



TESIS DOCTORAL

**EVALUACIÓN DE DIFERENTES SISTEMAS
PRODUCTIVOS EN EL CULTIVO DEL ARROZ:
EFECTOS EN LA DINÁMICA DE LOS HERBICIDAS
BENTAZONA Y MCPA, Y SOBRE LAS EMISIONES
DE GASES DE EFECTO INVERNADERO**

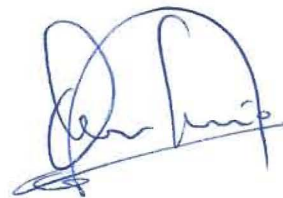
DANIEL BECERRA TRAVER

INGENIERÍA DEL MEDIO AGRONÓMICO Y FORESTAL

Conformidad de los directores:



Fdo.: Dr. Ángel Albarrán Liso



Fdo.: Dr. Antonio López Piñeiro

2015

Agradecimientos

Durante el tiempo que ha durado el desarrollo de esta Tesis, han sido muchas las personas que de un modo u otro han contribuido a su elaboración. Sin duda, sin la colaboración de todas ellas, la finalización de este trabajo no hubiera sido posible. A todos os quiero manifestar mi más sincero agradecimiento.

Quisiera comenzar dando las gracias a aquellas instituciones que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral. Agradecer a la Junta de Extremadura la concesión de la beca de formación predoctoral de personal investigador de la que he disfrutado durante estos años. Expresar también mi agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión del proyecto AGL 2010-21421-CO2-02 que ha permitido la realización de este trabajo.

Expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores, el Dr. Antonio López Piñeiro y el Dr. Ángel Albarrán Liso, por su dedicación, tiempo y paciencia. Son muchas las horas que hemos pasado trabajando codo con codo, en las que hemos compartido buenos momentos, y otros no tan buenos, pero todos ellos han hecho que os vea como parte de mi familia y de mi vida. Sé que las horas que habéis dedicado a mi trabajo, han sido a costa de sacrificar parte de vuestras vidas personales, por eso me gustaría daros mil gracias. No tengo palabras de gratitud con las que expresar mi agradecimiento por todo lo que habéis hecho por mí. Siempre os llevaré en mi cabeza y en mi corazón, y formaréis parte de mi referente profesional.

Agradecer a Francisco Hernando y a la SAT No Laboreo la cesión de los terrenos para la realización de este ensayo y por la ayuda prestada para la realización de ciertas labores de campo.

También me gustaría dar las gracias a mis compañeros Javi, Iván, Guadalupe, Pilar y Patricia por hacer que nuestras largas horas entre laboratorios hayan sido más amenas. Han sido muchos y muy buenos los momentos que hemos pasado juntos. Mención a parte merece mi compañero David, quien me recibió y acogió con los brazos abiertos cuando llegué a estos laboratorios y me enseñó muchas de las cosas que he aprendido aquí. Él ha sido más que mi compañero, mi amigo, el que nunca me ha fallado y el que siempre ha sabido darme una palabra de aliento cuando la he necesitado. Siempre te llevaré en mi corazón, gracias por todo amigo.

Como no, reservar un párrafo a parte a mi mujer, a ti Mariló, por confiar en mí y apoyarme siempre sin pedir nada a cambio. Gracias por acompañarme en este proceso, por tu amor, por tu comprensión, paciencia y fortaleza que permitieron que pudiese llegar a buen puerto, y sobre todo, por hacerme el hombre más feliz del mundo a tu lado.

Por último, y no por ello menos importante, dar las gracias a mi familia, padres y hermanos, y de manera muy especial a mi tía Ana, que han luchado incondicionalmente por hacer todo lo posible por darme una formación y una buena educación. Ellos nunca han dudado de mis posibilidades, por eso siempre han intentado impulsar mis ideas. Sin ellos no hubiera sido posible haber llegado hasta aquí y ser quien soy. A vosotros os debo todo lo que soy. Gracias de todo corazón, os quiero.

Mil gracias a todos.



ÍNDICES

EX

ÍNDICE GENERAL

Abstract	3
Resumen	6
1. Introducción	11
2. Objetivos	21
3. Revisión Bibliográfica	25
3.1. El arroz	27
3.1.1. Origen y expansión.....	27
3.1.2. Taxonomía.....	27
3.1.3. Morfología.....	28
3.1.4. Tipos de arroz.....	31
3.1.5. Requerimientos edafoclimáticos	31
3.1.6. Cultivo tradicional de arroz en España	32
3.1.6.1. Preparación del terreno	32
3.1.6.2. Siembra	32
3.1.6.3. Fertilización	32
3.1.6.4. Riego.....	33
3.1.6.5. Malas hierbas.....	33
3.2. Problemática del cultivo de arroz tradicional y posibles alternativas.....	34
3.2.1. Siembra directa.....	34
3.2.2. Arroz aeróbico	38
3.3. Fitosanitarios	47
3.3.1. Importancia del mercado de productos fitosanitarios	48
3.3.2. Herbicidas.....	49
3.3.2.1. Bentazona	50

3.3.2.2. MCPA.....	54
3.3.3. Contaminación de suelos y aguas por fitosanitarios.....	57
3.4. Procesos que afectan al comportamiento de los fitosanitarios en el suelo	62
3.4.1. Procesos de transferencia	64
3.4.1.1. Adsorción-Desorción.....	64
3.4.1.2. Lixiviación.....	75
3.4.1.3. Escorrentía.....	78
3.4.1.4. Volatilización	80
3.4.1.5. Absorción por plantas y organismos	80
3.4.2. Procesos de transformación.....	81
3.4.2.1. Degradación biótica.....	82
3.4.2.2. Degradación abiótica.....	83
3.5. Gases de efecto invernadero	86
4. Materiales y Métodos	93
4.1. Localización	95
4.2. Climatología	96
4.3. Tratamientos y manejo	97
4.4. Suelos	102
4.4.1. Muestreo de los suelos	102
4.4.2. Análisis de las propiedades de los suelos	102
4.5. Herbicidas	108
4.5.1. Estudios de la dinámica de los herbicidas	109
4.5.1.1. Estudios de adsorción-desorción.....	109
4.5.1.2. Estudios de disipación de los herbicidas	111
4.5.1.3. Estudios de lixiviación de los herbicidas	114

4.5.1.3.1. Lixiviación en columnas alteradas.....	114
4.5.1.3.2. Lixiviación en columnas inalteradas.....	115
4.5.1.4. Movilidad y persistencia de los herbicidas a nivel de campo	116
4.5.2. Método de análisis de los herbicidas.....	117
4.6. Estudio de las emisiones de gases de efecto invernadero.....	118
4.7. Análisis estadístico	120
5. Resultados y Discusión.....	121
5.1. Propiedades de los suelos	123
5.1.1. Propiedades físico-químicas.....	125
5.1.2. Propiedades físicas	137
5.1.3. Propiedades bioquímicas.....	141
5.2. Dinámica del herbicida Bentazona	147
5.2.1. Adsorción-desorción	149
5.2.2. Disipación.....	156
5.2.3. Lixiviación en columnas alteradas	171
5.2.4. Lixiviación en columnas inalteradas	176
5.2.5. Movilidad y persistencia en campo	182
5.3. Dinámica del herbicida MCPA.....	191
5.3.1. Adsorción-desorción	193
5.3.2. Disipación.....	202
5.3.3. Lixiviación en columnas alteradas	218
5.3.4. Lixiviación en columnas inalteradas	223
5.3.5. Movilidad y persistencia en campo	229
5.4. Emisiones de gases de efecto invernadero	237
5.4.1. Humedad del suelo y temperatura ambiente registrada	239

5.4.2. Emisiones de CO ₂	241
5.4.3. Emisiones de CH ₄	247
5.4.4. Emisiones de N ₂ O.....	251
5.4.5. Potencial de calentamiento global.....	258
6. Conclusiones	263
7. Referencias Bibliográficas	269

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Producción de arroz en España. Media decenio 2002/03-2011/12	14
Tabla 3.3.1. Clasificación de los plaguicidas según su actividad biológica	47
Tabla 3.3.2. Clasificación de los plaguicidas según su naturaleza química	47
Tabla 3.3.3. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.....	48
Tabla 3.3.2.1.1. Especies sensibles al herbicida Bentazona	52
Tabla 3.3.2.1.2. Especies resistentes al herbicida Bentazona	53
Tabla 3.3.2.2.1. Especies sensibles al herbicida MCPA.....	55
Tabla 3.3.2.2.2. Especies resistentes al herbicida MCPA.....	55
Tabla 3.3.3.1. Fuentes de entrada de productos fitosanitarios al agua.....	59
Tabla 3.4.1. Diferentes procesos de transferencia y transformación en la dinámica de los plaguicidas en el suelo	64
Tabla 4.2.1. Balance hídrico de la zona de ensayo (1963-2013).....	96
Tabla 4.3.1. Cantidades de agua aportadas al cultivo ($m^3 ha^{-1}$) en cada campana	100
Tabla 4.3.2. Operaciones realizadas en los diferentes tratamientos	101
Tabla 4.4.2.1. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (0-10 cm)	106
Tabla 4.4.2.2. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (10-30 cm)	107
Tabla 4.4.2.3. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (0-20 cm)	107
Tabla 4.5.1. Características de los herbicidas Bentazona y MCPA.....	108
Tabla 5.1.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades fisico-químicas de los suelos (0-10 cm).....	126
Tabla 5.1.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades fisico-químicas de los suelos (10-30 cm).....	127
Tabla 5.1.1.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades fisico-químicas de los suelos (0-20 cm)	128

Tabla 5.1.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las actividades enzimáticas de los suelos (0-10 cm)	142
Tabla 5.2.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de adsorción del herbicida Bentazona	150
Tabla 5.2.1.2. Clasificación de los tratamientos en base al contenido en Carbono Orgánico Total y K_d para el herbicida Bentazona	151
Tabla 5.2.1.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de desorción del herbicida Bentazona para el punto de concentración inicial de 100 μM	154
Tabla 5.2.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Actividad Deshidrogenasa antes y después de la aplicación del herbicida Bentazona	159
Tabla 5.2.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de disipación del herbicida Bentazona	161
Tabla 5.2.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas alteradas del herbicida Bentazona	173
Tabla 5.2.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas inalteradas del herbicida Bentazona.....	178
Tabla 5.2.5.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la disipación en campo del herbicida Bentazona.....	188
Tabla 5.3.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de adsorción del herbicida MCPA	194
Tabla 5.3.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de desorción del herbicida MCPA para el punto de concentración inicial de 50 μM	199
Tabla 5.3.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Actividad Deshidrogenasa antes y después de la aplicación del herbicida MCPA.....	206
Tabla 5.3.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de disipación del herbicida MCPA.....	208

Tabla 5.3.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas alteradas del herbicida MCPA	220
Tabla 5.3.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas inalteradas del herbicida MCPA	225
Tabla 5.3.5.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la disipación en campo del herbicida MCPA	234
Tabla 5.4.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de CO ₂ (Mg ha ⁻¹) durante el ciclo de cultivo de arroz.....	244
Tabla 5.4.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de CH ₄ (kg ha ⁻¹) durante el ciclo de cultivo de arroz	249
Tabla 5.4.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de N ₂ O (kg ha ⁻¹) durante el ciclo de cultivo de arroz	256
Tabla 5.4.5.1. Potencial relativo de calentamiento global de los diferentes sistemas de producción durante el ciclo de cultivo de arroz.....	259
Tabla 5.4.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre el potencial relativo de calentamiento global normalizado con base al rendimiento agronómico (kg de CO ₂ eq kg grano ⁻¹) y sobre las producciones de arroz (kg ha ⁻¹)	261

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.3.1. Morfología de la planta de arroz	29
Figura 3.1.3.2. Morfología de los órganos reproductivos del arroz.....	30
Figura 3.1.3.3. Morfología del grano de arroz.....	30
Figura 3.3.1.1. Evolución de cifras del mercado mundial de fitosanitarios para el periodo 2008-2012	48
Figura 3.4.1. Mecanismos de entrada de los plaguicidas al suelo.....	62
Figura 3.4.2. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo	63
Figura 3.4.1.1.1. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., 1960.....	66
Figura 3.5.1. Principales fuentes de emisión/absorción de Gases de Efecto Invernadero	87
Figura 4.1.1. Localización de las parcelas de estudio en el T.M. de Navalvillar de Pela (Badajoz).....	95
Figura 4.2.1. Diagrama ombrotérmico de la zona de ensayo (1963-2013).....	97
Figura 4.3.1. Ilustración de las parcelas con los diferentes tratamientos.....	98
Figura 4.3.2. Mapa esquemático de las parcelas de estudio	99
Figura 4.3.3. Sistemas de riego empleados. Riego por aspersión con cobertura total de aspersores y riego por inundación con balates.....	100
Figura 4.5.1. Estructura molecular de Bentazona y MCPA.....	108
Figura 4.5.1.2.1. Tubos Falcon utilizados en el estudio de disipación de herbicidas	113
Figura 4.5.1.3.1.1. Esquema de las columnas utilizadas en el experimento de lixiviación y columnas de PVC	114
Figura 4.5.1.3.2.1. Columnas inalteradas utilizadas en el experimento de lixiviación.....	116

Figura 4.5.1.4.1. Barrena y mazo; toma de muestra hasta un metro de profundidad.....	117
Figura 4.5.2.1. Cromatógrafo Waters 2695 HPLC System.....	118
Figura 4.6.1. Recogida de gases del interior de la campana en viales de vidrio estancos.....	119
Figura 4.6.2. Campana de polietileno con ventilador en su interior y sistema de cableado.....	119
Figura 5.1.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la densidad aparente de los suelos.	138
Figura 5.1.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Estabilidad Estructural de los agregados de los suelos.....	140
Figura 5.2.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isotermas de adsorción del herbicida Bentazona.....	149
Figura 5.2.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isotermas de adsorción-desorción del herbicida Bentazona.....	153
Figura 5.2.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Bentazona al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2011.....	157
Figura 5.2.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Bentazona al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2013.....	158
Figura 5.2.2.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Bentazona al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2011.....	164
Figura 5.2.2.4. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida Bentazona al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2013.....	165
Figura 5.2.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa y acumulada del herbicida Bentazona en columnas alteradas.....	172

Figura 5.2.3.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de Bentazona extraído a diferentes profundidades en las columnas alteradas de suelo tras el estudio de lixiviación	175
Figura 5.2.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa y acumulada del herbicida Bentazona en columnas inalteradas	177
Figura 5.2.4.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de Bentazona extraído a diferentes profundidades en las columnas inalteradas de suelo tras el estudio de lixiviación	180
Figura 5.2.5.1. Cantidad acumulada de agua aportada a las parcelas experimentales y temperaturas máximas y mínimas registradas durante el periodo de muestreo para Bentazona.	182
Figura 5.2.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de Bentazona extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2012	184
Figura 5.2.5.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de Bentazona extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2013	187
Figura 5.3.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isotermas de adsorción del herbicida MCPA	193
Figura 5.3.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isotermas de adsorción-desorción del herbicida MCPA	198
Figura 5.3.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida MCPA al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2011	203
Figura 5.3.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida MCPA al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2013	204

Figura 5.3.2.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida MCPA al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2011.....	211
Figura 5.3.2.4. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación y actividad deshidrogenasa del herbicida MCPA al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2013.....	212
Figura 5.3.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa y acumulada del herbicida MCPA en columnas alteradas	219
Figura 5.3.3.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas alteradas de suelo tras el estudio de lixiviación.....	222
Figura 5.3.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa y acumulada del herbicida MCPA en columnas inalteradas	224
Figura 5.3.4.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas inalteradas de suelo tras el estudio de lixiviación.....	228
Figura 5.3.5.1. Cantidad acumulada de agua aportada a las parcelas experimentales y temperaturas máximas y mínimas registradas durante el periodo de muestreo para MCPA.....	229
Figura 5.3.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de MCPA extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2012.....	230
Figura 5.3.5.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de MCPA extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2013	232
Figura 5.4.1.1. Humedad del suelo y temperatura ambiente registrada en los diferentes tratamientos durante el ciclo de cultivo de arroz.	240
Figura 5.4.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de CO ₂ durante el ciclo de cultivo de arroz.	242

Figura 5.4.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de CH ₄ durante el ciclo de cultivo de arroz.	248
Figura 5.4.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de N ₂ O durante el ciclo de cultivo de arroz.	252

ABREVIATURAS

AC	Agricultura de Conservación
AD	Actividad Deshidrogenasa
Ad. Irrev. + Miner.	Adsorbido Irreversiblemente más Mineralizado
AEPLA	Asociación Empresarial para la Protección de Plantas
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
ANOVA	Análisis de la varianza
ARS	Actividad Arisulfatasa
BOE	Boletín Oficial del Estado
C	Concentración de herbicida
CE	Conductividad Eléctrica
Ce	Concentración de herbicida en el equilibrio
Ced	Cantidad de herbicida en equilibrio para la desorción
Ci	Concentración inicial de adsorbato
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
Cm	Cantidad de adsorbato correspondiente a una monocapa
Co	Concentración inicial del herbicida en el estudio de disipación
COS	Carbono Orgánico Soluble
COT	Carbono Orgánico Total

Cs	Concentración de herbicida adsorbido
C _{SA}	Cantidad de herbicida adsorbido en la adsorción para la concentración más alta
C _{SD3}	Cantidad de herbicida adsorbido para la tercera desorción de la concentración más alta
Csd	Cantidad de herbicida adsorbido para la desorción
CTA	Cultivo con laboreo Tradicional y riego por Aspersión
CTI	Cultivo con laboreo Tradicional y riego por Inundación
%D	Porcentaje de Desorción
Da	Densidad aparente
Df	Déficit
DOE	Diario Oficial de Extremadura
EC	Concentrado Emulsionable
EE	Estabilidad Estructural
EEA	Agencia Europea del Medio Ambiente (Acrónimo del inglés European Environmental Agency)
Eh	Potencial Redox
EPA	Agencia de Protección Medioambiental (Acrónimo del inglés Environmental Protection Agency)
eq	equivalente
ETP	Evotranspiración Potencial
ETR	Evotranspiración Real
Ex	Exceso

FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Acrónimo del inglés Food and Agriculture Organization of the United Nations)
FO	Actividad Fosfatasa
GHG	Gases de Efecto Invernadero (Acrónimo del inglés GreenHouse Gases)
GLU	Actividad B-Glucosidasa
GWP	Potencial de Calentamiento Global (Acrónimo del inglés Global Warming Potencial)
GWP _R	Potencial de Calentamiento Global normalizado con base al Rendimiento del cultivo
H	Histéresis
HPLC	Técnica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (Acrónimo del inglés High Performance Liquid Chromatography)
HWP	Productos de Madera Cosechados (Acrónimo del inglés Harvested Wood Products)
IH	Índice de Humificación
INT	2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio
INTF	Iodonitrotetrazolioformazán
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (Acrónimo del inglés Intergovernmental Panel on Climate Change)
IRRI	Instituto Internacional de Investigación del Arroz (Acrónimo del inglés International Rice Research Institute)
k	Pendiente de la recta de regresión para el cálculo de la vida media

K_{co}	Coefficiente de distribución en función del Carbono Orgánico Total
K_d	Coefficiente de distribución
K_f	Constante característica de la ecuación de Freundlich, capacidad de adsorción
K_{fdes}	Constante característica de la ecuación de Freundlich, capacidad de desorción
L	Constante característica de la ecuación Langmuir que es función de la energía de adsorción
LC	Laboreo de Conservación
LD ₅₀	Dosis Letal 50
m	Cantidad de adsorbente
MAGRAMA	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Máxima cant.	Máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día
n_f	Constante característica de la ecuación de Freundlich, intensidad de adsorción
n_{fdes}	Constante característica de la ecuación de Freundlich, intensidad de desorción
NL	No Laboreo
NMVOC	Compuestos Orgánicos Volátiles distintos del Metano (Acrónimo del Inglés Non-Methane Volatile Organic Compounds)
NT	Nitrógeno Total
OECD	Organización para la Economía, Cooperación y Desarrollo (Acrónimo del inglés Organisation for Economic Co-operation and Development)

OMS	Organización Mundial de la Salud
P	Fósforo Olsen
pKa	Constante de disociación
Pr	Precipitación
R	Reserva
Reglamento (CE)	Reglamento Comisión Europea
RD	Real Decreto
SD	Siembra Directa
SDA	Siembra Directa y riego por Aspersión
SD7A	Siembra Directa (7 años) y riego por Aspersión
SDI	Siembra Directa y riego por Inundación
SG	Gránulos Solubles
SL	Concentrado Soluble
snd	sobrenadante
<i>sp.</i>	Especie
<i>spp.</i>	Utilizada para denotar todas las especies de un taxón superior
T	Temperatura
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
UE	Unión Europea
UR	Actividad Ureasa
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (Acrónimo del inglés United States Department of Agriculture)

UTM	Universal Transversa de Mercator
V	Volumen de adsorbato
V.P. Inicial	Volumen de Poro para el Inicio de la lixiviación



RESUMEN

**U
EX**

ABSTRACT

Rice (*Oryza sativa* L.) is the staple food of more than 60% of the world population, ranking second after wheat, considering harvested area. Spain is the second largest rice producer in the European Union after Italy. Traditional rice production under flooded conditions involves a series of environmental and human health risks, such as high energy and water consumption, pollution of soil and water by pesticides as well as greenhouse gases emissions. Therefore, it is necessary to develop new techniques in order to mitigate the problems associated with rice cultivation. In this sense, the implementation of aerobic rice (no flooded), combined with direct seeding, has been proposed as an efficient management practice that can help to ensure sustainability of this crop. However, these new practices can also support the growth of weeds, so higher usage of herbicides such as MCPA and Bentazone (frequently used in this crop) is essential, although their dynamic in soil is unknown in paddy fields under these management systems.

