XXI, edición nº 1. Abril de 2018. <https://www.fao.org/3/I9243ES/i9243es.pdf>. Último acceso: 21/03/2023.
- FAO. 2022. Alternativas para el manejo sostenible de la fertilización de suelos y nutrición vegetal. Food and Agriculture Organization of the United Nations. https://dgroups.org/fao/soil_lac. Último acceso: 25/04/2023.
- FAOSTAT. 2020. Datos sobre uso de Plaguicidas. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/faostat/es/#data/RP>. Último acceso: 21/04/2023.
- FAOSTAT. 2021. Datos sobre cultivos. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QCL>. Último acceso: 05/03/2023.

- Ferhatoglu, Y., Barrett, M. 2006. Studies of clomazone mode of action. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 85 (1), 7-14.
<https://doi.org/10.1016/J.PESTBP.2005.10.002>.
- Fernández, D., Gómez, S., Albarrán, Á., Peña, D., Rozas, M. Á., Rato-Nunes, J. M., López-Piñero, A. 2020. How the environmental fate of clomazone in rice fields is influenced by amendment with olive-mill waste under different regimes of irrigation and tillage. *Pest Management Science*, 76 (5), 1795-1803.
<https://doi.org/10.1002/PS.5705>.
- Fernández-Rodríguez, D., Fanguero, D. P., Peña Abades, D., Albarrán, Á., Rato-Nunes, J. M., Martín-Franco, C., Terrón-Sánchez, J., Vicente, L. A., López-Piñero, A. 2022. Effects of combined use of olive mill waste compost and sprinkler irrigation on GHG Emissions and net ecosystem carbon budget under different tillage systems. *Plants*, 11 (24). <https://doi.org/10.3390/PLANTS11243454>.
- Forouzesh, A., Zand, E., Soufizadeh, S., Samadi Foroushani, S. 2015. Classification of herbicides according to chemical family for weed resistance management strategies- an update. *Weed Research*, 55 (4), 334-358. <https://doi.org/10.1111/WRE.12153>.
- Freundlich, H. 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Fukagawa, N. K., & Ziska, L. H. 2019. Rice: importance for global nutrition. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 65, S2-S3. <https://doi.org/10.3177/jnsv.65.S2>
- Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, M. C., Cornejo, J. 2012. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Science of The Total Environment*, 429, 292-299.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.04.038>.
- Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K. A., Carmen Hermosín, M., Cox, L. 2017. Biochar soil additions affect herbicide fate: importance of application timing and feedstock species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (15), 3109-3117.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00458>.

- Gámiz, B., Velarde, P., Spokas, K. A., Celis, R., Cox, L. 2019. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. *Geoderma*, 337, 341-349. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.09.033>.
- Garbowski, T., Bar-Michalczyk, D., Charazińska, S., Grabowska-Polanowska, B., Kowalczyk, A., Lochyński, P. 2023. An overview of natural soil amendments in agriculture. *Soil and Tillage Research*, 225, 105462. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2022.105462>.
- García, C., Hernández, T., Costa, C., Ceccanti, B., Masciandaro, G., Ciardi, C. 1993). A study of biochemical parameters of composted and fresh municipal wastes. *Bioresource Technology*, 44 (1), 17-23. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90202-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90202-M).
- García-Garijo, A., Palma, F., Iribarne, C., Lluch, C., Tejera, N. A. 2012. Alterations induced by imazamox on acetohydroxyacid synthase activity of common bean (*Phaseolus vulgaris*) depend on leaf position. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 104 (1), 72-76. <https://doi.org/10.1016/J.PESTBP.2012.07.004>.
- García-Jaramillo, M., Redondo-Gómez, S., Barcia-Piedras, J. M., Aguilar, M., Jurado, V., Hermosín, M. C., Cox, L. 2016. Dissipation and effects of tricyclazole on soil microbial communities and rice growth as affected by amendment with alperujo compost. *Science of The Total Environment*, 550, 637-644. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.174>.
- Garrote, L., Granados, A., Iglesias, A. 2016. Strategies to reduce water stress in Euro-Mediterranean river basins. *Science of The Total Environment*, 543, 997-1009. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.04.106>.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of The Chemical Society*, 786, 3973-3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>.
- Gish, T. J., Prueger, J. H., Daughtry, C. S. T., Kustas, W. P., McKee, L. G., Russ, A. L., Hatfield, J. L. 2011. Comparison of field-scale herbicide runoff and volatilization

- losses: an eight-year field investigation. *Journal of Environmental Quality*, 40 (5), 1432-1442. <https://doi.org/10.2134/JEQ2010.0092>.
- Giuliano, S., Alletto, L., Deswarte, C., Perdrieux, F., Daydé, J., Debaeke, P. 2021. Reducing herbicide use and leaching in agronomically performant maize-based cropping systems: An 8-year study. *Science of The Total Environment*, 788, 147695. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147695>.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W. 2001. The «Terra Preta» phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88 (1), 37-41. <https://doi.org/10.1007/S001140000193>.
- Global HRAC. 2020. Herbicide Resistance Action Committee Mode of Action Classification 2022. Important changes to herbicide. Mode Of Action Labeling. <https://hracglobal.com/tools/hrac-mode-of-action-classification-2022-map>.
- Gómez, S. 2021. Desarrollo del cultivo del arroz con riego por aspersión y aplicación de compost de alperujo: impactos en dinámica de herbicidas. https://dehesa.unex.es/bitstream/10662/12448/1/TDUEX_2021_Gomez_Fernandez.pdf.
- Gómez, S., Fernández, D., Peña, D., Albarrán, Á., López-Piñero, A. 2019. Behaviour of bispyribac-sodium in aerobic and anaerobic rice-growing conditions with and without olive-mill waste amendment. *Soil and Tillage Research*, 194, 104333. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104333>.
- Gómez, S., Fernández-Rodríguez, D., Peña, D., Albarrán, Á., Rozas, M. Á., López-Piñero, A. 2020. Olive mill sludge may reduce water contamination by 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in non-flooding but enhance it in flooding rice cropping agroecosystems. *Science of The Total Environment*, 707. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136000>.
- Gopalakrishnan, S., Mahender Kumar, R., Humayun, P., Srinivas, V., Ratna Kumari, B., Vijayabharathi, R., Singh, A., Surekha, K., Padmavathi, C., Somashekar, N., Raghuvveer Rao, P., Latha, P. C., Subba Rao, L. V., Babu, V. R., Viraktamath, B. C., Vinod Goud, V., Loganandhan, N., Gujja, B., Rupela, O. 2014. Assessment of different methods of rice (*Oryza sativa*. L) cultivation affecting growth parameters,

- soil chemical, biological, and microbiological properties, water saving, and grain yield in rice-rice system. *Paddy and Water Environment*, 12 (1), 79-87. <https://doi.org/10.1007/S10333-013-0362-6>.
- Gosetti, F., Robotti, E., Bolfi, B., Mazzucco, E., Quasso, F., Manfredi, M., Silvestri, S., Facchi, A., Marengo, E. 2019. Monitoring of water quality inflow and outflow of a farm in Italian Padana plain for rice cultivation: a case study of two years. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (21), 21274-21294. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-05155-5>.
- Green, R. E., & Karickhoff, S. W. 1990. Sorption estimates for modeling. En Cheng, H. H. (Ed.) *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*, 79-101. Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER2.C4>.
- Grinhut, T., Hadar, Y., Chen, Y. 2007. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. *Fungal Biology Reviews*, 21 (4), 179-189. <https://doi.org/10.1016/J.FBR.2007.09.003>.
- Gui, H., Fan, L., Wang, D., Yan, P., Li, X., Zhang, L., Han, W. 2021. Organic management practices shape the structure and associations of soil bacterial communities in tea plantations. *Applied Soil Ecology*, 163, 103975. <https://doi.org/10.1016/J.APSOIL.2021.103975>.
- Haefele, S. M., Knoblauch, C., Gummert, M., Konboon, Y., Koyama, S. 2009. Black carbon (Biochar) in rice-based systems: Characteristics and opportunities. En Woods, W.I., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Steiner, C., WinklerPrins, A., Rebellato, L. (Eds.) *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. Springer, Dordrecht. *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*, 445-463. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9031-8_26/.
- Hakim, M. A., Shukor Juraimi, A., Karim, S. M. R., Sirajul, M., Khan, I., Islam, M. S., Choudhury, M. K., Soufan, W., Alharby, H., Bamagoos, A., Iqbal, M. A., Hnilicka, F., Kubes, J., Habib, M., Rahman, U., Saud, S., Hassan, M. M., Sabagh, A. El, Jammu, A., Kashmir, P. ; 2021. Effectiveness of herbicide to control rice weeds in

- diverse saline environments. *Sustainability*, 13, (4).
<https://doi.org/10.3390/su13042053>.
- Hanna, K., Lassabatere, L., Bechet, B. 2012. Transport of two naphthoic acids and salicylic acid in soil: Experimental study and empirical modeling. *Water Research*, 46 (14), 4457-4467. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.04.037>.
- Haque, A. N. A., Uddin, M. K., Sulaiman, M. F., Amin, A. M., Hossain, M., Solaiman, Z. M., Mosharrof, M. 2021. Biochar with alternate wetting and drying irrigation: A potential technique for paddy soil management. *Agriculture* 2021, 11 (4), <https://doi.org/10.3390/AGRICULTURE11040367>.
- Havlin, J., Beaton, J., Tisdale, S., Nelson WL. 2013. Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management. North Carolina State University.
- Hossain, M. A., Islam, S. M. S., Hasan, M. M. 2023. Changes in soil properties with combined use of probiotic cultures and organic farming practices in degraded soils of bangladesh. *Sustainability (Switzerland)*, 15 (5).
<https://doi.org/10.3390/SU15054430>.
- HRAC. 2022. Herbicide Resistance Action Committee Mode of Action Classification 2022. https://hracglobal.com/files/HRAC_MOA_Poster_January_6_2022.pdf.
Último acceso: 08/04/2023.
- IRRI. 2019. Innovations for sustainable rice farming: Jain Irrigation Systems joins IRRI consortium advancing direct seeded rice systems. International Rice Research Institute. <https://www.irri.org/news-and-events/news/innovations-sustainable-rice-farming-jain-irrigation-systems-joins-irri>. Último acceso: 01/04/2023.
- Ishfaq, M., Akbar, N., Zulfiqar, U., Ali, N., Ahmad, M., Anjum, S. A., Farooq, M. 2021. Influence of water management techniques on milling recovery, grain quality and mercury uptake in different rice production systems. *Agricultural Water Management*, 243, 106500. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2020.106500>.
- IUPAC. 1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units Part I Appendix II. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13261-8>. Último acceso: 08/06/2023.