The aim of this study was to evaluate the effect of the implementation of different management systems (conventional tillage and direct seeding) and irrigation (flooded and sprinkler irrigation) on MCPA and Bentazone dynamics in soil, as well as N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes in soils cultivated with rice. In order to achieve this, in a rice producing area of the Vegas Altas del Guadiana (Extremadura), a field trial was carried out for three consecutive years, where five treatments were selected: system with conventional tillage and flooding (CTI), system with conventional tillage and sprinkler irrigation (CTA), direct seeding system and sprinkler irrigation (SDA), direct seeding system and flooding irrigation (SDI) and direct seeding system and sprinkler irrigation (SD7A) in a block where this management has been lasting for seven years. Adsorption-desorption studies were carried out using batch experiments. The half-life ($t_{1/2}$) of the selected herbicides was calculated using dissipation studies under aerobic and anaerobic conditions, where dehydrogenase enzyme activity was also monitored. Leaching studies were carried out using altered columns (hand-filled with homogenized soil) and unaltered (directly extracted from the place of study). In field studies, in order to determine the persistence and mobility of MCPA and Bentazone, soil samples were taken at different depths and at different times since initial application. Finally, greenhouse gases emissions were monitored during each growing season using static polyethylene chambers.

The aerobic rice production systems combined with conservation tillage techniques helped to improve physical, physico-chemical and biological properties of the soil surface. These improvements were especially visible to medium-long term.

Bentazone and MCPA adsorption-desorption studies showed low adsorption capacity for both herbicides. Different management practices affected sorption, with SD7A and CTI showing higher K_d values for both herbicides. Adsorption of both herbicides was influenced by changes in TOC and pH, being TOC the main factor that determined adsorption for Bentazone, while pH was for MCPA.

When comparing half-life values ($t_{1/2}$) obtained under laboratory conditions, much higher half-lives were observed in Bentazone than the ones obtained in MCPA for all treatments and two studied years. In Bentazone $t_{1/2}$ values under aerobic conditions were much lower than those presented under anaerobic conditions. However, these differences were not so high in the case of MCPA. Regarding MCPA, systems with flooding (SDI and CTI) showed superior half-life values to other treatments when the experiment was carried out under aerobic conditions, differences that were reduced when the study was carried out under anaerobic conditions due to the best adaptation of MCPA degrading microorganisms in these soils to these anaerobic conditions. In any case, under aerobic conditions, the SD7A soil had the lowest $t_{1/2}$ values for both herbicides, due to the higher organic matter content of the soil. Under anaerobic conditions the herbicide MCPA showed a similar trend, ie. lower $t_{1/2}$ values in SD7A regarding CTI. However, in the case of Bentazone this trend was not followed, with greater $t_{1/2}$ values in SD7A, due to the lower adaptation of microorganisms to degrade Bentazone without oxygen, after remaining this soil, at least, seven years without being flooded.

In laboratory studies with altered soil columns, amounts of Bentazone and MCPA leached in all treatments were high, showing the high solubility of both herbicides, and the low adsorption capacity exhibited by these soils. In unaltered columns both compounds showed lower leaching rates than the observed in altered columns, due to the influence that structure exerts on both the adsorption of herbicides, as the mobility thereof. The results showed, however, that to medium-long term, the implementation of the production of aerobic rice system with direct seeding minimized the amount leached for both herbicides. Under field conditions, Bentazone and MCPA showed high mobility, with the irrigation

system playing a key role when determining the vertical movement of both substances, noting that the largest amount of water supplied to flood irrigation resulted in a major shift in depth of the two herbicides. Also under field conditions, the cultivation of aerobic rice with direct seeding slowed movement in depth of Bentazone and MCPA, staying longer time both in surface areas, especially where these production systems lasted more time (SD7A).

Rice production system affected greenhouse gases emissions differently, depending on the type of gas in question. Lower emissions of CO₂, N₂O and CH₄ were observed in the rice fields with direct seeding and sprinkler irrigation (SDA), where even setting CH₄ occurs on the soil. Higher emissions of the three gases were obtained under conventionally tilled treatments, but while higher fluxes of N₂O and CH₄ appeared in flooded treatment (CTI), those corresponding to CO₂ were recorded under sprinkler irrigation (CTA). However, to medium-long term, where direct seeding and sprinkler irrigation was implemented (SD7A), emissions of N₂O and CO₂ were higher than those obtained in SDA, but always lower than those observed with flooding irrigation and conventional tillage (CTI) as well as sprinkler irrigation (CTA). Regarding CTI, the system of direct seeding and sprinkler irrigation reduced on average by 60% the global warming potential expressed in kg CO₂ eq ha⁻¹ (GWP), and 45% expressed the same index in kg CO₂ eq grain kg⁻¹ (GWPR), indicating minimal impact per unit of yield that causes this alternative way to produce rice.

To conclude, to medium-long term, the system of aerobic rice production using direct seeding proved to be an effective alternative to improve soil quality, reducing at the same time the risk of contamination of surface and groundwater by Bentazone and MCPA in this crop. In addition, this management proved to be a useful strategy to reduce emissions of CO₂, N₂O and CH₄, and produce rice with minimal impact on global warming, per unit of yield.

RESUMEN

El arroz (*Oryza sativa* L.) es el alimento básico de más del 60% de la población mundial, ocupando el segundo lugar después del trigo si se considera la superficie cosechada. España es el segundo productor arrocero de la Unión Europea, después de Italia. La producción de arroz tradicional bajo condiciones de inundación conlleva una serie de riesgos ambientales y sobre la salud humana, como son el elevado consumo energético y de agua, la contaminación de suelos y aguas por plaguicidas, así como la emisión de gases de efecto invernadero. Resulta, por tanto, necesario desarrollar nuevas técnicas de manejo que ayuden a mitigar la problemática asociada al cultivo del arroz. En este sentido, la implantación del arroz aeróbico (sin inundación), con aplicación de siembra directa, se ha propuesto como una práctica de gestión eficiente que puede ayudar a garantizar la sostenibilidad de este cultivo. No obstante, estas nuevas prácticas también pueden favorecer la proliferación de malas hierbas, por lo que se hace imprescindible un mayor uso de materias activas como MCPA y Bentazona, frecuentemente utilizadas en este cultivo, aunque se desconoce la dinámica de las mismas en los arrozales con estos sistemas de manejo.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto que la implantación de diferentes sistemas de manejo (laboreo convencional y siembra directa) y riego (inundación y aspersión) ejercen en la dinámica de los herbicidas MCPA y Bentazona, así como en el flujo de N_2O , CH_4 y CO_2 , en suelos dedicados al cultivo del arroz. Para ello, en una zona arrocera de las Vegas Altas del Guadiana (Extremadura) se realizó una experiencia durante tres años consecutivos, en la que se seleccionaron cinco tratamientos: sistema con laboreo tradicional e inundación (CTI), sistema con laboreo tradicional y riego por aspersión (CTA), sistema con siembra directa y riego por aspersión (SDA), sistema con siembra directa e inundación (SDI) y sistema con siembra directa y riego por aspersión (SD7A), en un bloque con una antigüedad de 7 años al inicio del ensayo. Se realizaron estudios de adsorción-desorción mediante experimentos denominados en batch (por lotes). La vida media ($t_{1/2}$) de los herbicidas fue calculada mediante estudios de disipación en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, en los que la actividad enzimática deshidrogenasa también fue monitorizada. Los estudios de lixiviación fueron realizados mediante el uso de columnas alteradas (rellenadas a mano con suelo homogeneizado) e inalteradas (extraídas directamente de la parcela de estudio). En los estudios de campo, con el fin de determinar

la persistencia y movilidad de los herbicidas MCPA y Bentazona, las muestras de suelo fueron tomadas a diferentes profundidades y en distintos tiempos desde la aplicación de los herbicidas. Finalmente, las emisiones de gases de efecto invernadero fueron monitorizadas durante cada campaña de cultivo utilizando campanas estáticas de polietileno.

Los sistemas de producción de arroz aeróbico en combinación de técnicas de agricultura de conservación con siembra directa contribuyeron a mejorar las propiedades físicas, físico-químicas y biológicas de la superficie del suelo. Estas mejoras fueron especialmente visibles a medio-largo plazo.

Los estudios de adsorción-desorción para Bentazona y MCPA evidenciaron la baja capacidad de adsorción de ambos herbicidas. Las distintas prácticas de manejo implantadas afectaron a este proceso en el que SD7A y CTI mostraron los valores de K_d más elevados en ambos herbicidas. Aunque la adsorción de los herbicidas estuvo influenciada por las variaciones de COT y pH edáfico de cada sistema de cultivo, mientras que COT fue el factor principal que determinó la adsorción de Bentazona, pH lo fue de MCPA.

Al comparar los valores de vida media ($t_{1/2}$) obtenidos en laboratorio pudo observarse que Bentazona presentó una vida media muy superior, en todos los tratamientos y en los dos años de estudio, a la observada en MCPA. En Bentazona los valores de $t_{1/2}$ en condiciones aeróbicas fueron muy inferiores a los obtenidos en condiciones anaeróbicas. Sin embargo, estas diferencias no fueron tan elevadas en el caso de MCPA. No obstante, en MCPA, los sistemas con inundación (SDI y CTI) presentaron valores superiores al resto de tratamientos cuando el experimento se realizó en condiciones aeróbicas, diferencias que se vieron reducidas cuando el estudio se llevo a cabo en anaerobiosis, debido a la mejor adaptación de los microorganismos degradadores de MCPA de estos suelos a estas últimas condiciones. En todo caso, en condiciones aeróbicas, el suelo SD7A presentó los menores valores de $t_{1/2}$ en ambos herbicidas, motivado por el mayor contenido en materia orgánica de este suelo. En condiciones de anaerobiosis el herbicida MCPA mostró una tendencia similar, es decir, bajos valores de $t_{1/2}$ en SD7A con respecto a CTI. Sin embargo, en el caso de Bentazona esta tendencia no se cumplió, observándose valores de $t_{1/2}$ en SD7A mayores que en el resto, debido a una menor adaptación de los microorganismos a degradar Bentazona en ausencia de oxígeno tras permanecer este suelo, al menos, siete años sin ser inundado.

En estudios de laboratorios con columnas de suelos alteradas, las cantidades de Bentazona y MCPA lixiviadas en todos los tratamientos fueron muy elevadas, mostrando la elevada solubilidad de ambos herbicidas, y la escasa capacidad de adsorción de estos suelos. En columnas inalteradas ambos compuestos mostraron una lixiviación muy inferior a la observada en las alteradas, debido a la influencia que la estructura ejerce tanto sobre los procesos de adsorción de los herbicidas, como sobre la movilidad de los mismos. Los resultados indicaron, no obstante, que a medio-largo plazo, la implantación del sistema de producción de arroz aeróbico con siembra directa minimizó la cantidad lixiviada de ambos herbicidas. En campo, donde también se observó una elevada movilidad de Bentazona y MCPA, el sistema de riego utilizado desempeñó un papel fundamental en la determinación del movimiento vertical de ambas sustancias, apreciándose que la mayor cantidad de agua aportada con el riego por inundación se tradujo en un mayor desplazamiento en profundidad de los dos herbicidas. También en campo, el cultivo de arroz aeróbico con siembra directa ralentizó el movimiento en profundidad de Bentazona y MCPA, permaneciendo ambos más tiempo en zonas superficiales, especialmente en estos manejos con mayor antigüedad (SD7A).

El sistema de producción de arroz afectó de forma diferente a las emisiones de gases de efecto invernadero, en función del tipo de gas considerado. Las emisiones más bajas de CO₂, N₂O y CH₄ se encuentran en los cultivos de arroz con siembra directa y riego por aspersión (SDA) en los que, incluso, se produce fijación de CH₄ por el suelo. Las emisiones más elevadas de los tres gases se obtuvieron en cultivos con laboreo, aunque mientras que los mayores flujos de N₂O y CH₄ se encuentran en estos manejos con inundación (CTI), los correspondientes de CO₂ se registran en los de aspersión (CTA). No obstante, a medio-largo plazo, en los sistemas con siembra directa y aspersión (SD7A) las emisiones de N₂O y CO₂ son mayores que las obtenidas en estos manejos con menor antigüedad (SDA), aunque siempre inferiores a las observadas con laboreo convencional inundado (CTI) y de aspersión (CTA). Con respecto al cultivo tradicional con inundación, el sistema de siembra directa y riego por aspersión reduce, de media, un 60% el potencial de calentamiento global expresado en kg de CO₂ eq ha⁻¹ (GWP), y un 45% el mismo índice expresado en kg de CO₂ eq kg grano⁻¹ (GWP_R), indicando el mínimo impacto por unidad de rendimiento que ocasiona esta forma alternativa de producir arroz.

A modo de conclusión, a medio-largo plazo, el sistema de producción de arroz aeróbico aplicando siembra directa se reveló como una alternativa eficaz para mejorar la calidad del suelo, reduciendo al mismo tiempo los riesgos de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por Bentazona y MCPA en este cultivo. Además, este manejo resultó ser una estrategia muy útil para reducir las emisiones de CO₂, N₂O y CH₄, y producir arroz con el mínimo impacto sobre el calentamiento global, por unidad de rendimiento.



1. INTRODUCCIÓN

**U
EX**

1. INTRODUCCIÓN

El arroz (*Oryza sativa* L.) es el alimento básico para más del 60% de la población mundial (Patel et al., 2010), siendo el cultivo más importante del mundo si se considera la extensión de la superficie en que se cultiva y la cantidad de personas que dependen de su cosecha. La superficie mundial del arroz alcanza aproximadamente 180 millones de hectáreas, de las que un 90% se sitúa en Asia, con una producción de arroz cáscara de unos 750 millones de toneladas (equivalente a 450 millones de arroz blanco), superando en producción al trigo (650 millones de toneladas) y ligeramente por debajo del maíz (800 millones de toneladas). Además de su importancia como alimento, el arroz proporciona empleo al mayor sector de la población rural de la mayor parte de Asia, pues es el cereal típico del Asia meridional y oriental, aunque también es ampliamente cultivado en África y en América, y no sólo ampliamente sino intensivamente en algunos puntos de Europa meridional, sobre todo en las regiones mediterráneas. En la Unión Europea se dedican al arroz aproximadamente 475 000 hectáreas con una producción de 3.2 millones de toneladas de arroz cáscara (1.8 millones de arroz blanco). Italia es el primer productor, con un 52% de la superficie total, seguido de España con un 20% de la misma. En cuanto a la producción de arroz cáscara los porcentajes son del 50 y 30% sobre la producción total, para Italia y España respectivamente, debido al mayor rendimiento agronómico del arroz en España (MAGRAMA, 2015). En Extremadura se cultiva aproximadamente 30 000 ha, siendo la segunda región, por detrás de Andalucía, con mayor superficie implantada de arroz en España (Tabla 1.1). Este cultivo, solamente en Extremadura, genera una mano de obra entre fija y discontinua de aproximadamente 321 000 peonadas y una facturación bruta anual próxima a 100 millones de euros, sin contabilizar la facturación de diversas empresas como fitosanitarios y servicios.

A pesar del gran interés económico y social que presenta el arroz en el contexto regional, nacional y mundial, este cereal se cultiva mayoritariamente de forma tradicional por inundación y con labores culturales convencionales, lo que supone un elevado consumo de agua (Patel et al., 2010), degradación de suelos, contaminación de aguas por plaguicidas (Ochoa et al., 2012), grandes emisiones de metano (Zhang et al., 2010) y elevado coste energético global.

Tabla 1.1. Producción de arroz en España. Media decenio 2002/03-2011/12.

Media decenio 2002/03-2011/12			
	Superficie (ha)	Producción (t)	Rendimiento (t ha⁻¹)
Andalucía	34 662	295 320	8.4
Aragón	12 525	67 700	5.3
Cataluña	21 934	128 840	6.0
Extremadura	27 518	201 650	7.3
Valencia	15 126	118 980	7.9
Otra comunidades	2 629	15 250	5.8
Total nacional	113 853	827 740	7.3

(Fuente: MAGRAMA, 2015)

Para producir un kilogramo de arroz se necesita entre 3 000 y 5 000 L de agua (IRRI, 2001), situándose el consumo medio de agua para una hectárea de arroz en 24 000 m³ ha⁻¹ año⁻¹. La demanda de agua para el cultivo de arroz es aproximadamente cuatro veces mayor que para otros cereales. Esto es debido a las improductivas elevadas pérdidas de agua (>80% del agua aplicada) por evaporación y percolación (Tao et al., 2006). El uso intensivo de agua en el cultivo de arroz y el incremento en los costes de labor impulsan la búsqueda de métodos alternativos. Varias tecnologías han sido desarrolladas para reducir las pérdidas de agua e incrementar la productividad del agua en el cultivo de arroz. Algunas de ellas son: la práctica del suelo saturado (Borell et al., 1997), alternancia entre periodos secos y húmedos (Li et al., 2001; Tabbal et al., 2002; Belder et al., 2004; Cabangon et al., 2004; Bouman et al., 2006), sistemas de cobertura del suelo (Lin et al., 2002; Tao et al., 2006) y sistemas de arroz intensificado (Stoop et al., 2002). Sin embargo, en muchos de los sistemas, los campos permanecen todavía inundados durante un gran periodo de tiempo, por lo que las pérdidas de agua siguen siendo elevadas.