- Jensen, L. C., Escudey, A. N.-A. and M., Jensen, L. C., Escudey, A. N. 2019. Herbicides mechanisms involved in the sorption kinetic of ionisable and non ionisable herbicides: Impact of physical/chemical properties of soils and experimental conditions. *Kinetic Modeling for Environmental Systems*.
<https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.84906>.
- Jiang, C., Yang, Y., Zhang, L., Lu, D., Lu, L., Yang, X., Cai, T. 2020. Degradation of atrazine, simazine and ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: Optimization, kinetics, and degradation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123201.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123201>.
- Jin, J., Kang, M., Sun, K., Pan, Z., Wu, F., Xing, B. 2016. Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. *Science of The Total Environment*, 550, 504-513.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.117>.
- Kalsi, N. K., & Kaur, P. 2019. Dissipation of bispyribac sodium in aridisols: Impact of soil type, moisture and temperature. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 375-382. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.12.005>.
- Kamarudin, N. S., Dahalan, F. A., Hasan, M., An, O. S., Parmin, N. A., Ibrahim, N., Hamdzah, M., Mohd Zain, N. A., Muda, K., Wikurendra, E. A. 2022. Biochar : A Review of its history, characteristics, factors that influence its yield, methods of production, application in wastewater treatment and recent development. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (6), 7914-7926.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC126.79147926>.
- Katagi, T. 2004. Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces. En Ware, G.W. (Eds.) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Continuation of Residue Reviews*, (182). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9098-3_1.
- Kaur, P., Sharma, N., Kaur, K. 2022. Influence of pyrolysis temperature on rice straw biochar properties and their effect on dynamic changes in bispyribac-sodium adsorption and leaching behaviour. *Pedosphere*, 33, (3), 463-478.
<https://doi.org/10.1016/J.PEDSPH.2022.06.046>.

- Kelleher, B. P., & Simpson, A. J. 2006. Humic substances in soils: Are they really chemically distinct? *Environmental Science and Technology*, 40 (15), 4605-4611. <https://doi.org/10.1021/ES0608085>.
- Khalid, S., Shahid, M., Murtaza, B., Bibi, I., Natasha, Asif Naeem, M., Niazi, N. K. 2020. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. *Science of The Total Environment*, 711, 134645. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134645>.
- Khaliq, A., Matloob, A., Ahmad, N., Rasul, F., Awan, I. U. 2012. Post emergence chemical weed control in direct seeded fine rice. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 22 (4), 1101-1106.
- Khatem, R., Celis, R., Hermosín, M. C. 2019. Cationic and anionic clay nanoformulations of imazamox for minimizing environmental risk. *Applied Clay Science*, 168, 106-115. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2018.10.014>.
- Khorram, M. S., Lin, D., Zhang, Q., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y. 2017. Effects of aging process on adsorption–desorption and bioavailability of fomesafen in an agricultural soil amended with rice hull biochar. *Journal of Environmental Sciences*, 56, 180-191. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2016.09.012>.
- Khorram, M. S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y. 2016. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *Journal of environmental sciences*, 44, 269-279. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2015.12.027>.
- Koide, R. T., Petprakob, K., Peoples, M. 2011. Quantitative analysis of biochar in field soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 (7), 1563-1568. <https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2011.04.006>.
- Kookana, R. S. 2010. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: A review. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 627-637. <https://doi.org/10.1071/SR10007>.
- Kumar, A., & Singh, N. 2020. Effect of crop residue ashes on sorption behavior of herbicides used in the succeeding crop in Indian soils. *Journal of Environmental*

- Science and Helath, Part B, 55 (7), 630-645.
<https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1757980>.
- Kumar, U., Behera, S., Saha, S., Das, D., Guru, P. K., Kaviraj, M., Munda, S., Adak, T., Nayak, A. K. 2020. Non-target effect of bispyribac sodium on soil microbial community in paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189, 110019
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.110019>.
- Labrada, R., Caseley, J.C., Parker, C. 1996. Manejo de maleza para países en desarrollo (Estudio FAO Producción y Protección Vegetal 120). Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
<https://www.fao.org/3/t1147s/t1147s00.htm>. Último acceso: 08/04/2023.
- Lal, B., Gautam, P., Raja, R., Nayak, A. K., Shahid, M., Tripathi, R., Bhattacharyya, P., Mohanty, S., Puri, C., Kumar, A., Panda, B. B. 2014. Weed community composition after 43 years of long-term fertilization in tropical rice-rice system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 197, 301-308.
<https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2014.08.014>.
- Lampayan, R. M., Samoy-Pascual, K. C., Sibayan, E. B., Ella, V. B., Jayag, O. P., Cabangon, R. J., Bouman, B. A. M. 2015. Effects of alternate wetting and drying (AWD) threshold level and plant seedling age on crop performance, water input, and water productivity of transplanted rice in Central Luzon, Philippines. *Paddy and Water Environment*, 13 (3), 215-227. <https://doi.org/10.1007/S10333-014-0423-5/>.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403.
<https://doi.org/10.1021/JA02242A004>.
- Leco, F., Mateos, B., Pérez, A. 2011. Aportación de las dehesas a la mitigación del cambio climático. Asociación de Geógrafos Españoles.
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/47295>.
- Lehmann, J. 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*. 5 (7), 381-387. [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[381:bitb\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[381:bitb]2.0.co;2).

- Ley 7/2022 de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. Boletín Oficial del Estado BOE núm. 85, de 09 de abril de 2022 Referencia: BOE-A-2022-5809. <https://www.boe.es>. Último acceso: 09/06/2023.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., Ma, L. Q. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.072>.
- Li, J. T., Zhong, X. L., Wang, F., Zhao, Q. G. 2011. Effect of poultry litter and livestock manure on soil physical and biological indicators in a rice-wheat rotation system. *Plant, Soil and Environment*, 57 (8), 351-356. <https://doi.org/10.17221/233/2010-PSE>.
- Li, L., Long, A., Fossum, B., Kaiser, M. 2023. Effects of pyrolysis temperature and feedstock type on biochar characteristics pertinent to soil carbon and soil health: A meta-analysis. *Soil Use and Management*, 39 (1), 43-52. <https://doi.org/10.1111/SUM.12848>.
- Liang, S., Xie, R., Zheng, Z., Rashid, M. A. R., Tang, Y., Liu, Y., Yang, J., Li, C., Chen, B., Li, S. 2020. Effect of tillage systems on soil properties and yield of wheat and rice in rotation. *Philippine Agricultural Scientist*, 103 (1), 38-46.
- Liu, H. Y., Song, C., Zhao, S., Wang, S. G. 2020. Biochar-induced migration of tetracycline and the alteration of microbial community in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 706, 136086. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136086>.
- Liu, Y., & Chen, J. 2022. Effect of ageing on biochar properties and pollutant management. *Chemosphere*, 292, 133427. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133427>.
- Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S. K., Yang, S. 2018. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of The Total Environment*, 645, 60-70. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.099>.

- Liu, Y., Yao, S., Wang, Y., Lu, H., Brar, S. K., Yang, S. 2017. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. *Bioresource Technology*, 235, 332-337. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.03.103>.
- Livsey, J., Kätterer, T., Vico, G., Lyon, S. W., Lindborg, R., Scaini, A., Da, C. T., Manzoni, S. 2019. Do alternative irrigation strategies for rice cultivation decrease water footprints at the cost of long-term soil health? *Environmental Research Letters*, 14 (7). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/AB2108>.
- López, E., & Mateos, A. B. 2019. La dehesa en Extremadura: caracterización y dinámicas a partir del Sistema de Información de Ocupación del Suelo de España (SIOSE) y comparativa con SIGPAC. *Cuadernos Geograficos*, 58 (3), 218-233. <https://doi.org/10.30827/cuadgeo.v58i3.8641>.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, Á., Peña, D. 2011. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soils and Sediments*, 11 (5), 771-782. <https://doi.org/10.1007/S11368-011-0362-3/>.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, Á., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D., Fernández, D., Gómez, S. 2019. Environmental fate of bensulfuron-methyl and MCPA in aerobic and anaerobic rice-cropping systems. *Journal of Environmental Management*, 237, 44-53. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.02.058>.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, Á., Sánchez-Llerena, J., Rato-Nunes, J. M., Rozas, M. Á. 2017. Behaviour of bentazon as influenced by water and tillage management in rice-growing conditions. *Pest Management Science*, 73 (6), 1067-1075. <https://doi.org/10.1002/PS.4546>.
- López-Piñeiro, A., Sánchez-Llerena, J., Peña, D., Albarrán, Á., Ramírez, M. 2016. Transition from flooding to sprinkler irrigation in Mediterranean rice growing ecosystems: Effect on behaviour of bispyribac sodium. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 223, 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.03.003>.
- Lykogianni, M., Bempelou, E., Karamaouna, F., Aliferis, K. A. 2021. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of

- pesticides in modern agriculture. *Science of The Total Environment*, 795, 148625. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148625>.
- Malik, A. A., Puissant, J., Buckeridge, K. M., Goodall, T., Jehmlich, N., Chowdhury, S., Gweon, H. S., Peyton, J. M., Mason, K. E., van Agtmaal, M., Blaud, A., Clark, I. M., Whitaker, J., Pywell, R. F., Ostle, N., Gleixner, G., Griffiths, R. I. 2018. Land use driven change in soil pH affects microbial carbon cycling processes. *Nature Communications*, 9 (1) 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05980-1>.
- Malumpong, C., Ruensuk, N., Benjamas R., Chairat C., Wannakorn I., Wongboon, W., Kriskamol P., Kingkew K., 2020. Alternate wetting and drying (AWD) in broadcast rice (*Oryza sativa* L.) Management to maintain yield, conserve water, and reduce gas emissions in Thailand. *Agricultural Research*, 10 (1), 116-130. <https://doi.org/10.1007/S40003-020-00483-2>.
- Mantzou, N., Antonopoulou, M., Katsoulakou, S., Hela, D., Konstantinou, I. 2017. Soil degradation of metazachlor and quizalofop-p-ethyl herbicides on TLC plates under natural solar light and dark conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97 (7), 606-622. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1337109>.
- MAPA. 2022. Análisis Provincial de Superficies de Arroz. Anuario de estadística 2021. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Último acceso: 08/03/2023.
- MAPA. 2023. Agricultura. Producciones Agrícolas. Cultivos herbáceos e industriales. Arroz. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/arroz/>. Último acceso: 08/04/2023.
- Marín-Benito, J. M., Alletto, L., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Pot, V., Mamy, L. 2018. Pesticide fate modelling in conservation tillage: Simulating the effect of mulch and cover crop on S-metolachlor leaching. *Science of The Total Environment*, 628-629, 1508-1517. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.02.144>.
- Marín-Benito, J. M., Herrero-Hernández, E., Ordax, J. M., Sánchez-Martín, M. J., Rodríguez-Cruz, M. S. 2021. The role of two organic amendments to modify the