El Instituto Internacional de Investigaciones sobre el Arroz (IRRI), desarrolló la “tecnología de arroz aeróbico” para hacer frente al elevado consumo de agua de las técnicas convencionales. En los sistemas de arroz aeróbico, el cultivo se implanta en una zona no inundada (Rajakumar et al., 2009) como un cultivo de secano con aportes adecuados y complementarios de riego cuando las precipitaciones son insuficientes (Bouman, 2001). Esta nueva técnica puede ser una estrategia alternativa muy importante en nuestra región por su clima semiárido. Sin embargo, el desarrollo de estos sistemas está en su fase inicial y se necesita una mayor investigación de los mismos para implantarlos con

seguridad y de forma correcta (Peng et al., 2006; Namara et al., 2007). En comparación con el arroz inundado, el aeróbico además de reducir el consumo de agua durante la preparación de la tierra y la limitación de la infiltración, percolación y la evaporación (Nie et al., 2012), conlleva alrededor de un 51% menos de gasto de agua total y, en consecuencia, una productividad de agua de 32-88% mayor, expresado en gramos de grano por kilogramo de agua (Bouman et al., 2005), aunque la producción de arroz se puede ver reducida entre 20 y 30% (Bouman et al., 2006). De la misma forma, el uso de mano de obra también es menor en el arroz aeróbico, al no requerir labores para la preparación del terreno (Wang et al., 2002).

La versatilidad del sistema de riego, permite rotar los cultivos más fácilmente que en el riego por inundación. Sin embargo, un inconveniente de este tipo de manejo es la mayor proliferación de malas hierbas (Singh et al., 2008; Chauhan, 2013), las cuales pueden competir por el espacio, luz y nutrientes, especialmente durante las etapas de plántula y de ahijamiento del arroz. Este tipo de flora espontánea no sólo disminuye la cantidad y la calidad del grano cosechado, sino que también incrementan sus costes de producción, recolección, secado y procesamiento industrial. Además, hospedan y son focos de infección de numerosas plagas y enfermedades. Chauhan y Johnson (2011) concluyeron que las pérdidas de producción pueden superar el 20% si las malas hierbas en el arroz aeróbico no son controladas en las cuatro semanas desde el inicio del cultivo. El control de malas hierbas en arroz bajo riego por inundación se basa en la existencia de una capa de agua que impide el crecimiento de flora espontánea no acuática, pero permite el crecimiento de malas hierbas acuáticas o semiacuáticas. Es por ello, que el sistema de arroz aeróbico puede llevar consigo un mayor uso de herbicidas (Stevens et al., 2009). Por otra parte, cuando se cultiva arroz por inundación, en general, no se produce rotación con otros cultivos, por lo que el control de malezas se hace más difícil y costoso (Cavero et al., 2011). Algunos autores concluyen que el momento de realizar la siembra de arroz es importante para el control de las malas hierbas cuando se aplica la siembra directa (Mubeen et al., 2014).

La labranza del suelo conduce a crear condiciones favorables para el crecimiento de las plantas y suprimir malas hierbas y enfermedades. Sin embargo, el laboreo convencional es una causa severa de erosión del suelo y de pérdidas significativas de agroquímicos (Larsbo et al., 2009). Diferentes técnicas de agricultura de conservación (AC) han sido

introducidas desde 1930 con el objetivo de paliar los problemas ambientales y, al mismo tiempo, reducir los elevados costes de combustibles asociados al laboreo tradicional que requiere una mayor demanda de energía (Larsbo et al., 2009). Entre estas técnicas destaca la siembra directa (SD), también denominada como laboreo cero o no laboreo (NL), práctica en la que el suelo no se altera mecánicamente, realizándose la siembra con máquinas especiales que depositan la semilla directamente bajo el rastrojo del año anterior. En esta técnica los restos de cosecha no se incorporan al suelo mediante el laboreo, si no que se depositan sobre la superficie del mismo. Las principales consecuencias del no laboreo son, en primer lugar, una perturbación insignificante del suelo y, en segundo lugar, una acumulación de residuos vegetales, fuente de materia orgánica y nutrientes. La siembra directa de arroz ha recibido mucha atención por su baja demanda en insumos. Esta práctica influye, sustancialmente, en las necesidades de agua del cultivo, incorporación de materia orgánica al suelo (Farooq et al., 2011) e incremento de los nutrientes, nitrógeno, fósforo y potasio (Heenan et al., 2004; López-Fando y Pardo, 2009; Oicha et al., 2010). Además, se ha observado que la siembra directa aumenta la actividad de los microorganismos del suelo (Perez-Brandán et al., 2012; Pandey et al., 2014). Sin embargo, los sistemas de no laboreo pueden también incrementar los valores de densidad aparente del suelo y de resistencia a la penetración, debido a una mayor compactación (Álvarez y Steinbach, 2009).

La siembra directa está desplazando en muchos casos los sistemas de cultivo tradicional, pues reducen la erosión del suelo y minimizan los costes energéticos. En las técnicas de agricultura de conservación del suelo influyen la relación entre el tipo de suelo y el uso del mismo, así como las diferentes regiones climáticas del mundo (Kerstéz, 2002). Diferentes técnicas de agricultura de conservación se aplican desde hace décadas en África, América del Sur, Australia, Estados Unidos y, en menor medida, en Europa. Sin embargo, estas prácticas no siempre tienen en cuenta los efectos que originan sobre otros compuestos utilizados en agricultura como son los plaguicidas.

La degradación del suelo junto con la contaminación de las aguas constituyen los principales problemas medioambientales derivados de una intensificación de la agricultura, afectando, directa o indirectamente, a la totalidad de los sistemas vitales terrestres (Plá Sentis, 2002). Además, la mayor parte de la superficie de cultivo de arroz en Extremadura y España está situada en zonas de gran interés ecológico o muy próximas a ellas (Ramos et al., 2000). Por ello, la conservación del medio ambiente requiere desarrollar sistemas

productivos que impidan el constante deterioro, garanticen el mantenimiento de la fertilidad del suelo y un óptimo aprovechamiento del agua. Además, la mejora del manejo agronómico del suelo y el agua reducen los costes de producción y potencia la sostenibilidad de los sistemas agrícolas.

Los residuos de plaguicidas que se encuentran en aguas superficiales y subterráneas aumentan continuamente como resultado del creciente y continuado empleo de estas sustancias en agricultura. En España, diversos estudios de monitorización han puesto de manifiesto la contaminación por plaguicidas de aguas superficiales y subterráneas (Carabias-Martínez et al., 2003; Sánchez-Martín et al., 2004; Hildebrandt et al., 2007; Puertólas et al., 2010). Cuando estas aguas son utilizadas para consumo humano, la presencia de plaguicidas en ellas provoca una considerable alarma social y tiene una repercusión económica desfavorable en los procesos de potabilización, debido a que según el Real Decreto 140/2003, basado en la Directiva CE sobre agua potable 80/778/CCE y la nueva directiva 98/83/CE, ningún plaguicida debe sobrepasar los $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ y la suma total de plaguicidas no debe superar los $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Existen varios grupos nacionales que investigan sobre diversos aspectos (analíticos, agronómicos, medioambientales,...) relacionados con los plaguicidas (Santos et al., 2000; Rodríguez-Cruz et al., 2006b; Garrido-Herrera et al., 2009; Fernández-Bayo et al., 2009; Tokman et al., 2009; Cañero et al., 2012; Cabrera et al., 2014; López-Piñeiro et al., 2014), y en casi todos los casos han puesto de manifiesto cómo la presencia de plaguicidas en aguas y suelos puede, si no se toman las medidas oportunas, llegar a constituir un gran problema de contaminación, tanto en suelos como acuíferos (Arias-Estévez et al., 2008). En el caso del cultivo del arroz, el problema de contaminación por plaguicidas es de especial importancia, ya que se han detectado residuos de pesticidas por encima de los niveles permitidos por la Unión Europea en aguas superficiales y subterráneas en zonas arroceras en diversos puntos de Europa (Miao et al., 2003) incluida España (Gómez de Barreda, 1999; Köch et al., 2010; Ochoa et al., 2012). Un estudio de monitorización de pesticidas llevado a cabo por Köch et al. (2010), en el delta del Río Ebro durante una campaña de cultivo de arroz, indicó que, de los plaguicidas estudiados, MCPA y Bentazona eran de los que se detectaron con concentraciones más elevadas. Según el Reglamento específico de producción integrada de arroz, en la protección contra plagas y enfermedades se recomienda, siempre que sea posible, los métodos biológicos, biotécnicos, culturales, físicos y genéticos frente a los

químicos. Sin embargo, en la actualidad son numerosas las materias activas utilizadas, incluidas en la Estrategia de Control Integrado (Aguilar, 2001). Los plaguicidas son aplicados o bien directamente en el agua o en suelos que, posteriormente, serán inundados, por lo que la contaminación de aguas superficiales por plaguicidas puede representar un grave problema (Ramos et al., 2000). Estas aguas contaminadas suponen una fuente directa de emisión del plaguicida a las aguas adyacentes (Doran et al., 2008).

El transporte de plaguicidas hacia aguas superficiales y subterráneas y la consiguiente reducción de su eficacia viene determinada, en gran parte, por los procesos de retención. Tanto la persistencia como la movilidad están, a su vez, condicionadas por los procesos de adsorción y degradación, así como el flujo del agua a través del suelo. Por ello, el empleo de la siembra directa, que incrementa y concentra en el primer horizonte la materia orgánica del suelo y, en consecuencia, la retención de los plaguicidas en el mismo, junto con el riego por aspersión, que ha demostrado que reduce la movilidad de herbicidas (Watanabe et al., 2007), pueden suponer una estrategia eficaz para minimizar la contaminación por los plaguicidas de aguas superficiales y subterráneas.

Por otro lado, la producción mundial de arroz es una de las fuentes antropogénicas más importantes de emisión de CH_4 y N_2O (Zhang et al., 2010). La producción de metano en el suelo se produce exclusivamente en condiciones anaeróbicas y depende de varios parámetros del suelo como el contenido de carbono, temperatura o densidad aparente (Mitra et al., 2002). El aumento de la concentración en la atmósfera de metano durante las últimas décadas ha despertado una preocupación creciente a nivel mundial. En este sentido, los arrozales cultivados de forma tradicional con inundación emiten entre 10-20% del total de las emisiones de este gas por acciones antrópicas (Ahmad et al., 2009). Varias estrategias han sido propuestas en trabajos anteriores para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) en arrozales, como la mejora de la gestión de la tierra mediante siembra directa o no laboreo (Pathak y Wassmann, 2007) y el arroz aeróbico (Nie et al., 2012). Dado que, en el arroz aeróbico los suelos no alcanzan la saturación, no se reproducen las condiciones anaerobias de suelos inundados, por lo que cabe esperar una reducción de las emisiones de GHG. En este sentido, algunos estudios señalan que la producción aeróbica de arroz puede reducir las emisiones de CH_4 en relación con las obtenidas en el arroz inundado (Nie et al., 2012).

Los cambios en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo (Soane et al., 2012), provocados por la SD, afectan a la producción de gases de efecto invernadero y a la movilidad a través del suelo y su posterior emisión a la atmósfera (Beare et al., 2009), de manera que, el no laboreo, contribuye a la reducción de emisión de GHG (Ahmad et al., 2009). La investigación sugiere que la siembra directa es eficaz en el secuestro de carbono en condiciones tropicales y templadas. Además, se ha descrito que aunque las emisiones de N₂O bajo no laboreo a largo plazo se ven reducidas, existe una variabilidad significativa en la información sobre el flujo de estas emisiones, por lo que se hace necesario estudios específicos en cada lugar para determinar el papel exacto que tiene el no laboreo sobre las emisiones de N₂O (Mangalassery et al., 2015). Por todo ello, la implantación de nuevos sistemas de producción de arroz aeróbico (siembra directa y riego por aspersión) pueden representar una estrategia eficaz en lucha contra el calentamiento global, además, de significar un incremento en el uso eficiente del agua, con un consumo hídrico inferior con respecto a los sistemas tradicionales de inundación. En este sentido, resulta especialmente interesante el estudio de la influencia de técnicas de cultivo cada vez más extendidas (siembra directa y cultivo aeróbico) sobre las emisiones de gases de efecto invernadero en el cultivo de arroz en condiciones mediterráneas.

A pesar de lo expuesto, los estudios relacionados con la implantación de nuevas técnicas en el cultivo del arroz están dirigidos, frecuentemente, a aspectos nutricionales, físicos o de contaminación por metales pesados. Por ello, se encuentra ampliamente justificada la necesidad de realizar este trabajo que generará los conocimientos científicos necesarios para evaluar la viabilidad de la producción de arroz mediante métodos de cultivos sostenibles (siembra directa y riego por aspersión), evaluando qué efecto tienen estas prácticas en los procesos que afectan al comportamiento de los herbicidas Bentazona y MCPA en el suelo y a las emisiones de gases de efecto invernadero N₂O, CH₄ y CO₂, en un ensayo ubicado en la Finca Casas de Hitos, situada en la localidad de Navalvillar de Pela (Badajoz), zona de gran interés para el cultivo del arroz y conocida como las Vegas Altas del río Guadiana en Extremadura.



2. OBJETIVOS

UN

EX

2. OBJETIVOS

El objetivo global que se pretende es establecer las bases de conocimiento necesarias para evaluar el efecto que diferentes sistemas productivos (aeróbicos-anaeróbicos y siembra directa-laboreo) aplicados al cultivo del arroz, ejercen sobre la dinámica de herbicidas frecuentemente utilizados en este cultivo, así como sobre las emisiones de gases de efecto invernadero.

Este objetivo global se pretende alcanzar por integración de los siguientes objetivos concretos:

1. Estudiar, en condiciones de laboratorio, los efectos que la utilización de diferentes sistemas de producción de arroz (laboreo convencional y siembra directa) y riego (inundación y aspersion) ejercen sobre los procesos de adsorción-desorción, disipación y lixiviación de los herbicidas MCPA y Bentazona.
2. En condiciones reales de campo, determinar el efecto que la implantación de diferentes sistemas de producción de arroz ejercen en la persistencia y movilidad de los herbicidas MCPA y Bentazona, relacionándolos con los conocimientos adquiridos en los ensayos en condiciones controladas de laboratorio.
3. Evaluar, en condiciones de campo, el efecto que la utilización de diferentes sistemas de producción de arroz ejercen sobre las emisiones y flujo de gases: N_2O , CH_4 y CO_2 .



3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. EL ARROZ

3.1.1. ORIGEN Y EXPANSIÓN

El origen del arroz podría situarse al menos 130 millones de años atrás y se podría haber extendido como una hierba silvestre en Gondwana el super continente que con el tiempo se dividió y dio lugar a Asia, África, América, Australia y la Antártida (Khush, 1997). La domesticación de esta planta dio lugar a dos cultivares, el arroz común, *Oryza sativa*, originario de Asia, y el arroz africano, *Oryza glaberrima*. La domesticación de los arroz silvestres probablemente comenzó hace alrededor de 9 000 años, en diferentes regiones del este de India, norte sudeste de Asia y el oeste de China. La domesticación en Asia podría haber ocurrido de forma independiente y al mismo tiempo en varios sitios, desde las llanuras de la cordillera del Himalaya en India a través de Myanmar, el norte de Tailandia, Laos y Vietnam, al suroeste o sur de China, dando lugar al cultivar *Oryza Sativa*. La primera y más convincente evidencia arqueológica de la domesticación del arroz en el sudeste asiático data del 4 000 a.C., en Tailandia, donde se encontraron fragmentos de cerámica con las huellas del grano y cáscaras de *Oryza Sativa*. El cultivar africano, *O. glaberrima*, se originó en el delta del río Níger probablemente alrededor del 1 500 a.C. (Khush, 1997). Más tarde, el arroz fue introducido en Grecia y países vecinos del Mediterráneo por Alejandro Magno de la expedición a India en el año 324 a.C. El arroz también viajó desde India a Madagascar, el este de África y luego a los países de África Occidental. Desde el sudeste asiático continental el arroz se introdujo en Malasia, Filipinas e Indonesia y de Filipinas a Taiwán. Posteriormente, los portugueses introdujeron el arroz en Brasil y los españoles en otros países de América del sur (Khush, 1997).

3.1.2. TAXONOMÍA

El arroz (*Oryza sativa* L.) es una planta monocotiledónea perteneciente a la familia de las gramíneas (Poáceas), cuya clasificación taxonómica es:

Reino: *Plantae*.

Subreino: *Tracheobionta*.

División: *Magnoliophyta*.

Clase: *Liliopsida*.

Subclase: *Commelinidae*.

Orden: *Poales*.

Familia: *Poaceae*.

Subfamilia: *Bambusoideae*.

Tribu: *Oryzaceae*.

Género: *Oryza*.

Especie: *Oryza sativa* L.