- environmental fate of S-metolachlor in agricultural soils. *Environmental Research*, 195, 110871. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.110871>.
- Martin, S. M., Kookana, R. S., Van Zwieten, L., Krull, E. 2012. Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 231-232, 70-78. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.06.040>.
- Mattice, J. D., Skulman, B. W., Norman, R. J., Gbur, E. E. 2010. Analysis of river water for rice pesticides in eastern Arkansas from 2002 to 2008. *Journal of Soil and Water Conservation*, 65 (2), 130-140. <https://doi.org/10.2489/JSWC.65.2.130>.
- Meng, X., Guo, Y., Wang, Y., Fan, S., Wang, K., Han, W. 2022. A systematic review of photolysis and hydrolysis degradation modes, degradation mechanisms, and identification methods of pesticides. *Journal of Chemistry*. 2022, 9552466 <https://doi.org/10.1155/2022/9552466>.
- Milan, M., Ferrero, A., Fogliatto, S., De Palo, F., Vidotto, F. 2017. Imazamox dissipation in two rice management systems. *The Journal of Agricultural Science*, 155 (3), 431-443. <https://doi.org/10.1017/S0021859616000447>.
- Mohammed, U., Aimrun, W., Amin, M. S. M., Khalina, A., Zubairu, U. B. 2016. Influence of soil cover on moisture content and weed suppression under system of rice intensification (SRI). *Paddy and Water Environment*, 14 (1), 159-167. <https://doi.org/10.1007/S10333-015-0487-X/>.
- Motoki, Y., Iwafune, T., Seike, N., Otani, T., Asano, M. 2014. Effects of organic carbon quality on the sorption behavior of pesticides in Japanese soils. *Journal of Pesticide Science*, 39 (2), 105-114. <https://doi.org/10.1584/JPESTICS.D13-067>.
- Muñoz, A., López-Piñeiro, A., Ramírez, M. 2007. Soil quality attributes of conservation management regimes in a semi-arid region of south western Spain. *Soil and Tillage Research*, 95 (1-2), 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.still.2007.01.009>.
- Muñoz, C., Góngora, S., Zagal, E. 2016. Use of biochar as a soil amendment: A brief review. *Chilean Journal of Agricultural and Animal Sciences*, 32 (1), 37-47.

- Nalley, L. L., Massey, J., Durand-Morat, A., Shew, A., Parajuli, R., Tsiboe, F. 2022. Comparative economic and environmental assessments of furrow- and flood-irrigated rice production systems. *Agricultural Water Management*, 274, 107964. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2022.107964>.
- Nandan, R., Singh, V., Singh, S. S., Kumar, V., Hazra, K. K., Nath, C. P., Poonia, S. P., Malik, R. K., Bhattacharyya, R., McDonald, A. 2019. Impact of conservation tillage in rice-based cropping systems on soil aggregation, carbon pools and nutrients. *Geoderma*, 340, 104-114. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2019.01.001>.
- Noshadi, E., & Homae, M. 2018. Herbicides degradation kinetics in soil under different herbigation systems at field scale. *Soil and Tillage Research*, 184, 37-44. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2018.06.005>.
- Ogawa, M., & Okimori, Y. 2010. Pioneering works in biochar research, Japan. *Australian Journal of Soil Research*. <https://doi.org/10.1071/SR10006>.
- Olvera-Velona, A., Benoit, P., Barriuso, E., Ortiz-Hernandez, L. 2008. Sorption and desorption of organophosphate pesticides, parathion and cadusafos, on tropical agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 28 (2), 231-238. <https://doi.org/10.1051/AGRO:2008009/>.
- Omondi, M. O., Xia, X., Nahayo, A., Liu, X., Korai, P. K., Pan, G. 2016. Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. *Geoderma*, 274, 28-34. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2016.03.029>.
- OMS. 2019. Clasificación recomendada por la OMS de los plaguicidas por el peligro que presentan y directrices para la clasificación. <http://apps.who.int/bookorders>. Último acceso: 11/05/2023.
- Opeña, J. L., Quilty, J. R., Jr, T. Q. C., Chauhan, B. S. 2014. Weed population dynamics, herbicide efficacies, and crop performance in a sprinkler-irrigated maize-rice cropping system. *Field Crops Research*, 167, 119-130. <https://doi.org/10.1016/J.FCR.2014.07.014>.

- O'Sullivan, J., Thomas, R. J., Bouw, W. J. 1998. Effect of imazethapyr and imazamox soil residues on several vegetable crops grown in Ontario. *Canadian Journal of Plant Science*, 78 (4), 647-651. <https://doi.org/10.4141/P97-127>.
- Osuna, M. D., Amaro, I., Mendoza, F., Romano, Y., Palmerín, J. A., Quiles, J. 2016. Resistencia de malas hierbas a herbicidas: cultivo del arroz. Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Extremadura (CICYTEX). Último acceso: 14/04/2023.
- Panettieri, M., Knicker, H., Murillo, J. M., Madejón, E., Hatcher, P. G. 2014. Soil organic matter degradation in an agricultural chronosequence under different tillage regimes evaluated by organic matter pools, enzymatic activities and CPMAS ¹³C NMR. *Soil Biology and Biochemistry*, 78, 170-181. <https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2014.07.021>.
- Papadakis, J. 1966. *Climates of the world and their agricultural potentialities*. Eigenverl.
- Peña, D., Albarrán, Á., Gómez, S., Fernández-Rodríguez, D., Rato-Nunes, J. M., López-Piñeiro, A. 2019. Effects of olive mill wastes with different degrees of maturity on behaviour of S metolachlor in three soils. *Geoderma*, 348, 86-96. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2019.04.022>.
- Peña, D., Fernández, D., Albarrán, A., Gómez, S., Martín, C., Sánchez-Terrón, J., Vicente, L., López-Piñeiro, A. 2022. Using olive mill waste compost with sprinkler irrigation as a strategy to achieve sustainable rice cropping under Mediterranean conditions. *Agronomy for Sustainable Development*, 42 (3). <https://doi.org/10.1007/s13593-022-00769-5>.
- Peña, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, Á., Becerra, D., Sánchez-Llerena, J. 2015. Environmental fate of the herbicide MCPA in agricultural soils amended with fresh and aged de-oiled two-phase olive mill waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (18), 13915-13925. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4622-4>.
- Peña, D., Martín, C., Fernández-Rodríguez, D., Terrón-Sánchez, J., Vicente, L. A., Albarrán, Á., Rato-Nunes, J. M., López-Piñeiro, A. 2023. Medium-Term Effects of Sprinkler Irrigation Combined with a Single Compost Application on Water and