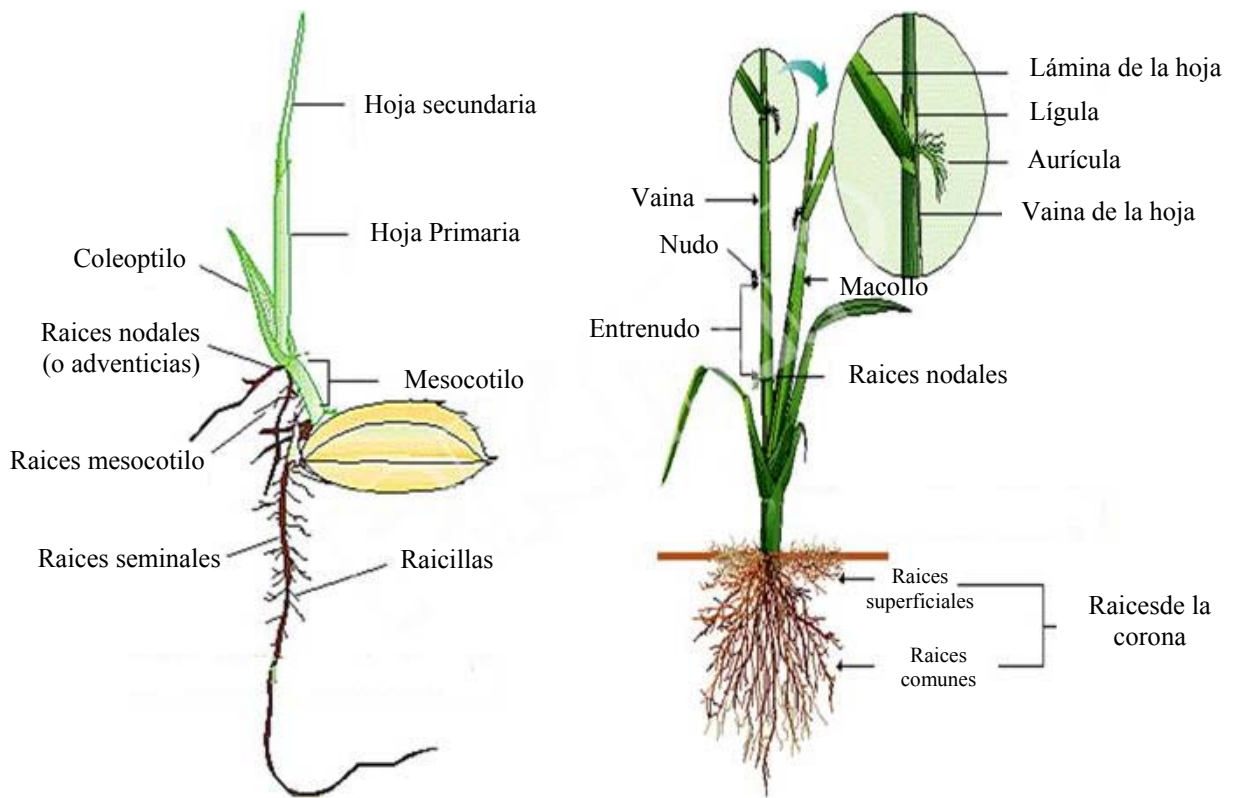
Los científicos piensan que podrían existir unas 140 000 variedades y líneas de arroz, pertenecientes todas ellas al género *Oryza*, adaptadas a multitud de condiciones climáticas y de suelo, pudiendo encontrarse desde variedades que se cultivan a más de 2 600 m de altura, en el Himalaya, hasta variedades que se producen bajo dos metros de agua, en el delta del Mekong (FAO, 2005).

3.1.3. MORFOLOGÍA

La morfología del arroz (Figura 3.1.3.1) es, en líneas generales, muy similar a la de otros cereales. Las partes de la planta de arroz se pueden dividir en: raíces, tallo, hojas, órganos reproductivos y grano.

-Raíces: las raíces son delgadas, fibrosas y fasciculadas. Se pueden distinguir dos tipos de raíces: seminales y adventicias secundarias. Las raíces seminales son aquellas que surgen de la semilla cuando germina, viven sólo por un corto periodo de tiempo después de la germinación. Las raíces adventicias secundarias, que tienen una libre ramificación, emergen de los nudos subterráneos del tallo joven y reemplazan a las raíces seminales (Morris, 1980).

-Tallo: el tallo se forma de nudos y entrenudos alternados. El entrenudo lleva una hoja y una yema, es hueco y finamente acanalado, con una superficie exterior sin pelo. El entrenudo varía de longitud, generalmente creciente de los inferiores a los superiores.



(Fuente: Rice Knowledge Management Portal, 2015)

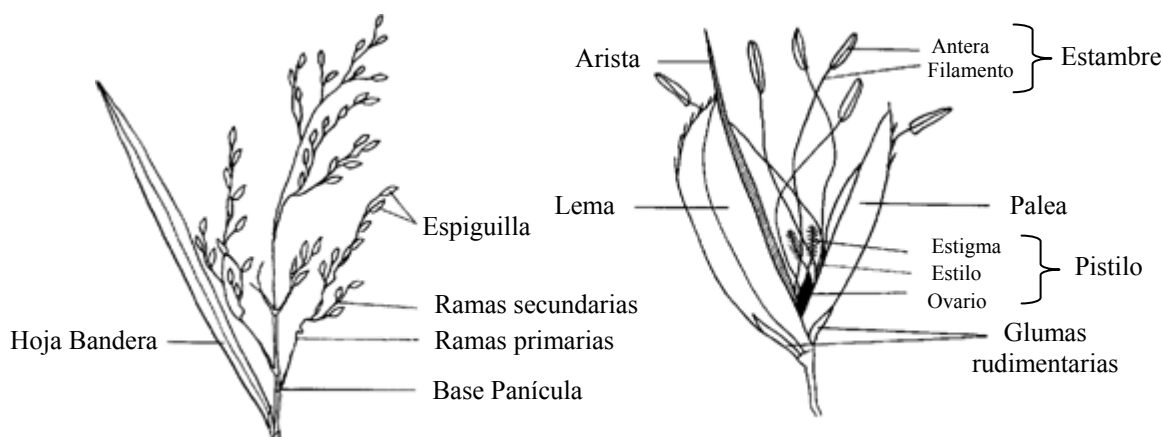
Figura 3.1.3.1. Morfología de la planta de arroz.

-Hojas: las hojas se sitúan alternas a lo largo del tallo, se distingue la vaina, el limbo, lígula y aurícula. La hoja superior por debajo de la panícula, la hoja bandera, proporciona la fuente más importante de energía fotosintética durante la reproducción (Morris, 1980).

-Órganos reproductivos (Figura 3.1.3.2):

***Panícula:** contiene los órganos reproductores de la planta de arroz. La panícula se divide en ramas primarias, secundarias y algunas veces terciarias, que contienen las espiguillas. La panícula se mantiene erecta durante la floración, pero cae cuando las espiguillas se llenan, maduran y se desarrolla el grano.

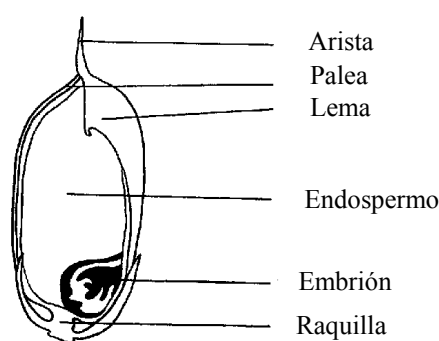
***Espiguilla:** cada espiguilla individual contiene un conjunto de partes florales, flanqueada por el lema y la palea. La flor se compone de seis estambres y un pistilo. (Morris, 1980).



(Fuente: Morris, 1980)

Figura 3.1.3.2. Morfología de los órganos reproductivos del arroz. Panícula a la izquierda y espiguilla a la derecha.

-Grano: es la semilla de la planta de arroz, un óvulo fecundado y maduro que contiene un embrión vivo capaz de germinar para producir una nueva planta (Figura 3.1.3.3). Está compuesto por el ovario maduro, lema y palea, raquilla, y arista (no siempre presente). Lema y palea, así como sus estructuras asociadas, constituyen el casco o cáscara. El embrión se encuentra en el lado ventral de la espiguilla junto a la lema y contiene la raíz embrionaria. El resto del grano está formado, en gran parte, por el endospermo (la porción comestible), que contiene almidón, proteínas, azúcar, grasas, fibra cruda, y la materia inorgánica (Morris, 1980).



(Fuente: Morris, 1980)

Figura 3.1.3.3. Morfología del grano de arroz.

3.1.4. TIPOS DE ARROZ

El arroz asiático cultivado ha evolucionado en tres subespecies ecogeográficas: indica, japónica y javánica (FAO, 2004):

- **Índica:** originaria de India, es la más antigua, presenta un grano largo y cristalino. De esta subespecie derivan Alena, Basmati, Clavel, Doñana, Gladio, Puntal y Thaibonnet, entre otras variedades de grano largo, preferidas en el norte de Europa por su mayor contacto con países productores de este tipo de arroz (Blanco, 2014).

- **Japónica:** originaria de China, más adecuada a zonas templadas y caracterizada por un grano corto, redondo y perlado. De esta subespecie derivan muchas de las variedades cultivadas durante siglos en España. Destacan entre ellas: Bahía, Bomba, Delta, Fonsa, Ganao, Guadiamar, Guara, Lido, Loto, Puebla, Puntal, Senia, Susan, Thainato y Ullal (Blanco, 2014).

- **Javánica:** con grano largo y ancho, cultivada en el área de Indonesia, pero casi desconocida en España (Blanco, 2014).

3.1.5. REQUERIMIENTOS EDAFOCLIMÁTICOS

El arroz es un cultivo que presenta una gran adaptabilidad a diferentes condiciones ambientales, lo que lo sitúa como el de mayor difusión en el mundo (Quintero, 2009), tolerando condiciones desérticas, calor, humedad, inundaciones, aridez y frío, y se da en suelos salinos, alcalinos y ácidos (FAO, 2004). Es por ello, que existe una enorme variedad de cultivares adaptados a distintas condiciones de suelo y clima. En inundación puede desarrollarse con láminas de poca altura y con hasta 500 cm de lámina de agua. Se cultiva a 3 000 m de altitud en Nepal y a nivel del mar, a latitudes entre los 53° N en China y 35° S en Australia (Quintero, 2009). En climas como el mediterráneo el arroz se cultiva con temperaturas que pueden alcanzar los 40 °C por el día en algunas zonas, aunque el óptimo de crecimiento se sitúa entre los 30 y 35 °C. Estudios realizados en el Valle del río Yangtzé en China con diferentes cultivares de arroz, encontraron que el óptimo de temperatura media diaria para el desarrollo vegetativo del cultivo se situaba entre los 26 y 28 °C, y entre los 22 y 27 °C para el estado de desarrollo de llenado del grano (Deng et al., 2015).

Por otro lado, se ha observado, que las temperaturas nocturnas elevadas (>27 °C) son más perjudiciales para la producción de grano que las temperaturas diurnas elevadas (Coast et al., 2015).

3.1.6. CULTIVO TRADICIONAL DE ARROZ EN ESPAÑA

3.1.6.1. PREPARACIÓN DEL TERRENO

El terreno debe nivelarse muy bien, con pendientes que no deben sobrepasar el uno por mil, e incluso es preferible nivelar a cero. En el sistema tradicional del cultivo del arroz, al final del invierno se realiza la labor de alzar con grada de disco o con cultivador, con el fin de dejar el terreno lo suficientemente disgregado. Posteriormente se realiza la labor de fanguero con el terreno inundado, con ayuda de un tractor provisto de ruedas de jaula, sin dar solape entre las pasadas. El objetivo del fanguero es compactar el suelo y así evitar las pérdidas de agua por percolación (Blanco, 2014).

3.1.6.2. SIEMBRA

La siembra puede realizarse a voleo, a mano, con máquina o por avión. La siembra debe hacerse con el terreno inundado y aproximadamente 5 cm de altura, cuando el agua se encuentra clara y se hayan depositado los lodos en el fondo. La cantidad de semilla empleada debe dar lugar a un cierto número de tallos por unidad de superficie, después del ahijamiento, que sea el óptimo productivo para cada variedad, y que produzcan espigas que maduren lo más uniformemente posible. La dosis media de siembra sería de 140-180 kg de semilla por ha.

3.1.6.3. FERTILIZACIÓN

La principal aportación de fertilizantes tiene lugar con las labores preparatorias del terreno, incorporándose con ellas el abonado de fondo. Esta fertilización en fondo puede ser complementada por una o dos aplicaciones más en cobertera durante el ahijado y el inicio de panícula. La aportación de nitrógeno está, por lo general, alrededor de los de 150 kg de N por hectárea y las dosis medias de fósforo y potasio se sitúan en 50 y 100 kg por hectárea, respectivamente (Martínez, 2010).

3.1.6.4. RIEGO

En el cultivo tradicional, como ya se ha comentado, se realiza la inundación del terreno antes de sembrar y se mantiene inundado hasta que el arroz tiene aproximadamente 15-20 cm, momento en el que se realiza un vaciado, que es aprovechado para la aplicación de herbicidas para el control de malas hierbas. Posteriormente vuelve a ser inundado, manteniendo el nivel de agua hasta poco antes de la cosecha. En algunos casos, se puede realizar un vaciado adicional a mitad del ciclo del cultivo. Este sistema tiene como principal inconveniente el elevado consumo de agua, en torno a $24\,000\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}\text{ año}^{-1}$, de manera que para producir un kilogramo de arroz se necesitan entre 3 000 y 5 000 L de agua (IRRI, 2001). Esta baja productividad del agua de riego no se debe a unas necesidades hídricas elevadas del cultivo, sino al propio sistema de cultivo del arroz inundado (Blanco, 2014). Mediante el sistema tradicional de cultivo del arroz la parcela está sometida a altas pérdidas de agua debidas a percolación profunda de la parcela inundada y evaporación directa de la lámina libre de agua a la atmósfera (Tao et al., 2006).

3.1.6.5. MALAS HIERBAS

Uno de los principales problemas del cultivo de arroz en España es el control de las malas hierbas. Entre las principales malas hierbas que invaden a este cultivo se encuentran especies pertenecientes al género *Echinochloa* (*E. crus-galli*, *E. hispidula*, *E. oryzoides*), al género *Scirpus* (*S. maritimus*, *S. mucronatus*), *Heteranthera* spp., *Leptochloa* sp. y el arroz salvaje (*Oryza sativa*) (Martínez, 2010). Las principales materias activas utilizadas para la lucha contra *Echinochloa* spp. son: Propanil, Azimsulfuron y Cyhalofop-butil. En el caso de *Scirpus* spp., las materias activas utilizadas son: Bensulfuron o Bentazona. Para *Heteranthera* spp. y *Leptochloa* sp. el herbicida utilizado suele ser Oxidiazón. En cuanto al arroz salvaje, la problemática es especial, por pertenecer al mismo género que el arroz cultivado, dificultando su control por no haber herbicidas específicos que no causen daños al cultivo, para su control se suelen utilizar Cicloxidim o Cletodim (Martínez, 2010). Un problema reciente en el control de malas hierbas es la resistencia de determinadas malas hierbas como *Echinochloa* spp. a los herbicidas comúnmente utilizados para su control, debido al empleo reiterado de los mismos (Osuna et al., 2011).

3.2. PROBLEMÁTICA DEL CULTIVO DE ARROZ TRADICIONAL Y POSIBLES ALTERNATIVAS

Tradicionalmente el cultivo del arroz se ha venido realizando mediante técnicas convencionales de laboreo, con fanguero y alzado del suelo, y con riego por inundación continua de los campos. El laboreo excesivo puede originar una degradación de la estructura del suelo, mayor erosión debido a la producción de tierra fina, compactación del mismo y la creación de suelas de labor, así como la reducción del contenido en materia orgánica (Blanco-Moure et al., 2011; Panettieri, 2013), lo que unido a la inundación continua de los campos, que provoca un incremento de la acidez (Zhang et al., 2015), ha llevado a un deterioro en la calidad de los suelos. Además, el sistema tradicional tiene como desventaja la no rotación con otros cultivos, con lo que el control de las malas hierbas se hace más difícil y costoso. Otro dato que no puede ser ignorado, es que los arrozales cultivados de forma tradicional con inundación emiten entre 10-20% del total de las emisiones de CH₄ por acciones antrópicas (Ahmad et al., 2009). Además, las labores tradicionales agrícolas consumen gran cantidad de combustible, por lo que si estas son reducidas, también disminuirían las emisiones de gases de efecto invernadero (Rathore et al., 2014). Por otro lado, el elevado consumo de agua por parte de este cultivo y la escasez de agua a nivel mundial han impulsado la búsqueda de métodos alternativos de cultivo (Borell et al., 1997; Li et al., 2001; Tabbal et al., 2002; Bouman et al., 2006). Es por ello que el uso de nuevas tecnologías, como la agricultura de conservación, basadas en el no laboreo del suelo o siembra directa, y el arroz aeróbico (por aspersión) pueden ser una alternativa para superar estos problemas.

3.2.1. SIEMBRA DIRECTA

La siembra directa (SD) es una técnica de cultivo que se caracteriza por el no laboreo del terreno, de manera que la siembra se realiza directamente sobre el rastrojo del año anterior. En este sistema los restos de cosecha se depositan sobre la superficie del terreno, esto provoca un aumento de la materia orgánica, nitrógeno, fósforo y potasio (Heenan et al., 2004; Oicha et al., 2010), menores fluctuaciones de la temperatura del suelo, mayor capacidad de retención hídrica, menor degradación del suelo (Alletto et al., 2010; Thierfelder et al., 2014), y un aumento de la actividad de los microorganismos del suelo (Perez-Brandán et al., 2012; Pandey et al., 2014). Este sistema puede presentar una

alternativa eficaz para el uso sostenible y el control de la degradación de los suelos, frente al sistema de laboreo tradicional, que provoca una destrucción de la estructura del suelo y una disminución de la materia orgánica. La siembra directa puede resultar especialmente interesante en el suroeste de España, bajo clima Mediterráneo, donde los suelos agrícolas suelen caracterizarse por bajos contenidos en materia orgánica y son propensos a la erosión, donde el empleo del laboreo indiscriminado puede reducir, aún más, su calidad (Panettieri, 2013). Además, la siembra directa tiene el potencial de reducir los costes en combustibles ya que las prácticas del laboreo tradicional demandan más energía (Larsbo et al., 2009; Soane et al., 2012).

El sistema de SD puede afectar negativamente a las producciones en el momento de su implantación, pero la productividad y la fertilidad del terreno se mantienen durante más tiempo incluso, a largo plazo, los rendimientos pueden ser superiores a los observados con el laboreo tradicional (Soane et al., 2012; Panettieri, 2013; Huang et al., 2015). En cambio, en los sistemas de laboreo tradicional, la producción es mayor a corto plazo, pero el laboreo del terreno, con el paso de los años, reduce la productividad de los suelos, al reducir el contenido en materia orgánica, y deteriorar el suelo.

Por otro lado, la pérdida de producción que se produce en el sistema de SD es compensada por el ahorro de insumos, energía y mano de obra de este sistema, frente a las costosas operaciones de alzado y preparación del terreno de los sistemas tradicionales (Soane et al., 2012). En este sentido, existen estudios recientes donde se justifica económicamente que el ahorro conseguido con el sistema de SD, al no tener que realizar operaciones de preparación del terreno, justifica la pérdida de producción de este sistema con respecto al tradicional en el cultivo del arroz (Sánchez-Llerena, 2014).

Ventajas y desventajas de la siembra directa

Se pueden distinguir dos tipos diferentes de ventajas relacionadas con la siembra directa: a corto plazo, el no laboreo produce sobre todo ventajas de tipo económico (ahorro de energía), mientras que a largo plazo produce ventajas de tipo ambiental, mejorando la calidad del sistema suelo-agua-planta y preservando sus características (Panettieri, 2013).

Un aspecto interesante a resaltar, sería el ahorro de tiempo y mano de obra (Thierfelder et al., 2014) conseguido con el sistema de SD, de manera que la siembra del

cultivo puede ser realizada en muy poco tiempo, ya que la semilla es depositada en el suelo con máquinas especiales, que no requieren de operaciones previas, además del ahorro conseguido en combustible, al reducir el número de operaciones (López, 2010; Soane et al., 2012). En cambio, en los sistemas tradicionales se requieren de varios días de trabajo para las operaciones de alzado y acondicionamiento del lecho de siembra, antes de proceder a la operación de siembra propiamente dicha. Además en el sistema de SD, se requiere de menos maquinaria, con lo que la inversión en capital fijo se reduce, así como las averías de las mismas (López, 2010; Panettieri, 2013).

Existen numerosos estudios acerca de los beneficios del empleo de SD sobre las propiedades químicas y biológicas del recurso suelo. Algunos autores han observado un incremento en el contenido en carbono orgánico total (Paustian et al., 2000; Ramírez et al., 2006; Muñoz et al., 2007; Oicha et al., 2010; Alam et al., 2014; Huang et al., 2015), nitrógeno total, fósforo y potasio (Heenan et al., 2004; Morón, 2007; López-Fardo y Pardo, 2009; Perez-Brandán et al., 2012; Alam et al., 2014; Huang et al., 2015), y mayores valores de actividades enzimáticas (Bergstrom et al., 1998; Perez-Brandán et al., 2012; Pandey et al., 2014). Los residuos de cultivos pueden mejorar la dinámica de la materia orgánica del suelo y el ciclo de nutrientes, creando así un entorno más favorable para el crecimiento de las plantas. Además, los residuos de cultivos contienen grandes cantidades de nutrientes, por lo que el retorno de los mismos a los suelos puede ahorrar una cantidad considerable de fertilizantes (Yadvinder-Singh et al., 2005).

El no laboreo del suelo afecta también a parámetros físicos del mismo, como la densidad aparente o estabilidad de los agregados. En este sentido, existe una controversia acerca del efecto de la siembra directa sobre algunas propiedades físicas del suelo como la densidad aparente. Algunos autores observaron un descenso en la densidad del suelo provocado por la materia orgánica (Zhang et al., 2010; Alam et al., 2014; Huang et al., 2015). Sin embargo, otros autores encontraron mayores valores de densidad aparente en los suelos no labrados debido a la compactación del terreno (Oorts et al., 2006; Álvarez y Steinbach, 2009). Estudios realizados por Perez-Brandán et al. (2012), en un ensayo de larga duración (20 años), en Argentina, encontraron que la estabilidad de los agregados mejoraba con el manejo en siembra directa. Oicha et al. (2010), también observaron un incremento en la estabilidad de los agregados debido al incremento de la materia orgánica del suelo. Ramírez et al. (2006), en un estudio de larga duración (16 años) realizado en

Buenos Aires observaron que, a largo plazo, la siembra directa genera mayores valores de estabilidad de los agregados y macroporosidad del suelo. Además, los macroagregados formados en los sistemas de no laboreo, son menos susceptibles de disgregación al no haber alteraciones físicas por laboreo (Olchin et al., 2008). Autores como Thierfelder et al. (2014), indicaron que, generalmente, la agricultura de conservación aumenta la infiltración de agua, reduce la erosión del suelo y la escorrentía, lo que aumenta la humedad disponible en el suelo y el drenaje profundo.

También se han indicado los beneficios del efecto de las prácticas de no laboreo y siembra directa sobre la escorrentía y lixiviación de plaguicidas (Potter et al., 2014; Aslam et al., 2015). Sin embargo, un estudio de revisión, ha puesto de manifiesto que los efectos de los sistemas de no laboreo sobre el comportamiento de los plaguicidas es muy variable y a veces contradictorio (Alletto et al., 2010). En este sentido, el aumento de la materia orgánica en la superficie del suelo, debido a los restos de cosecha, conduce a un aumento en la retención de pesticidas. Este aumento de la retención de los plaguicidas en la capa superficial del suelo bajo no laboreo disminuye la disponibilidad de plaguicidas para la degradación biológica, de manera que, la competencia entre la retención y la degradación conduce a una mayor persistencia de los plaguicidas en los suelos, aunque esta persistencia puede ser parcialmente compensada por la mayor actividad microbiana bajo el laboreo de conservación (Alletto et al., 2010). Por otro lado, los sistemas de agricultura de conservación, como la siembra directa, aumentan la conectividad de macroporos, que a su vez aumenta la lixiviación de plaguicidas (Larsbo et al., 2009; Alletto et al., 2010).

Un punto interesante a resaltar es el efecto de las prácticas agrícolas sobre las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O. En este sentido, el no laboreo del suelo, al reducir el número de operaciones, reduce también el consumo de combustible, con lo que las emisiones de CO₂ se verán mitigadas (López, 2010; Soane et al., 2012; Rathore et al., 2014). Además, tras realizar las operaciones de laboreo del suelo se produce una mayor emisión de CO₂ bajo laboreo tradicional (López-Garrido et al. 2009), debido a que el gas atrapado en el suelo es liberado (Kessavalou et al., 1998), incluso se ha observado que la emisión de este gas a la atmósfera depende del tipo de apero utilizado (Reicosky, 1997), debido a las diferencias conseguidas en la porosidad del suelo. Se ha estudiado que el laboreo acelera la descomposición de la materia orgánica por los microorganismos del suelo y estimula la emisión de gases de calentamiento global (Ali et al., 2009). En este

sentido, Ahmad et al. (2009), concluyeron que el sistema de no laboreo puede ser una estrategia efectiva para reducir las emisiones de GHG proveniente de los campos de arroz, y contribuir a aliviar el calentamiento global.

A pesar de los beneficios mencionados del sistema de SD, cuando se desea convertir un suelo con laboreo tradicional a SD, existen una serie de consideraciones a tener en cuenta, de modo que es necesario adaptarse a las condiciones específicas del suelo y clima de cada escenario en particular (López, 2010). Entre las limitaciones de este sistema se incluyen la rotación de cultivos, así como el control de malas hierbas, plagas y enfermedades (Thierfelder et al., 2014). Un inconveniente del sistema de SD es que requiere un mayor empleo de herbicidas, debido a que al no labrar el terreno la proliferación de las malas hierbas es más evidente (López, 2010; Panettieri, 2013). Por ello, antes de proceder a la siembra, todos los años, el terreno debe ser tratado con un herbicida total (del tipo glifosato) que elimine todas las malas hierbas que pudieran existir en el mismo, independientemente de los tratamientos culturales para el control de las malas hierbas procedentes a cada cultivo.

Por otro lado, existen efectos negativos de la incorporación de residuos en el rendimiento de los cultivos que son atribuidos a la inmovilización de nitrógeno y a la disminución de la temperatura del suelo (Turmel et al., 2014). La aplicación de residuos con una alta relación C:N puede llevar a impactos adversos sobre la disponibilidad del nitrógeno del suelo y por tanto del crecimiento de los cultivos sembrados inmediatamente después de la incorporación de la paja. La disminución del nitrógeno disponible puede ser compensada con la correcta aplicación de un fertilizante nitrogenado (Yadvinder-Singh et al., 2005).

3.2.2. ARROZ AERÓBICO

En los últimos años se han desarrollado una serie de métodos en el cultivo del arroz para ahorrar agua, entre ellos se encuentran la práctica del suelo saturado, la alternancia entre periodos secos y húmedos y el arroz aeróbico (Bouman et al., 2007).

En la práctica del suelo saturado, el suelo es mantenido lo más cerca posible de la saturación, reduciendo la cantidad de agua estancada, lo que disminuye los flujos de filtración y percolación (Bouman et al., 2007). Analizando los datos de 31 publicaciones de

experimentos de campo con la práctica de suelo saturado, Bouman y Toung (2001) encontraron un descenso en la entrada de agua de un 23% de media (rango: 5 al 50%) frente al sistema tradicional continuamente inundado, con una reducción no significativa de la producción de un 6% de media.

La práctica del cultivo de arroz con alternancia entre periodos secos y húmedos consiste en aplicar el agua para obtener las condiciones de inundación después de que un cierto número de días hayan pasado desde que el agua estancada haya desaparecido. El número de días de no inundación puede variar entre uno y más de 10 días (Bouman et al., 2007). A su vez Bouman y Toung (2001), afirman que el 92% de los tratamientos manejados con alternancia entre periodos secos y húmedos mostró una reducción en la producción entre el 0 y el 70% comparado con el sistema tradicional inundado.

El arroz aeróbico es una nueva técnica de cultivo en la cual variedades adaptadas de arroz son cultivadas sin inundar los campos, de manera que se realizan aportes de agua para mantener el suelo con una humedad adecuada para el crecimiento del cultivo, pero sin llegar a la inundación y saturación. En zonas donde las lluvias son abundantes en la época de cultivo, solo serán necesarios algunos riegos complementarios para mantener la humedad. En cambio, en climas como el mediterráneo, donde en la época del cultivo del arroz hay escasas precipitaciones, hay que realizar aportes continuos de agua para mantener unas condiciones adecuadas de humedad. Estos aportes pueden realizarse mediante riego a pie (mediante camas separadas por surcos) o mediante riego por aspersión o pivots. En este sentido, el riego por aspersión aplica el agua de manera más uniforme que el riego por surcos, además de permitir fertirrigación, con lo que se reducen los costes de aplicación de fertilizantes. Con este sistema se produce un ahorro considerable de agua, ya que no es necesario mantener una altura mínima de agua. Además de reducir los aportes de agua, también se reducen las pérdidas por evaporación e infiltración. Algunos autores (Wang et al., 2002; Bouman et al., 2005) encontraron que los sistemas aeróbicos de arroz pueden reducir la aplicación de agua hasta en un 44% con respecto a los sistemas convencionales, mediante la reducción de la percolación, filtración y las pérdidas por evaporación, manteniendo al mismo tiempo el rendimiento a un nivel aceptable (6 Mg ha⁻¹). El cultivo de arroz bajo condiciones de suelo no saturado continuamente puede maximizar la eficiencia en el uso del agua y minimizar tanto los requisitos de mano de obra como las emisiones de gases de efecto invernadero (Kato y Katsura, 2014).

Varios aspectos sobre el cultivo del arroz aeróbico han sido investigados, como el manejo de las malas hierbas (Chauhan y Johnson, 2010; Chauhan et al., 2012; Chauhan, 2013), los sistemas de riego (Humphreys et al., 2010), descenso en la producción como resultado del monocultivo del arroz aeróbico (Nie et al., 2012), plagas de suelo como nematodos (Prasad, 2011), y la disminución de la fertilidad de los suelos y la descomposición de la materia orgánica (Kumar y Ladha, 2011), aunque principalmente en condiciones edafoclimáticas diferentes a las de tipo mediterráneo.

Rendimiento y productividad de agua del arroz aeróbico

De acuerdo con Tao et al. (2006) el arroz es el cultivo más improductivo en términos de pérdida de agua. Para producir un 1 kg de arroz en el sistema tradicional con inundación, se necesita un promedio de 2 500 L kg⁻¹ (lo que equivale a una productividad de agua de 0.4 kg m⁻³), aunque esto varía ampliamente, desde 800 L kg⁻¹ hasta 5 000 L kg⁻¹ (Bouman et al., 2007). Algunos estudios han mostrado que los rendimientos varían entre 4.5 y 6.5 Mg ha⁻¹ en el arroz aeróbico, que es aproximadamente el doble que las variedades tradicionales de secano y un 20-30% menor que las variedades cultivadas en tierras inundadas. Sin embargo, el uso de agua fue aproximadamente un 60% menor que en el arroz inundado, con lo que la productividad total de agua fue de 1.6 a 1.9 veces más alta en el arroz aeróbico que en el inundado (Lal et al., 2013). Un ahorro en la entrada de agua desde un 35 a un 51% se ha observado en el arroz aeróbico frente al arroz cultivado con una capa continua de agua de 5 cm (Singh et al., 2002). Sin embargo, los rendimientos se redujeron en cantidades similares debido a la deficiencia en hierro o zinc, la infestación por malas hierbas y al aumento de la incidencia de nematodos. En otro estudio realizado (Lal et al., 2013), la producción de arroz en condiciones aeróbicas fue de 2.4 a 4.4 Mg ha⁻¹, de un 14 a 40% menor que en condiciones inundadas. Sin embargo, el uso del agua disminuyó relativamente más que el rendimiento, y la productividad del agua bajo cultivo aeróbico aumentó en un 20-40% en comparación con las condiciones de inundación. Patel et al. (2010) también observaron una reducción en la producción del 27.5% del arroz aeróbico frente al inundado.

En un experimento llevado a cabo en la estación experimental del IRRI, en Los Baños, Filipinas, donde se realizó un estudio comparativo de variedades y distintos métodos de manejo del arroz, encontraron que los rendimientos de grano fueron un 25%

más bajo en el cultivo aeróbico, comparado con el sistema tradicional por inundación, como resultado de una mayor densidad de plantas, tasa de aparición de hojas más lenta, menor contenido de nitrógeno, y el tamaño reducido de todos los órganos, inducidos por el medio ambiente del cultivo aeróbico (Clerget et al., 2014). Otros autores (Kato et al., 2009) encontraron que la producción media de arroz bajo condiciones aeróbicas fue similar o, incluso, mayor que los valores obtenidos en condiciones de inundación (7.9 Mg ha^{-1} - 9.4 Mg ha^{-1} para el arroz aeróbico frente a 8.2 Mg ha^{-1} para el arroz inundado).

En los años 90, comenzó a utilizarse una nueva técnica de cultivo de arroz aeróbico para ahorrar agua, basado en cubrir la superficie del suelo con un film plástico o con un mulch de restos vegetales, manteniendo la humedad del suelo entre un 70-90% de la capacidad de campo, dependiendo del estado del cultivo de arroz (Lin et al., 2002). En este sentido, el empleo de siembra directa y no laboreo, puede ser muy interesante, debido a que el depósito de los restos de cosecha sobre el suelo, puede permitir un ahorro de agua en el arroz aeróbico. Lin et al. (2002), en un estudio realizado en diferentes localizaciones de China, observaron que la utilización de coberturas redujo la demanda de agua hasta en un 60%, e incrementó la eficiencia del uso del agua en un 54%. Sin embargo, la producción se redujo entre un 11 y 31% en comparación con el arroz inundado. Tao et al. (2006) también observaron que la utilización de técnicas de cobertura del suelo tenían el potencial de ahorrar cantidades sustanciales de agua, aunque también observaron una reducción de la producción, en comparación con el sistema tradicional. Fan et al. (2005) observaron un descenso en la producción de arroz del 11% utilizando cobertura del suelo con paja de arroz sin inundación, frente al sistema tradicional inundado.

En un estudio llevado a cabo en Malasia por Mahmud et al. (2014), donde se compararon diferentes manejos del arroz aeróbico (suelo cubierto con un mulching de paja de arroz, suelo cubierto con película de plástico, y sin cobertura del suelo, con arroz tradicional con inundación, como control), observaron valores significativamente más altos en el número de hijos, número de panículas, biomasa aérea, densidad de peso de grano y rendimiento de grano en el arroz tradicional con inundación. Por otro lado, se observaron síntomas de estrés hídrico en el tratamiento sin cobertura del suelo, que afectó al crecimiento del arroz y redujo el rendimiento de grano.

Yuan et al. (2014) indicaron que se podía revertir la disminución del rendimiento del grano observado en los sistemas de empleo de un mulching de película plástica mediante la incorporación de la paja de arroz al suelo. Un inconveniente del empleo de películas plásticas es que el material sobrante después de la cosecha puede causar un deterioro ambiental sino se gestionan adecuadamente (Bouman et al., 2007).

En un estudio comparativo realizado en India por Naresh et al. (2014), observaron que el arroz cultivado mediante laboreo convencional e inundación requirió entre un 14% y un 25% más agua que otras técnicas. En comparación con el sistema de laboreo convencional e inundación, el cultivo mediante no laboreo y siembra sobre el terreno en seco consumió entre 6 y 10% menos agua con igual rendimiento y una mayor productividad de agua. El sistema de riego mediante camas separadas por surcos ahorró entre 15 y 24% de agua, aunque la producción de grano decreció sobre un 8%.

Inconvenientes del arroz aeróbico

El arroz aeróbico puede ser regado por aspersión mediante el empleo de pivots. Aunque inicialmente el sistema mediante pivot central puede ser más costoso de instalar, los gastos de mano de obra anuales del arroz se reducen, debido a que ya no será necesario el empleo de personal para mantener los niveles y controlar las compuertas que regulan la profundidad del agua de inundación (Stevens et al., 2012), aunque el elevado precio de la energía en la actualidad puede afectar negativamente a este sistema de riego.

Varios agricultores en el sudeste de Estados Unidos empezaron a producir arroz con riego mediante pivot central en la década de 1980. Sin embargo, la mayoría de los cultivadores de arroz desinstalaron el sistema a causa de la aparición de una serie de problemas. Los tres obstáculos principales que encontraron fueron enfermedades, malas hierbas, y surcos de las ruedas en los tramos exteriores. Desde ese momento, se han realizado mejoras en la genética del arroz, herbicidas, fungicidas y equipamientos de riego, que ahora lo hacen una opción viable para la producción de arroz (Stevens et al., 2012). En el centro de Estados Unidos se está estableciendo el cultivo de arroz aeróbico mediante riego con pivots central, donde los rendimientos pueden superar 10 Mg ha⁻¹ (Kato y Katsura, 2014). Además, nuevas técnicas se están desarrollando en los sistemas de riego mediante pivot central para el control del riego, fertilización y aplicación de herbicidas de

manera automática mediante el empleo de software que simulan el balance hídrico y predicen el déficit de agua en el suelo (Stevens et al., 2012).

Para el control ciertas enfermedades es importante una adecuada gestión de la paja y una correcta rotación de cultivos, debido a que algunas plagas pueden sobrevivir en los restos de cosecha del año anterior. Es por ello, que un adecuado control de enfermedades debe ser llevado a cabo, sobre todo, en el empleo de siembra directa. Por otro lado, existe una controversia a la hora de manejar el riego por aspersión para controlar ciertas enfermedades fúngicas, ya que por un lado, el mantener el arroz siempre húmedo puede agravar el problema, sin embargo, la reducción del riego puede aumentar ciertas enfermedades, debido a que el estrés hídrico puede hacer la planta más vulnerable (Stevens et al., 2012). En los sistemas de cultivo aeróbicos, se observaron que las plantas de arroz afectadas por el estrés hídrico eran más susceptibles a las enfermedades, especialmente el tizón del arroz (Ng et al., 2012; Xu et al., 2012). Por otro lado, otros autores encontraron que la incidencia de esta enfermedad fue significativamente más baja en el sistema de no laboreo que en el sistema de labranza convencional (Sester et al., 2014).

Uno de los inconvenientes del arroz aeróbico es una mayor proliferación de malas hierbas, frente al arroz tradicional por inundación, donde la lámina de agua impide que ciertas especies de malas hierbas proliferen (Rao et al., 2007). Khaliq et al. (2013) asociaron negativamente el crecimiento y el rendimiento del arroz con la densidad de las malas hierbas, de manera que la no eliminación de las mismas puede provocar pérdidas de hasta el 75% en el arroz aeróbico. Además, la utilización combinada de la técnica de arroz aeróbico con la siembra directa puede provocar una mayor proliferación de malas hierbas, debido a la no eliminación de las malezas mediante el laboreo. Chauhan (2013) observó una mayor proliferación de malas hierbas en el cultivo de arroz aeróbico bajo el sistema de no laboreo frente al laboreo convencional.