- Rice Productivity and Food Safety. *Plants*, 12 (3), 456.
<https://doi.org/10.3390/PLANTS12030456>.
- Pérez-Lucas, G., Gambín, M., Navarro, S. 2020. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. *Journal of Environmental Management*, 273, 111179. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111179>.
- Pinto, M. A. B., Parfitt, J. M. B., Timm, L. C., Faria, L. C., Concenço, G., Stumpf, L., Nörenberg, B. G. 2020. Sprinkler irrigation in lowland rice: Crop yield and its components as a function of water availability in different phenological phases. *Field Crops Research*, 248, 107714. <https://doi.org/10.1016/J.FCR.2020.107714>.
- Pitty, A. 2018. Modo de Acción y Resistencia de los Herbicidas que Interfieren en el Fotosistema II de la Fotosíntesis. *Ceiba*, 55 (1), 45-59.
<https://doi.org/10.5377/ceiba.v55i1.5453>.
- Poole, N., Donovan, J., Erenstein, O. 2021. Viewpoint: Agri-nutrition research: Revisiting the contribution of maize and wheat to human nutrition and health. *Food Policy*, 100, 101976 . <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2020.101976>.
- Prado, B., Fuentes, M., Verhulst, N., Govaerts, B., De León, F., Zamora, O. 2014. Fate of atrazine in a soil under different agronomic management practices. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 49 (11), 844-855.
<https://doi.org/10.1080/03601234.2014.938555>.
- Pritchard, J. C., Hawkins, K. M., Cho, Y. M., Spahr, S., Struck, S. D., Higgins, C. P., Luthy, R. G. 2023. Black carbon-amended engineered media filters for improved treatment of stormwater runoff. *ACS Environmental Au*, 3 (1), 34-46.
<https://doi.org/10.1021/ACSENVIRONAU.2C00037>.
- Qie, H., Ren, M., You, C., Cui, X., Tan, X., Ning, Y., Liu, M., Hou, D., Lin, A., Cui, J. 2023. High-efficiency control of pesticide and heavy metal combined pollution in paddy soil using biochar/g-C₃N₄ photoresponsive soil remediation agent. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139579. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139579>.

- Racke, K. D., Skidmore, M. W., Hamilton, D. J., Unsworth, J. B., Miyamoto, J., Cohen, S. Z., Holland, P. T. 1997. Pesticide fate in tropical soils. *Pure and Applied Chemistry*, 69 (6), 1349-1371. <https://doi.org/10.1351/PAC199769061349>.
- Rasool, S., Rasool, T., Gani, K. M. 2022. A review of interactions of pesticides within various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. *Chemical Engineering Journal Advances*, 11, 100301. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100301>.
- Real, M., Facenda, G., Celis, R. 2021. Sorption and dissipation of the allelochemicals umbelliferone and salicylic acid in a Mediterranean soil environment: Effect of olive-mill waste addition. *Science of The Total Environment*, 774, 145027. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145027>.
- Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. BOE núm. 223, de 15 de septiembre de 2012 Referencia: BOE-A-2012-11605.
- Reddy, K. N., Locke, M. A., Wagner, S. C., Zablotowicz, R. M., Gaston, L. A., Smeda, R. J. 1995. Chlorimuron ethyl sorption and desorption kinetics in soils and herbicide-desiccated cover crop residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 (10), 2752-2757. <https://doi.org/10.1021/JF00058A038>.
- Regitano, J. B., Prata, F., Rocha, W. S. D., Tornisielo, V. L., Lavorenti, A. 2002. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. *Weed Research*, 42 (4), 271-279. <https://doi.org/10.1046/J.1365-3180.2002.00284.X>.
- Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo. DOUE núm. 309, de 24 de noviembre de 2009. Referencia: DOUE-L-2009-82202. Último acceso: 08/06/2023.
- Ren, X., Yuan, X., Sun, H. 2018. Dynamic changes in atrazine and phenanthrene sorption behaviors during the aging of biochar in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (1), 81-90. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-8101-3>.

- Riedo, J., Herzog, C., Banerjee, S., Fenner, K., Walder, F., Van Der Heijden, M. G. A., Bucheli, T. D. 2022. Concerted Evaluation of Pesticides in Soils of Extensive Grassland Sites and Organic and Conventional Vegetable Fields Facilitates the Identification of Major Input Processes. *Environmental Sciences & Technology*, 56 (19) 13686-13695. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02413>.
- Saha, S., & Kulshrestha, G. 2008. Hydrolysis kinetics of the sulfonylurea herbicide Sulfosulfuron. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88 (12), 891-898. <https://doi.org/10.1080/03067310802124278>.
- Sakaliene, O., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C., Spokas, K. A. 2007. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 42 (6), 641-647. <https://doi.org/10.1080/03601230701465601>.
- Sánchez-Llerena, J., López-Piñeiro, A., Albarrán, Á., Peña, D., Becerra, D., Rato-Nunes, J. M. 2016. Short and long-term effects of different irrigation and tillage systems on soil properties and rice productivity under Mediterranean conditions. *European Journal of Agronomy*, 77, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.04.005>.
- Santos, V. B., Araújo, A. S. F., Leite, L. F. C., Nunes, L. A. P. L., Melo, W. J. 2012. Soil microbial biomass and organic matter fractions during transition from conventional to organic farming systems. *Geoderma*, 170, 227-231. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2011.11.007>.
- Schmidt, R. R., & Fedtke, C. 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pesticide Science*, 611-617. <https://doi.org/10.1002/ps.2780080604>.
- Schneider, M., Endo, S., Goss, K.-U. 2013. Volatilization of pesticides from the bare soil surface: evaluation of the humidity effect. *Journal of Environmental Quality*, 42 (3), 844-851. <https://doi.org/10.2134/JEQ2012.0320>.
- Schreiber, F., de Avila, L. A., Scherner, A., Moura, D. da S., Helgueira, D. B. 2013. Plantas indicadoras de clomazone na fase vapor. *Ciencia Rural*, 43 (10), 1817-1823. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782013001000014>.