La flora de malas hierbas en la siembra directa de arroz aeróbico está compuesta por diversos tipos de gramíneas, malas hierbas de hoja ancha y juncias. *Echinochloa colona* y *E. crus-galli* son las malas hierbas más graves que afectan al arroz aeróbico. La densidad de estas malas hierbas depende de las condiciones de humedad en el campo. *E. colona* requiere menos agua, por lo que es más abundante en arroz aeróbico. *Cyperus rotundus* y *Cynodon dactylon* pueden llegar a suponer un importante problema si no se

controlan adecuadamente. Las otras malezas de mayor preocupación en este tipo de manejo son *Leptochloa chinensis*, *Digitaria sanguinalis*, *Dactyloctenium aegyptium*, *Caesulia axillaris*, *Paspalum* spp., *Alternanthera* spp., *Trianthema monogyna*, *Cyperus iria*, *Cyperus difformis* y *Miliacea fimbriatylis* (Mahajan et al., 2012).

Echinochloa spp. es una de las malas hierbas más problemática en el cultivo de arroz, incluso se han llegado a observar resistencias a los herbicidas más comúnmente utilizados para su control, debido a su empleo reiterado (Juliano et al., 2010; Osuna et al., 2011). Por ello, se hace necesaria la búsqueda de otras alternativas para su control, como el empleo de densidades de siembra mayores (Chauhan y Johnson, 2010; Chauhan, 2013). Chauhan (2013) observó que la densidad de siembra afectó al control de las malas hierbas, de manera que una mayor dosis de siembra produjo una menor invasión de malas hierbas, con un mayor rendimiento del grano. Chauhan y Abugho (2013) también observaron una reducción en la invasión de *Echinochloa* con el aumento de la dosis de siembra de arroz. Sin embargo, también destacaron otros factores importantes para el control de esta maleza, como el régimen hídrico y el control de la dosis de fertilizante nitrogenado aplicado. Así, observaron que *Echinochloa* creció mejor bajo condiciones de inundación que en condiciones aeróbicas. Para evitar resistencias por el empleo reiterado de un mismo herbicida es necesario la utilización de herbicidas con distintos mecanismos de acción y/o mezclas de herbicidas (Jaya Suria et al., 2011), incluso puede ocurrir que los herbicidas utilizados en el sistema de inundación, no sean igual de eficaces en el arroz aeróbico. En este sentido, se necesitan más estudios sobre las especies de malas hierbas, dinámica de las poblaciones y prácticas de control innovadoras en relación al control biológico y químico de malas hierbas. Además, existe la necesidad de encontrar herbicidas más económicos y menos peligrosos para el medioambiente, sin reducir su eficacia, para su uso en el arroz aeróbico (Mahajan et al., 2012). Por otro lado, la práctica de siembra directa con no laboreo, que deposita los residuos del cultivo anterior sobre el suelo, puede ser una buena herramienta para el manejo de las malas hierbas, ya que las coberturas del suelo impiden la penetración de la luz y sirven como una barrera física para la emergencia de las malas hierbas (Mahajan et al., 2012).

En un ensayo llevado a cabo por Singh et al. (2008) en la India, encontraron que la densidad de las malezas fueron menores en el sistema convencional con inundación que en el arroz aeróbico regado por surcos. La pérdida de rendimiento de grano de arroz debido a

la competencia de las malezas varió entre un 38 y 92%, siendo mayor en el arroz aeróbico. La densidad de las malas hierbas se correlacionó negativamente con el rendimiento de grano de arroz. Sin embargo, los rendimientos obtenidos fueron similares en el arroz convencional y en el aeróbico cuando se controlaron las malezas.

Un punto muy importante a tener en cuenta en el arroz aeróbico, es la selección de variedades adaptadas a este tipo de manejo, debido a que la mayoría de los tipos de arroz no toleran la baja humedad del suelo, incluso durante periodos cortos de tiempo. Además, es necesario conocer la capacidad bombeo y riego en el caso del empleo de pivots, debido a que en algunos casos se pueden requerir más de dos días para completar un riego (Stevens et al., 2012). El arroz tiene un sistema de raíces poco profundas, no siendo una característica deseada para condiciones de estrés hídrico (Sunil y Shankaralingappa 2014). Se ha indicado que las raíces del arroz tienen una capacidad limitada para absorber agua del suelo bajo condiciones aeróbicas (Kato y Katsura, 2014). Kato y Okami, (2010) observaron una disminución en la biomasa de raíces en el sistema de arroz aeróbico frente al inundado. Sin embargo, la proporción de raíces profundas respecto al total, tendió a ser mayor en el cultivo aeróbico de arroz. Este estudio también indicó que la capacidad del arroz para tomar agua en el cultivo aeróbico fue menor que en condiciones de inundación, y esto es, sobre todo, atribuible a la significativa reducción de la longitud total de las raíces. Por otro lado, la mayor compactación del suelo, que impide el crecimiento de las raíces a capas inferiores, puede también provocar estrés hídrico entre riegos (Stevens et al., 2012). Por otro lado, en una variedad de alto rendimiento de inundación cultivada en riego por surcos como un cultivo de secano se observó que el ahorro total de agua era de un 56%, y el ahorro en el agua de riego del 78%, en comparación con el cultivo en inundación. Sin embargo, el rendimiento se redujo desde 7.9 a 3.4 Mg ha⁻¹ (Lal et al., 2013), recomendándose el empleo de variedades adaptadas al cultivo aeróbico.

Kreye et al. (2009) mencionó que un suministro inadecuado de agua puede ser la principal limitación en la producción de arroz, seguido del nitrógeno cuando el agua es suficiente. Pero también, la captación restringida de nutrientes distintos del nitrógeno puede ser una restricción para el arroz en suelos aeróbicos. En suelos inundados, la mayoría de los nutrientes de las plantas están, por lo general, más disponibles, con excepciones del S, Zn, Cu y P. La disponibilidad de Fe y Mn es, a menudo, más alta en los suelos anaeróbicos debido al bajo potencial redox (kreye et al., 2009). En suelos aeróbicos,

Fe y Mn pueden llegar a ser limitantes, especialmente cuando el pH del suelo es alto. Por otra parte, la absorción de nutrientes y el suministro a las plantas pueden ser reducidos debido a las tasas de entrega inferiores por las raíces, a través del flujo de masa y difusión, ambos procesos influenciados por el contenido reducido de agua en el suelo (Kreye et al., 2009).

Se han realizado estudios empleando distintas prácticas para potenciar el desarrollo de un buen sistema radicular, para mejorar la adsorción de agua y nutrientes de capas más profundas y, por tanto, obtener mejores rendimientos de grano en el cultivo del arroz aeróbico. Sunil y Shankaralingappa (2014) en un estudio realizado en la India, encontraron que los parámetros de crecimiento de las raíces como longitud, número, volumen y peso seco de la raíz fueron significativamente mayores con la aplicación de la dosis recomendada de fertilizante (NPK 100:50:50 kg ha⁻¹ y 20 kg ha⁻¹ de ZnSO₄) + la aplicación de estiércol de granja (10 t ha⁻¹) + biofertilizantes (aplicación al suelo de *Azospirillum* y *Bacillus megaterium* a 4 kg ha⁻¹ cada uno mezclado con 80 kg de estiércol de corral) + FeSO₄ (12.5 kg ha⁻¹), incluyendo un control integrado de manejo de malas hierbas, comparado con el resto de tratamientos estudiados. El rendimiento del grano y paja por planta también siguieron la misma tendencia.

A pesar de estos inconvenientes la combinación de ambos sistemas puede ser una alternativa interesante a estudiar, debido al aumento de los costes de producción y a la escasez de agua.

3.3. FITOSANITARIOS

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define producto fitosanitario o plaguicida como la sustancia o la mezcla de sustancias empleadas para combatir diversas plagas, incluyendo plantas, insectos, ácaros, moluscos, roedores, etc. (Peña, 2013). Existe una amplia variedad de sustancias, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Se clasifican de acuerdo a lo siguiente: actividad biológica, naturaleza química y toxicidad (Tablas 3.3.1 a 3.3.3).

Tabla 3.3.1. Clasificación de los plaguicidas según su actividad biológica.

Actividad Biológica	
Tipo	Efecto
Insecticida	Tóxico para los insectos
Acaricida	Tóxico para los ácaros
Nematicida	Tóxico para los nematodos
Fungicida	Tóxico para los hongos
Antibiótico	Inhibe el crecimiento de los microorganismos
Herbicida	Atacan a las malas hierbas
Rodenticida	Muerte de ratones y roedores
Avicida	Muerte de aves
Molisquicida y otros	Eliminación moluscos y otros

(Fuente: CICOPRAFEST, 1998. Catálogo Oficial de Plaguicidas)

Tabla 3.3.2. Clasificación de los plaguicidas según su naturaleza química.

Naturaleza química	
Compuesto orgánico	Tipo
Organoclorados	Insecticida, herbicida y fungicida
Organofosforado	Insecticida
Carbamato	Insecticida y herbicida
Derivado de la urea	Herbicida
Compuestos heterocíclicos	Herbicida
Compuestos inorgánicos	Acción diversa

(Fuente: CICOPRAFEST, 1998. Catálogo Oficial de Plaguicidas)

Tabla 3.3.3. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad.

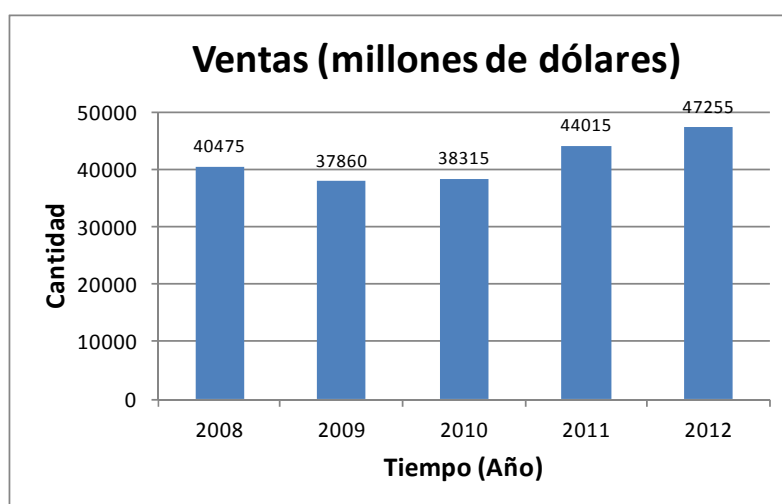
Toxicidad	
Parámetro	LD 50 (mg kg⁻¹)
Super tóxico	<5
Extremadamente tóxico	5-50
Muy tóxico	50-500
Moderadamente tóxico	500-5000
Ligeramente tóxico	5000-15000
Prácticamente no tóxico	>15000

(Fuente: CICOPAFEST, 1998. Catálogo Oficial de Plaguicidas)

LD 50 es una estimación estadística de la cantidad en mg del tóxico por kg del peso corporal requerida para matar el 50% de la población del organismo para la cual ha sido diseñada dicho tóxico (World Health Organization, 2000-2001).

3.3.1. IMPORTANCIA DEL MERCADO DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

Según la Asociación Empresarial para la Protección de Plantas (AEPLA), el mercado mundial de fitosanitarios en el 2012 alcanzó la cifra de 47 255 millones de dólares, aumentando en un 7.4% respecto al 2011 (Figura 3.3.1.1) (AEPLA, 2015).



(Fuente: AEPLA, 2015)

Figura 3.3.1.1. Evolución de cifras del mercado mundial de fitosanitarios para el periodo 2008-2012.

El valor de las ventas de productos fitosanitarios en el mercado español, tras haber sufrido una disminución del 0.6% en 2012, experimentó en el año 2013 un importante incremento (8.2%) alcanzando los 925 millones de euros (Agroquímica, 2015). El 35% del valor total del mercado en 2013 correspondió al ámbito de los herbicidas, seguidos por los insecticidas (30%) y los fungicidas (25%).

Las exportaciones de estos productos disminuyeron un 1.7% hasta alcanzar los 832 millones de euros. En cuanto a las importaciones, estas se situaron en 597 millones de euros, un crecimiento del 5.1%. El 86% del total adquirido por España en 2013 proviene de países de la Unión Europea, encabezando la lista Alemania y Francia, y suministrando entre las dos el 47% de los fitosanitarios importados (Agroquímica, 2015).

Las 60 empresas españolas que presentan actividad en este sector dan trabajo a unas 2 000 personas, lo que supone una plantilla media de unos 33 trabajadores por compañía. La mayor parte se concentra en Cataluña y Madrid, seguidas por la Comunidad Valenciana (80% del total las tres) (Agroquímica, 2015).

3.3.2. HERBICIDAS

Por herbicidas se entiende aquellas sustancias utilizadas para controlar hierbas, que compiten con las plantas de cosechas por el agua, nutrientes, espacio y luz del sol. Los herbicidas trabajan a través de una gran variedad de modos de acción, incluyendo el daño a las células de las hojas, desecación de las plantas, alteración de la fotosíntesis y toma de nutrientes, inhibición de la germinación de semillas o su crecimiento y destrucción de tejidos de hojas y tallos (Caseley et al., 1996).

Los herbicidas han reemplazado, en gran parte, los métodos mecánicos de control de malas hierbas en países donde se practica la agricultura intensiva y altamente mecanizada, debido a que ofrecen una manera más efectiva y económica para el control de la maleza. Junto con los fertilizantes, otros pesticidas, y variedades mejoradas de plantas han contribuido, en gran medida, al incremento de los rendimientos que ahora se obtienen y sirven para combatir los crecientes costos de la escasa mano de obra agrícola.

Los herbicidas se clasifican como **selectivos** cuando se usan para matar malezas sin causarle daño al cultivo y como **no selectivos** cuando su propósito es matar toda la

vegetación. La clasificación de los herbicidas sería simple si solo existieran las categorías de selectivo y no selectivo. Sin embargo, hay múltiples esquemas de clasificación. Así, los herbicidas también se clasifican como **de contacto** cuando matan las partes de la planta a cuyas superficies se aplica el producto químico, y como **sistémicos** cuando son absorbidos, bien sea por las raíces o por la parte aérea de las plantas, y circulan dentro del sistema de la planta hasta llegar a tejidos distantes donde ejercen su acción.

Los herbicidas también se clasifican de acuerdo con el momento de aplicación, por ejemplo, el estado de crecimiento del cultivo o de desarrollo de la maleza. Lo que constituye el mejor momento de aplicación varía con la clase química del material y su persistencia, el cultivo y su tolerancia al herbicida, la especie de maleza, las prácticas culturales, el clima y el tipo y condición del suelo. Las tres principales categorías del momento de aplicación son **presembrado**, **preemergencia**, y **post-emergencia**. Las aplicaciones de **presembrado** para control de malezas anuales se hacen antes de sembrar el cultivo, dentro de unos pocos días o semanas antes de la siembra. Las aplicaciones de **preemergencia** se completan antes de la emergencia del cultivo o de las malezas. Las aplicaciones de **post-emergencia** son hechas después que el cultivo o las malezas emergen del suelo.

Los herbicidas estudiados en el presente trabajo son el 2,2-dióxido de 3-isopropil-(1H)-2,1,3-benzotiazidin-4(3H)-ona, cuyo nombre común es BENTAZONA, su fórmula química es $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ y su peso molecular es 240.3 g mol^{-1} ; y el Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético, cuyo nombre común es MCPA, su fórmula química es $C_9H_9ClO_3$ y su peso molecular es $200.62 \text{ g mol}^{-1}$.

3.3.2.1. BENTAZONA

La materia activa Bentazona tiene actividad herbicida, selectiva, post-emergente, actuando por contacto sobre hierbas de hoja ancha (dicotiledóneas) y algunas ciperáceas no rizomatosas, es absorbida por el follaje y muy débilmente traslocada a partir de él; en menor medida se absorbe por las raíces siendo, en este caso, traslocado en sentido acrópeto en el xilema. En ambos casos se metaboliza rápidamente, se conjuga y se incorpora como componente natural de la planta. Impide la fotosíntesis en la reacción de Hill. La selectividad aparece por la acción destoxicadora producida por una conjugación con la glucosa, acción característica de las plantas tolerantes al herbicida. Los resultados se

aprecian dentro de la semana siguiente a la aplicación (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2014).

La Bentazona es un herbicida fácilmente soluble en agua (570 mg L^{-1}) lo que le confiere una movilidad muy alta ocasionando un posible problema de lixiviación (Kevin et al., 2003). Estudios previos muestran que la Bentazona es débilmente adsorbida por los suelos, y el pH edáfico parece ser la principal característica del mismo que afecta, significativamente, a los procesos de adsorción-desorción (Boivin et al., 2004). Debido a su baja adsorción por los suelos y su relativa elevada movilidad es frecuentemente detectada en aguas superficiales y subterráneas (Cañero et al., 2012).

Estudios realizados demuestran que la vida media de la Bentazona ha sido encontrada en un rango de 11 a 12 días en columnas de suelo (Huber y Otto, 1994), pero en un experimento de campo, la Bentazona ha sido detectada a 65-75 cm de profundidad 278 días después de la aplicación (Boesten y van der Pas, 2000). En el suelo, en condiciones aerobias, su persistencia es corta con una vida media comprendida entre 4.6 y 49.5 días. Los suelos con una larga historia de aplicaciones de Bentazona poseen mayor capacidad para degradarlo con técnicas de no-laboreo que con las de cultivo convencional; su vida media es de 1-2 semanas. Se fotodegrada en el agua con una vida media inferior a 24 horas. En las plantas tolerantes se metaboliza rápidamente formando combinados extraíbles que se incorporan a los componentes de la propia planta (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2014).

Después de la aplicación, en las plantas tolerantes, retrasa levemente el crecimiento, pero en cuanto culmina el proceso de detoxificación, las plantas se recuperan plenamente. No es recomendable emplear en cultivos afectados por sequía, encharcamientos, heladas u otras circunstancias negativas. Los mejores resultados se obtienen cuando se aplica sobre hierbas pequeñas en crecimiento activo. En arroz se debe esperar a que las hojas asomen por la superficie del agua. Como es un herbicida de contacto, es aconsejable mojar bien las hierbas a controlar. No aplicar cuando existe riesgo de lluvia o la temperatura ambiente sea inferior a $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o superior a $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Deben transcurrir 6 horas entre una lluvia y la aplicación. No se debe mezclar con plaguicidas excepto con atrazina, oxifluorfen, pendimetalina, propanil, ni con coadyuvantes ni adherentes salvo que expresamente los aconseje el fabricante (De Liñán Carral y De Liñán Vicente, 2014).

En las Tablas 3.3.2.1.1 y 3.3.2.1.2 se pueden encontrar las especies sensibles y resistentes al herbicida Bentazona, respectivamente.

Tabla 3.3.2.1.1. Especies sensibles al herbicida Bentazona.

<i>Abutilon theophrasti</i> (abutilón)	<i>Alisma plantago-aquatica</i> (llantén de agua)
<i>Alopecurus myosuroides</i> (cola de zorra)	<i>Althaea cannabina</i> (malvavisco)
<i>Amaranthus</i> spp. (bledos)	<i>Ammannia coccinea</i> (presseguera)
<i>Arenaria</i> spp.	<i>Atriplex</i> spp. (armuelles)
<i>Bergia aquatica</i> (alfabegueta)	<i>Capsella bursa-pastoris</i> (bolsa de pastor)
<i>Centaurea cyanus</i> (azulejo)	<i>Cyperus difformis</i> (juncia)
<i>Chamomilla recutita</i> (camomila)	<i>Chenopodium album</i> (cenizo)
<i>Chrysanthemum segetum</i>	<i>Datura stramonium</i> (estramonio)
<i>Erigeron annuus</i> (zamarraga)	<i>Euphorbia</i> spp. (lechetreznas)
<i>Fallopia convolvulus</i> (polígono trepador)	<i>Fumaria officinalis</i> (fumaria)
<i>Galinsoga parviflora</i> (soldado galante)	<i>Galium aparine</i> (amor del hortelano)
<i>Juncus</i> spp. (borrós)	<i>Malva sylvestris</i>
<i>Medicago</i> spp. (carretones, mielgas)	<i>Mercurialis annua</i>
<i>Portulaca oleracea</i> (verdolaga)	<i>Ranunculus</i> spp. (abrepuños, botones de oro)
<i>Raphanus raphanistrum</i> (rabaniza)	<i>Scabiosa</i> spp.
<i>Scirpus maritimus</i> (castañuela, chufa)	<i>Scirpus mucronatus</i> (junquillo)
<i>Scirpus supinus</i> (borró, borronet)	<i>Senecio vulgaris</i> (hierba cana)
<i>Sinapis arvensis</i> (amarillera, mostaza)	<i>Sisymbrium</i> spp. (jaramagos)
<i>Solanum nigrum</i> (tomatito, hierba mora)	<i>Sonchus</i> sp. (cerrajas)
<i>Stellaria media</i> (hierba pajarera)	<i>Thlaspi arvense</i> (carraspique)
<i>Typha</i> spp. (aneas)	<i>Urtica</i> spp. (ortigas)

(Fuente: Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Base de datos 2013)

Tabla 3.3.2.1.2. Especies resistentes al herbicida Bentazona.

<i>Euphorbia</i> spp. (lechetreznas)	<i>Galeopsis tetrahit</i> (ortiga real)
<i>Lamium</i> spp. (ortiga muerta)	<i>Papaver rhoeas</i> (ababol)
<i>Polygonum aviculare</i> (cien nudos)	<i>Taraxacum officinale</i> (diente de león)
<i>Veronica</i> sp. (borroncillos)	<i>Vicia</i> spp. (veza)
<i>Cirsium</i> spp. (cardos)	<i>Cyperus rotundus</i>
<i>Cyperus sculentum</i>	<i>Potamogeton natans</i> (coleta, lengua d'oca)
Gramíneas anuales y perennes, y las infestantes estoloníferas, rizomatosas o que producen tubérculos no citadas	

(Fuente: Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Base de datos 2013)

Las formulaciones más habituales de Bentazona según De Liñán Carral y De Liñán Vicente (2014) son:

BENTAZONA 33.3% + DICLORPROP-p 23.3% p/v SL: como sales sódica y potásica, respectivamente. Asociación de herbicidas presentada en forma de concentrado soluble. Aplicado en post-emergencia temprana de las hierbas, controla *Chamomilla recutita* (manzanilla), *Chrysanthemum* spp. (margaritas, ojo de los sembrados, etc.), *Galium aparine* (amor del hortelano), *Polygonum* spp., *Ranunculus* spp. (abrepuños, botones de oro) y otras dicotiledóneas anuales resistentes a herbicidas hormonales en: avena, cebada y trigo.

BENTAZONA 40% + MCPA 6% p/v SL: concentrado soluble en el que se asocia la sal sódica de la Bentazona con la sal amina del MCPA. Controla malas hierbas en post-emergencia. Son sensibles: *Alisma plantago-aquatica* (coleta), *Ammania coccinea* (arbolito, alfabegueta), *Bergia aquatica* (alfabegueta), *Cyperus difformis* (juncia), *Lindernia dubia* (fábrega), *Scirpus maritimus* (chufa, castañuela), *Scirpus mucronatus* (junquillo), *Scirpus supinus* (borronet), *Typha* spp. (aneas), etc. Producto habitualmente aplicado a cultivos de arroz.

BENTAZONA 48% p/v SL: concentrado soluble de la sal sódica. Herbicida de contacto que, aplicado en post-emergencia del cultivo y de las hierbas a controlar, resulta

selectivo en diversos cultivos de gramíneas, leguminosas y solanáceas (patata). Resulta efectivo en el control de hierbas de hoja ancha (dicotiledóneas). Puede ser utilizado en los cultivos siguientes: alfalfa, arroz, cebada, centeno, guisante grano, judía grano, maíz, patata, soja, trébol y trigo.

BENTAZONA 87% SG: herbicida presentado en forma de gránulos solubles en agua para aplicar, en pulverización a baja presión sobre las hierbas a combatir. Aplicado en post-emergencia del cultivo y de las hierbas no deseadas, resulta efectivo sobre ciperáceas y dicotiledóneas, y selectivo en los cultivos que se citan: alfalfa, arroz, cebada, centeno, guisante grano, judía grano, maíz, patata, soja, trébol y trigo.

3.3.2.2. MCPA

El herbicida MCPA pertenece al grupo de los derivados del ácido fenoxiacético, se tratan de herbicidas con complejos mecanismos de acción que se parecen a los de las auxinas (hormonas de crecimiento). El herbicida MCPA, es un herbicida hormonal, sistémico, selectivo, absorbido por vía foliar rápidamente y por las raíces y traslocado por toda la planta hasta acumularse en los tejidos meristemáticos. Interfiere en la división y diferenciación celular así como la síntesis de proteínas. Su acción es más suave y más duradera que la del 2,4-D, por lo que se aconseja en avena, trigo, cebada y lino. Su metabolismo, en el suelo, comprende la degradación de la cadena lateral, la hidroxilación del anillo y su apertura. Es estable a la hidrólisis y fotólisis en el suelo. Se descompone en condiciones húmedas y cálidas. La duración de su actividad residual es de 3-4 meses (Vademécum de productos fitosanitario y nutriciones. Base de datos 2013). Se trata, en general, de un herbicida débilmente adsorbido por los suelos, lo que le confiere una elevada movilidad, así, se ha observado en ensayos de laboratorio que, incluso en suelos con enmiendas orgánicas presenta elevados porcentajes de lixiviación y puede contaminar acuíferos (Cabrera et al., 2011; López-Piñeiro et al., 2013b). Se utiliza en el control de especies de hoja ancha anuales ya nacidas y perennes, sobre todo en cereales (Tomlin et al., 2006), por lo que el momento de aplicación del herbicida MCPA es en post-emergencia. En las Tablas 3.3.2.2.1 y 3.3.2.2.2 se pueden encontrar las especies sensibles y resistentes al herbicida MCPA, respectivamente.

Tabla 3.3.2.2.1. Especies sensibles al herbicida MCPA.

<i>Alisma plantago-aquatica</i> (llantén de agua)	<i>Amaranthus</i> spp. (blendos)
<i>Atriplex</i> spp. (armuelles)	<i>Buglossoides arvensis</i> (mijo de sol)
<i>Capsella bursa-pastoris</i> (bolsa de pastor)	<i>Cardamine pratensis</i> (berro de prado)
<i>Centaurea cyanus</i> (azulejo)	<i>Chenopodium</i> sp. (cenizos)
<i>Cirsium arvensis</i> (sal potásica, cardo cundidor)	<i>Cyperus difformis</i> (juncia)
<i>Cyperus</i> spp. (juncias)	<i>Diploaxis eurocoides</i> (rabaniza blanca)
<i>Scirpus mucronatus</i> (junquillo)	Otras alimastáceas, ciperáceas, elatináceas y litráceas.
<i>Equisetum</i> spp. (colas de caballo)	<i>Galinsoga parviflora</i> (hierba moderna)
<i>Plantago</i> spp. (llantenes)	<i>Portulaca oleracea</i> (verdolaga)
<i>Ranunculus</i> spp. (botones de oro)	<i>Raphanus raphanistrum</i> (rábano silvestre)
<i>Rumex</i> spp. (acederas y acederillas)	<i>Silybum marianum</i> (cardo de María)
<i>Sinapis</i> spp. (mostazas)	<i>Sisymbrium</i> spp. (matacandiles)
<i>Thlaspi arvensis</i> (carraspique)	<i>Veronica arvensis</i> (veronica arvensis)

(Fuente: Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Base de datos 2013)

Tabla 3.3.2.2.2. Especies resistentes al herbicida MCPA.

<i>Achillea millefolium</i> (milenrama)	<i>Aegopodium podagraria</i>
<i>Agrostemma githago</i> (negrilla)	<i>Ajuga</i> spp. (búgala)
<i>Alchemilla bulgaris</i> (pata de león)	<i>Calendula arvensis</i> (caléndula silvestre)
<i>Chamomilla recutita</i> (camomila)	<i>Chrysanthemum segetum</i> (ojos de los sembrados)
<i>Cuscuta europea</i> (cúscuta)	<i>Galium aparine</i> (amor del hortelano)
<i>Lapsana communis</i> (hierba de los pechos)	<i>Linaria</i> spp. (gallos)
<i>Ononis spinosa</i> (gatuña)	<i>Oxalis cernua</i> (trébol de huerta)
<i>Polygonum</i> spp.	<i>Silene</i> spp. (collejas)
<i>Solanum nigrum</i> (hierba mora)	Monocotiledóneas

(Fuente: Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Base de datos 2013)

Los mejores resultados obtenidos en la aplicación del MCPA se consiguen cuando es aplicado en pulverización sobre hierbas jóvenes en crecimiento activo, a baja presión, en el intervalo de temperaturas 5-33 °C. No se deben realizar tratamientos cuando se prevean lluvias inmediatas, ni cuando las plantas se encuentren con rocío, ni durante periodos prolongados de sequía. Se debe tener en cuenta que se trata de un producto fitotóxico para algodón, hortícolas, ornamentales y vid (Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Bases de datos 2013).

En el caso del MCPA las formulaciones más habituales según De Liñán Carral y De Liñán Vicente (2014) son:

MCPA 40% p/v SL: sal amina presentada en forma de concentrado soluble. Herbicida hormonal de baja volatilidad, de acción más lenta y más persistente que el 2,4-D. Resulta efectivo en el control de dicotiledóneas anuales cuando se aplica en post-emergencia de las mismas. Puede ser utilizado en los cultivos siguientes: cebada, lino, maíz, prado de gramíneas, sorgo y trigo.

MCPA 60% p/v SL: sal amina presentada en forma de concentrado soluble para aplicar en post-emergencia de las hierbas a controlar. Resulta eficaz en el control en post-emergencia de dicotiledóneas. Herbicida hormonal de baja volatilidad, de acción más lenta y más persistente que el 2,4-D. Es selectivo y puede ser aplicado en los cultivos siguientes: arroz, cebada, lino, maíz, naranjo, olivo, prados de gramíneas, sorgo y trigo.

MCPA 70% p/v SL: sal amina presentada en forma de concentrado soluble para aplicar en post-emergencia de las hierbas a controlar. Herbicida hormonal de baja volatilidad. Resulta efectivo en el control de dicotiledóneas (hierbas de hoja ancha) cuando se aplica en post-emergencia de las mismas. Resulta selectivo y puede ser aplicado en los cultivos siguientes: cebada, lino, maíz, pastos de gramíneas, sorgo y trigo.

MCPA 40% p/v SL: sal potásica presentada en forma de concentrado soluble para aplicar en post-emergencia de las hierbas a controlar. Herbicida efectivo en el control de dicotiledóneas anuales. Resulta efectivo y suele ser aplicado en los cultivos siguientes: arroz, cebada, lino, maíz, naranjo, olivo, prados de gramíneas, sorgo y trigo.

MCPA 20% + PROPANIL 21% p/v EC: MCPA como éster butilglicólico. Asociación de MCPA: herbicida hormonal, sistémico, selectivo, que es absorbido por vía foliar rápidamente, menos por las raíces, con propanil: herbicida selectivo, no sistémico, que actúa por contacto, presentada en forma de concentrado emulsionable para aplicar en post-emergencia del cultivo y de las hierbas; especialmente estudiada para su empleo en arroz.

3.3.3. CONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUA POR FITOSANITARIOS

Los fitosanitarios son compuestos eficaces para mejorar el rendimiento y calidad de los cultivos. Sin embargo, resultan una importante fuente de contaminación, tanto para las aguas como para el suelo (Kuster et al., 2008; Ochoa et al., 2012; Herмосín et al., 2013), debido al uso indiscriminado de estos productos por gran parte del sector agrícola. En este sentido, la contaminación de suelos y aguas por herbicidas frecuentemente utilizados en el cultivo del arroz, como Bentazona y MCPA (Köch et al., 2010; López-Roldán et al., 2013), son un gran problema medioambiental, especialmente derivado del vaciado de los campos inundados de arroz hacia cauces de agua, a través de desagües. No obstante, hoy en día es inviable el cultivo de arroz sin el uso de estos herbicidas, por lo que se hace necesario un correcto uso de los mismos.

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas; es irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos (Ley de Aguas de 1985, Preámbulo). La mayor cantidad de agua que utiliza el hombre se destina a la agricultura y ganadería (70%), mientras que la industria y el consumo doméstico representan un 20 y 10%, respectivamente (Banco Mundial. Indicadores Mundiales de Desarrollo, 2007).

En los últimos años, en la Unión Europea (UE), los ciudadanos han mostrado un creciente interés por los aspectos relacionados con la contaminación del medio ambiente y con la calidad del agua y de los alimentos que se consumen. En esta línea, uno de los problemas que más preocupa es el de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. En este sentido, se han desarrollado una serie de directivas que intentan

evitar la contaminación de los ecosistemas acuáticos y, por tanto, el riesgo para la población, como son la Directiva Europea sobre la potabilidad del agua, Directiva 80/778/CE, Directiva revisada 98/83/CE, y la Directiva Marco de Aguas 2000/60/CE. La Directiva revisada 98/83/CE establece que el nivel individual de un plaguicida en agua potable no puede exceder la concentración de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, y la suma total de plaguicidas no debe sobrepasar los $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$.

La Directiva Marco de Aguas 2000 se creó precisamente para preservar este elemento tan importante tanto para la sociedad como para la naturaleza, protege todas las aguas, ríos, lagos, costas, y las aguas subterráneas y ofrece la oportunidad de identificar y mejorar áreas de cooperación entre usuarios, legisladores y la industria para minimizar las pérdidas derivadas por el propio uso de producto y establecer futuras mejoras. La manera de minimizar la cantidad de los productos que entren en las aguas superficiales y subterráneas pasa por centrar los esfuerzos en identificar prácticas inadecuadas y modificarlas mediante una mejor gestión agrícola.

Se distinguen tres tipos de soluciones para prevenir que los productos fitosanitarios contaminen las aguas:

- **Soluciones físicas**, tales como cubiertas vegetales vivas o inertes entre los campos y los cauces de agua, infraestructuras agrícolas y sistemas de drenaje.
- **Soluciones técnicas**, tales como mejoras de la maquinaria para evitar que la pulverización escape fuera de las zonas objetivo, una tecnología de limpieza para los equipos de aplicación en el propio campo, el vertido directo del formulado en los tanques de aplicación y un control en el agua de riego para que un exceso de agua no arrastre trazas de producto a las aguas subterráneas. A tal efecto, el 27 de Julio de 1999 entró en vigor el Reglamento General de Circulación de Vehículos (aprobado por el RD 2822/98 de 23 de Diciembre), el cual exige la legalización de las cubas de fitosanitarios y remolques puestas en funcionamiento con anterioridad al 27 de Julio de 1999, los “carros” o remolques adquiridos con posterioridad a esta fecha deben disponer de la ficha técnica expedida por el fabricante.

- **Soluciones educativas**, tales como la formación de los agricultores mediante cursos, charlas, simposios, etc. impartidos por profesionales en el sector, además de tratar de conseguir la concienciación ciudadana.

La industria ha identificado las fuentes de entrada de fitosanitarios en los sistemas acuíferos que se dividen entre "difusas" y "concretas" (Tabla 3.3.3.1).

Tabla 3.3.3.1. Fuentes de entrada de productos fitosanitarios al agua.

Fuentes	Causas	Tipos de Aguas afectadas	
Difusas	Deriva de la pulverización	Acequias Charcas Arroyos Ríos	
	Volatilización y precipitación		
	Escorrentía superficial		
	Lixiviación	Aguas Subterráneas	
Concretas	Llenado del tanque, salpicaduras, equipos en mal estado	Aguas subterráneas y superficiales	
	Lavado de equipos y gestión de residuos		
	Sumideros y escurrimientos		
	Directa por la sobre-utilización	Acequias	Arroyos
		Charcas	Ríos

(Fuente: AEPLA, 2011)

El agua es un recurso frágil, sólo una gota de un producto puede contaminar miles de litros de agua y esta contaminación puede permanecer durante mucho tiempo en las aguas subterráneas. La contaminación de los ecosistemas acuáticos, por plaguicidas, produce una gran variedad de efectos, los cuales dependen de algunos factores básicos como la concentración de plaguicida, el tiempo de exposición, las características

ambientales del ecosistema y la presencia de otros tóxicos (Andreu, 2008). Hay que tener presente, que las complejas interacciones entre los plaguicidas y los componentes abióticos y bióticos del ecosistema pueden favorecer o disminuir su toxicidad sobre los organismos acuáticos. Por este motivo, parece necesario estudiar el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente, bajo determinadas condiciones abióticas como la degradación por luz solar, frente a cambios de pH u oxígeno disuelto, ciclos de temperatura a lo largo del día y las interacciones entre estas variables (Andreu, 2008).

Sin embargo, y a pesar de los esfuerzos centrados en evitar la contaminación de las aguas, existen diversos estudios que ponen de manifiesto la contaminación de las aguas de los ríos españoles por fitosanitarios (Garrido et al., 2000; Carabias-Martínez et al., 2003; Sánchez-Camazano et al., 2005; Kuster et al., 2008; Hermosín et al., 2013), destacando el aumento de la contaminación de las aguas por fitosanitarios derivada de su uso en el cultivo del arroz (Mañosa et al., 2001; Köch et al., 2010; Suárez-Serrano et al., 2010; Ochoa et al., 2012). En el estudio realizado por Köch et al. (2010), en el delta de río Ebro encontraron cantidades de MCPA de hasta $4.2 \mu\text{g L}^{-1}$, valores muy superiores a los permitidos por ley. López-Roldán et al. (2013) también encontraron valores por encima del umbral permitido para el herbicida MCPA en el río Llobregat.

Como consecuencia, algunos investigadores relacionados con el medioambiente opinan que el uso de plaguicidas en agricultura debe ser reducido o prohibido, a causa del riesgo de la retención de estos compuestos por las cosechas y suelos y de su posterior incorporación a la cadena de alimentos. Por otro lado, investigadores en el ámbito de la agricultura argumentan que el uso continuado de grandes cantidades de plaguicidas es esencial para alcanzar rendimientos máximos (Fernández-Cornejo et al., 1998). Una alternativa razonable a estas dos consideraciones extremas debe estar encaminada a obtener un mejor conocimiento de la evolución de los plaguicidas en el suelo, es decir, de los procesos que afectan a estos compuestos y de la implicación de los mismos en su persistencia y bioactividad (Albarrán et al., 2003; López-Piñeiro et al., 2010). Con este conocimiento el impacto ambiental del uso de un plaguicida en agricultura podría ser evaluado más exactamente, hecho que justifica la importancia de trabajos como el que es objeto de esta tesis.