- Scopel, E., Findeling, A., Chavez Guerra, E., Corbeels, M. 2005. Impact of direct sowing mulch-based cropping systems on soil carbon, soil erosion and maize yield. *Agronomy for Sustainable Development*, 25 (4), 425-432.
<https://doi.org/10.1051/AGRO:2005041>.
- Sharma, N., Kaur, P., Jain, D., Bhullar, M. S. 2020. In-vitro evaluation of rice straw biochars' effect on bispyribac-sodium dissipation and microbial activity in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110204.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.110204>.
- Singh, N., & Singh, S. B. 2015. Adsorption and leaching behaviour of bispyribac-sodium in soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94 (1), 125-128.
<https://doi.org/10.1007/S00128-014-1420-5/>.
- Singh, S., Ladha, J. K., Gupta, R. K., Bhushan, L., Rao, A. N. 2008. Weed management in aerobic rice systems under varying establishment methods. *Crop Protection*, 27 (3-5), 660-671. <https://doi.org/10.1016/J.CROPRO.2007.09.012>.
- Soil Conservation Service. 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil. U.S. Department of Agriculture.
<https://library.wur.nl/WebQuery/isric/2277207>.
- Song, K., Zheng, X., Lv, W., Qin, Q., Sun, L., Zhang, H., Xue, Y. 2019. Effects of tillage and straw return on water-stable aggregates, carbon stabilization and crop yield in an estuarine alluvial soil. *Scientific Reports* 2019, 9 (1), 1-11.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40908-9>.
- Sorrenti, G., Masiello, C. A., Dugan, B., Toselli, M. 2016. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure. *Science of The Total Environment*, 563-564, 237-246.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.03.245>.
- Spark, K. M., & Swift, R. S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of The Total Environment*, 298 (1-3), 147-161.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00213-9).

- Sparks, D. L. 2003. Environmental Soil Chemistry: An Overview. En Sparks, L. (Ed.) Environmental Soil Chemistry, 1-42. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012656446-4/50001-3>.
- Steduto, P., Hsiao, T. C., Fereres, E., Raes, D. 2012. Crop yield response to water. Food and agriculture organization of the united nations. <https://www.fao.org/3/i2800e/i2800e.pdf>.
- Su, L., Caywood, L. M., Sivey, J. D., Dai, N. 2019. Sunlight photolysis of safener benoxacor and herbicide metolachlor as mixtures on simulated soil surfaces. Environmental Science and Technology, 53 (12), 6784-6793. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B01243>.
- Suddaby, L. A., Beulke, S., van Beinum, W., Celis, R., Koskinen, W. C., Brown, C. D. 2013. Reanalysis of experiments to quantify irreversibility of pesticide sorption–desorption in soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61, 2033-2038. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf304422n?src=getfr>.
- Tadiello, T., Acutis, M., Perego, A., Schillaci, C., Valkama, E. 2022. Soil organic carbon under conservation agriculture in mediterranean and humid subtropical climates: global meta-analysis. European Journal of Soil Science. 74 (1) <https://doi.org/10.1111/EJSS.13338>.
- Teixidó, M., Hurtado, C., Pignatello, J. J., Beltrán, J. L., Granados, M., Peccia, J. 2013. Predicting contaminant adsorption in black carbon (Biochar)-amended soil for the veterinary antimicrobial sulfamethazine. Environmental Science and Technology, 47 (12), 6197-6205. <https://doi.org/10.1021/ES400911C>.
- Teutscherova, N., Lojka, B., Houška, J., Masaguer, A., Benito, M., Vazquez, E. 2018. Application of holm oak biochar alters dynamics of enzymatic and microbial activity in two contrasting Mediterranean soils. European Journal of Soil Biology, 88, 15-26. <https://doi.org/10.1016/J.EJSOBI.2018.06.002>.
- Tian, Z., Shen, G., Yuan, G., Song, K., Lu, J., Da, L. 2020. Effects of Echinochloa crusgalli and Cyperus difformis on yield and eco-economic thresholds of rice. Journal of Cleaner Production, 259, 120807. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.120807>.

- Tomco, P. L., Holstege, D. M., Wei, Z., Tjeerdema, R. S. 2010. Microbial degradation of clomazone under simulated California rice field conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58 (6), 3674-3680. <https://doi.org/10.1021/JF903957J>.
- Trevors, J. T. 1984. Dehydrogenase activity in soil: a comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biology and Biochemistry*, 16, 673-674. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003807178490005>.
- Trigo, C., Cox, L., Spokas, K. 2016. Influence of pyrolysis temperature and hardwood species on resulting biochar properties and their effect on azimsulfuron sorption as compared to other sorbents. *Science of The Total Environment*, 566-567, 1454-1464. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.027>.
- Ulusal, A., Apaydın Varol, E., Bruckman, V. J., Uzun, B. B. 2021. Opportunity for sustainable biomass valorization to produce biochar for improving soil characteristics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11 (3), 1041-1051. <https://doi.org/10.1007/S13399-020-00923-7>.
- USDA. 2014. Claves para la Taxonomía de Suelos. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, Servicio de Conservación de Recursos Naturales. <https://www.nrcs.usda.gov/sites/default/files/2022-10/Spanish-Keys-to-Soil-Taxonomy.pdf>.
- van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327 (1), 235-246. <https://doi.org/10.1007/S11104-009-0050-X>.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89 (5), 913-933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., Morgan, T. J. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2011.09.030>.
- Vieira, D. C., Noldin, J. A., Deschamps, F. C., Resgalla, C. 2016. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. *Chemosphere*, 162, 48-54. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.07.046>.
- Villamizar, M. L., Stoate, C., Biggs, J., Morris, C., Szczur, J., Brown, C. D. 2020. Comparison of technical and systems-based approaches to managing pesticide contamination in surface water catchments. *Journal of Environmental Management*, 260, 110027. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.110027>.
- Wang, J., Fawibe, O. O., Fawibe, K. O., Isoda, A. 2023. Water productivity, sink production and varietal differences in panicle structure of rice (*Oryza sativa* L.) under drip irrigation with plastic-film mulch. *Field Crops Research*, 291, 108790. <https://doi.org/10.1016/J.FCR.2022.108790>.
- Wei, L., Huang, Y., Huang, L., Huang, Q., Li, Y., Li, X., Yang, S., Liu, C., Liu, Z. 2021. Combined biochar and soda residues increases maize yields and decreases grain Cd/Pb in a highly Cd/Pb-polluted acid Udufts soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 306, 107198. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2020.107198>.
- Wu, C., Liu, X., Wu, X., Dong, F., Xu, J., Zheng, Y. 2019. Sorption, degradation and bioavailability of oxyfluorfen in biochar-amended soils. *Science of The Total Environment*, 658, 87-94. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.12.059>.
- Xie, J., Zhao, L., Liu, K., Guo, F., Gao, L., Liu, W. 2018. Activity, toxicity, molecular docking, and environmental effects of three imidazolinone herbicides enantiomers. *Science of the Total Environment*, 622-623, 594-602. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.333>.
- Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H., Wei, L. 2012. Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. *Clean, Soil, Air, Water*, 40 (10), 1093-1098. <https://doi.org/10.1002/CLEN.201100738>.

- Xue, C., Yang, X., Bouman, B. A. M., Deng, W., Zhang, Q., Yan, W., Zhang, T., Rouzi, A., Wang, H. 2008. Optimizing yield, water requirements, and water productivity of aerobic rice for the North China Plain. *Irrigation Science*, 26 (6), 459-474. <https://doi.org/10.1007/S00271-008-0107-2>.
- Yang, X., Zhang, Z., Gu, T., Dong, M., Peng, Q., Bai, L., Li, Y. 2017. Quantitative proteomics reveals ecological fitness cost of multi-herbicide resistant barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli* L.). *Journal of Proteomics*, 150, 160-169. <https://doi.org/10.1016/J.JPROT.2016.09.009>.
- Yi, Q., Liang, B., Nan, Q., Wang, H., Zhang, W., Wu, W. 2020. Temporal physicochemical changes and transformation of biochar in a rice paddy: Insights from a 9-year field experiment. *Science of The Total Environment*, 721, 137670. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137670>.
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., Gao, B. 2019. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 232, 8-21. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.10.117>.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., Zhang, G. 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental pollution*, 159 (1), 84-91. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2010.09.019>.
- Zhang, J., Hou, J., Zhang, H., Meng, C., Zhang, X., Wei, C. 2019. Low soil temperature inhibits yield of rice under drip irrigation. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19 (1), 228-236. <https://doi.org/10.1007/S42729-019-0008-X>.
- Zhang, J., Li, Z., Ge, G., Sun, W., Liang, Y., Wu, L. 2009. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils. *Journal of Environmental Sciences*, 21 (5), 632-640. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62318-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62318-9).
- Zhang, P., Sun, H., Min, L., Ren, C. 2018. Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: Insights into chemical and biological mechanisms.

Environmental Pollution, 236, 158-167.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.01.030>.

Zhang, Q., Zhao, Y., Fan, S., Bai, A., Li, X., Pan, C. 2013a. Dissipation and residues of bispyribac-sodium in rice and environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (12), 9743-9749. <https://doi.org/10.1007/S10661-013-3287-Z/>.

Zhang, W., Sun, H., Wang, L. 2013b. Influence of the Interactions Between Black Carbon and Soil Constituents on the Sorption of Pyrene. *Soil and Sediment Contamination*, 22 (4), 469-482. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.733442>.

Zhang, Y., Wang, W., Li, S., Zhu, K., Hua, X., Harrison, M. T., Liu, K., Yang, J., Liu, L., Chen, Y. 2023. Integrated management approaches enabling sustainable rice production under alternate wetting and drying irrigation. *Agricultural Water Management*, 281. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2023.108265>.

Zhang, Z., Li, R., Zhao, C., Qiang, S. 2021. Reduction in weed infestation through integrated depletion of the weed seed bank in a rice-wheat cropping system. *Agronomy for Sustainable Development*, 41 (1), 1-14. <https://doi.org/10.1007/S13593-020-00660-1>.

Ziska, L. H., Gealy, D. R., Burgos, N., Caicedo, A. L., Gressel, J., Lawton-Rauh, A. L., Avila, L. A., Theisen, G., Norsworthy, J., Ferrero, A., Vidotto, F., Johnson, D. E., Ferreira, F. G., Marchesan, E., Menezes, V., Cohn, M. A., Linscombe, S., Carmona, L., Tang, R., Merotto, A. 2015. Weedy (red) rice: an emerging constraint to global rice production. *Advances in Agronomy*, 129, 181-228. <https://doi.org/10.1016/BS.AGRON.2014.09.003>.