Se han desarrollado tecnologías, como las formulaciones de liberación controlada, en las cuales, sólo una parte del ingrediente activo está inmediatamente disponible, el resto se encontraría atrapado en una matriz inerte, de manera que, el plaguicida es liberado lentamente en el tiempo, de acuerdo con el mecanismo específico de liberación controlada. Muchos investigadores han informado acerca de los efectos de las tecnologías de liberación controlada en la disminución de las pérdidas de plaguicidas por procesos como lixiviación (Johnson y Pepperman, 1995; Bruna et al., 2009), degradación (Wienhold y Gish, 1992; Wienhold et al., 1993; Maqueda et al., 2009), escorrentía (Mills y Thurman, 1994) y volatilización (Wienhold et al., 1993) con el consiguiente beneficio para todos, incluidos los agricultores que precisarán de menores cantidades de productos fitosanitarios, lo que producirá una disminución en sus gastos de producción. Se han empleado una gran variedad de sistemas para controlar la liberación de los plaguicidas, como la encapsulación mediante el empleo de alginatos (Connick, 1982), atrapamiento con ligninas (Riggle y Penner, 1987, 1988), encapsulación con almidón (Shasha et al., 1976; Wing, 1989; Schrieber et al., 1993 y 1994) y microencapsulación (Dayley, 1991, 1993; Gimeno, 1996; Bhan et al., 2014; Garrido et al., 2014).

Gran parte de la bibliografía consultada sugiere que los problemas de contaminación asociados al uso de plaguicidas en los suelos de cultivo pueden estar asociados al continuo empobrecimiento en materia orgánica que sufren dichos suelos, debido a que, en muchos casos, la adsorción es el principal proceso que regula la lixiviación (Albarrán et al., 2004; Cabrera et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2010, 2012; Cañero et al., 2012). En este sentido, una de las prácticas más recomendadas para incrementar la adsorción de herbicidas por el suelo y, en consecuencia, disminuir el riesgo de contaminación de acuíferos es el incremento de materia orgánica del suelo (Cañero et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2012, 2013a y 2014). Así, la utilización de técnicas como no laboreo o siembra directa, que incrementan la materia orgánica de los suelos, pueden controlar o minimizar la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por los herbicidas incorporados al suelo (Potter et al., 2014; Aslam et al., 2015). Por otro lado, los sistemas de agricultura de conservación, como la siembra directa, aumentan la conectividad de macroporos, que a su vez aumenta la lixiviación de plaguicidas (Alletto et al., 2010). Por ello, es de vital importancia el estudio pormenorizado del efecto de la práctica de siembra directa sobre la adsorción y lixiviación de herbicidas y, en especial, en

los herbicidas empleados en el cultivo de arroz, donde la elevada cantidad de agua de riego utilizada puede hacer que exista una mayor lixiviación de los mismos.

3.4. PROCESOS QUE AFECTAN AL COMPORTAMIENTO DE LOS FITOSANITARIOS EN EL SUELO

Los plaguicidas pueden incorporarse al suelo a través de tres vías principales. En primer lugar está la aplicación directa, típica de tratamientos sobre la superficie de los suelos, en segundo lugar está la aplicación sobre las partes aéreas de las plantas, a través de las cuales puede, posteriormente, ser arrastrado al suelo por efecto de la lluvia o por el viento, y en tercer lugar, por medio de restos vegetales desprendidos durante la cosecha o de forma natural, que transportan restos de plaguicidas al suelo (Cañero, 2012) (Figura 3.4.1).

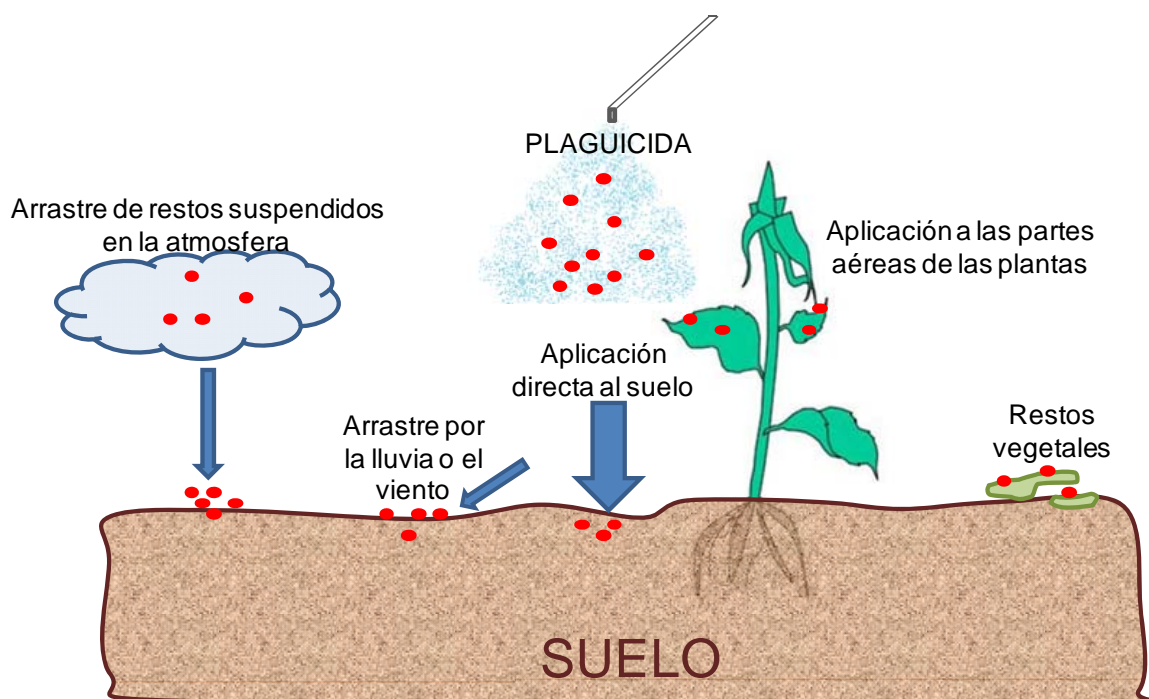


Figura 3.4.1. Mecanismos de entrada de los plaguicidas al suelo.

Una vez que los plaguicidas se encuentran en el suelo, entran a formar parte de un sistema dinámico en el que intervienen una serie de fenómenos físicos, químicos y biológicos, que regulan la movilidad del herbicida y su transformación en el suelo (Blasioli et al., 2011), como queda representado en la Figura 3.4.2.

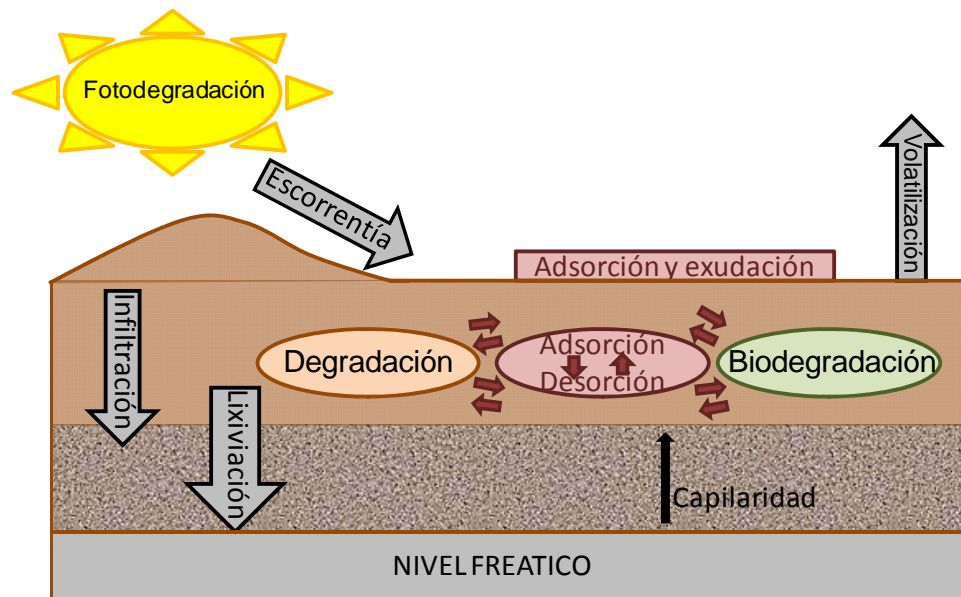


Figura 3.4.2. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Todos estos procesos actúan de forma simultánea y aleatoriamente, afectándose unos a otros. De todos los procesos que afectan al comportamiento de los plaguicidas en el suelo, el proceso de adsorción es el más importante de todos ellos, debido a que es el que determina la cantidad de plaguicida disponible para todos los demás (Cornejo et al., 2005; López-Piñeiro et al., 2011c), de modo que procesos tan importantes como lixiviación y degradación pueden verse afectados (Ferreira et al., 2002; Alleto et al., 2010, 2013).

Los procesos que afectan a los plaguicidas en el suelo se dividen en dos grandes grupos: procesos de transferencia y procesos de transformación.

Los **procesos de transferencia** son aquellos por los que el plaguicida pasa de un medio a otro sin experimentar transformación química, por tanto, el plaguicida conserva la funcionalidad para la cual se ha diseñado.

Los **procesos de transformación** son aquellos en los que el plaguicida se transforma o degrada en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor actividad.

En ambos procesos, el plaguicida puede originar problemas en el ambiente, bien por llegar a un punto no deseado o porque al transformarse en otro producto, su toxicidad puede variar. A su vez, estos procesos pueden acelerar la eliminación del plaguicida en el medio, o bien su transformación en otro producto no tóxico, marcando así estrategias para

evitar sus efectos no deseados. Los procesos de transferencia y transformación que afectan a la dinámica de los plaguicidas en el suelo quedan identificados en la Tabla 3.4.1.

Tabla 3.4.1. Diferentes procesos de transferencia y transformación en la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Procesos de Transferencia	Procesos de Transformación
Adsorción-desorción	Degradación biótica
Lixiviación	Degradación abiótica:
Escorrentía	Reacciones hidrolíticas o de sustitución
Volatilización	Reacciones fotolíticas
Absorción por plantas y organismos	Reacciones redox

3.4.1. PROCESOS DE TRANSFERENCIA

Los procesos de transferencia están constituidos por los procesos de adsorción-desorción, lixiviación, escorrentía, volatilización y absorción por plantas y organismos, como se ha indicado en la Tabla 3.4.1.

3.4.1.1. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Adsorción se define como la transferencia de una sustancia química de una fase, sea esta líquida o gaseosa, a la superficie de una fase sólida sin sufrir cambios en la composición de esta última (Osgerby, 1970). El soluto adsorbido a la fase sólida recibe el nombre de adsorbato y el sólido recibe el nombre de adsorbente. La adsorción de plaguicidas en suelos es uno de los principales factores que controlan las transformaciones experimentadas por estos compuestos. La disponibilidad de un plaguicida en fase disuelta en un suelo determina tanto la eficacia de su aplicación como la posibilidad de lixiviación y contaminación de las aguas subterráneas (Alletto et al., 2013). Por esta razón, en las últimas décadas se ha prestado especial atención al estudio de la adsorción de plaguicidas en los sistemas suelo-agua. La determinación de equilibrios en batch y el cálculo de los coeficientes de las isothermas de adsorción es el método más extendido para estudiar la adsorción de contaminantes en suelos a escala de laboratorio (Koskinen y Cheng, 1983; Álvarez-Benedí et al., 1998; López-Piñeiro et al., 2010; Ghosh y Singh, 2013).

La adsorción de un plaguicida (adsorbato) en el suelo (adsorbente) es la atracción molecular entre los plaguicidas y los compuestos minerales y orgánicos del mismo, proceso que podría llevarse a cabo tanto en los macroporos como en los microporos del suelo (Calvet, 1989). Los procesos de adsorción-desorción vienen determinados, en gran medida, por la cantidad de superficie de contacto del sólido, que es inversamente proporcional al tamaño, por lo que los principales componentes del suelo implicados en la adsorción serán los constituyentes de las fracciones más finas o fracción coloidal en sus dos vertientes: orgánica e inorgánica (Bailey y White, 1970; Liu et al., 2008).

El estudio del proceso de adsorción nos permite conocer los mecanismos que presenta y poder comparar, tanto entre adsorbatos diferentes (plaguicidas) como entre adsorbentes diferentes (suelos) y en diversas condiciones (Beck et al., 1993; Cabrera et al., 2011). A partir de la concentración de equilibrio (C_e), se calcula la cantidad de plaguicida adsorbido en cada muestra de suelo (C_s). Normalmente esta adsorción se mide en condiciones de equilibrio, después de hacer interaccionar un volumen (V) y una concentración inicial (C_i) de adsorbato, con una determinada cantidad de adsorbente (m). De manera que C_e y C_s esta relacionados por la siguiente expresión:

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

En la cual C_e es la concentración de soluto en solución y C_s es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del sólido. Se asume, que C_s depende linealmente de C_e , y se define un coeficiente de distribución, K_d , como:

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

Sin embargo, la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en solución no siempre es lineal, por lo que el valor de K_d depende de la concentración a la que se evalúe.

El proceso de las isotermas de adsorción consiste en medir la cantidad de plaguicida adsorbida a diferentes concentraciones manteniendo constante la temperatura. Las isotermas de adsorción se construyen representando la cantidad de plaguicida adsorbida (C_s) frente a la concentración de plaguicida en la solución de equilibrio (C_e).

Existen diferentes tipos de isothermas, y cada una de ellas nos informa acerca de los tipos y mecanismos de adsorción (Calvet, 1989). Giles et al. (1960) describieron cuatro tipos diferentes de isothermas dependiendo de su forma y, especialmente, la del tramo inicial, las cuales informan del mecanismo de adsorción, la naturaleza del adsorbato y la superficie del adsorbente. En la Figura 3.4.1.1.1 se muestran los cuatro tipos de isothermas de adsorción que a continuación se describen:

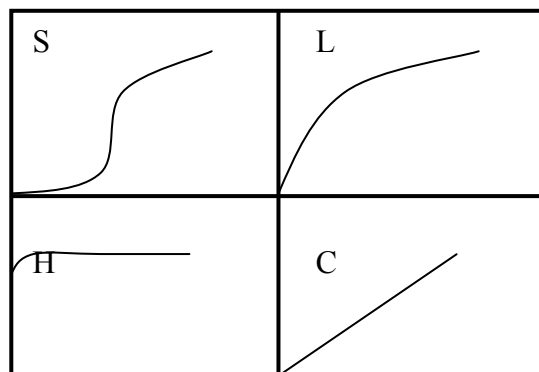


Figura 3.4.1.1.1. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., 1960.

Isothermas tipo S: la adsorción mejora a medida que la concentración de adsorbato aumenta. Lo cual 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.

Isothermas tipo L: la curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de adsorbato encuentren sitios de adsorción vacantes. Estas isothermas indican una fuerte atracción molecular 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 isothermas 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: se consideran un caso especial de las isotermas tipo L y se observan cuando existe una alta afinidad entre el adsorbato y la superficie adsorbente de forma que, a bajas concentraciones, se adsorbe todo. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos voluminosos como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.

Isotermas tipo C: se caracterizan por la existencia de una relación lineal entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la concentración del mismo en la solución de equilibrio. Estas isotermas se suelen dar entre adsorbentes porosos y relativamente puros y en el caso de que haya una mayor atracción entre el adsorbato y el adsorbente que entre el adsorbato y el solvente. Ejemplos de sistemas que muestren este tipo de isoterma son interacciones entre compuestos no-iónicos y superficies orgánicas. La mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentraciones muy bajas dan este tipo de isotermas en cualquier adsorbente.

Para la representación cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción. Las ecuaciones de Freundlich (Freundlich, 1907) y Langmuir (Langmuir, 1918) son las que mejor se adaptan a diferentes plaguicidas.

Ecuación de Freundlich: en la bibliografía consultada se puede comprobar que, habitualmente, la adsorción de plaguicidas está mejor descrita por esta ecuación que por la de Langmuir (Wood et al., 1987; Chester et al., 1989; Vadi y Tolou, 2011). Es puramente empírica por lo que no establece consideraciones teóricas acerca del proceso de adsorción, de forma que:

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

O lo que es equivalente, en términos de linealidad:

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

En estas ecuaciones, C_s es la cantidad de soluto adsorbido a la concentración de equilibrio C_e , mientras que K_f y n_f son constantes características que pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de $\log(C_s)$ frente a $\log(C_e)$.

El valor absoluto de K_f se corresponde con la cantidad de soluto adsorbido para una concentración de equilibrio $C_e = 1$ y es considerado como una medida de la capacidad de adsorción del sólido para el soluto en cuestión. El parámetro n_f se corresponde con la pendiente de la representación lineal de $\log(C_s)$ frente a $\log(C_e)$ y se considera una medida de la intensidad de adsorción. Los valores de K_f pueden considerarse para comparar la capacidad de adsorción de diferentes sistemas adsorbente-adsorbato siempre que las condiciones experimentales hayan sido las mismas (Bowman y Sans, 1985) y los valores de n_f sean similares (Hance, 1967), pero es importante que el valor de $C_e = 1$ esté dentro o muy cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín et al., 1987).

Cuando $n_f = 1$ la ecuación de Freundlich se expresaría:

$$C_s = K_f \cdot C_e$$

Es decir, la condición de linealidad entre C_s y C_e se cumple y K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d , que es independiente de la concentración. Cuando $n_f \neq 1$ el error inducido al asumir una relación lineal entre C_s y C_e depende del valor de n_f y de la concentración. A medida que n_f se aleja de la unidad las diferencias entre K_f y K_d se hacen mayores, especialmente para valores de C_e muy diferentes a 1 (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karickhoff, 1990).

Debido a la importancia que tiene la materia orgánica en la adsorción de muchos plaguicidas, fundamentalmente los pocos solubles en agua (Chiou, 1989), se suele expresar el coeficiente de distribución K_d en función del contenido en carbono orgánico total (COT) del suelo (Lambert, 1968; Albarrán et al., 2003, 2004) a través de la ecuación:

$$K_{co} = \frac{K_d}{COT(\%)}$$

Ecuación de Langmuir: está basada en una serie de consideraciones teóricas. Fue inicialmente desarrollada para la adsorción de gases en sólidos en base a las siguientes suposiciones:

1. La superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción

2. Cada sitio puede ser ocupado por una molécula de adsorbato, por lo que la adsorción corresponde a una monocapa
3. La energía de adsorción es igual para todos los sitios de la superficie del adsorbente
4. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas

En términos de concentración la ecuación de Langmuir puede expresarse:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m \cdot L}$$

En la cual C_s es la cantidad de soluto adsorbido a la concentración C_e , C_m representa la cantidad de adsorbato correspondiente a una monocapa de la superficie y L es una constante que depende de la energía de adsorción. Los valores C_m y L pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de (C_e/C_s) vs C_e .

El proceso inverso al de adsorción se denomina **desorción**, y es el proceso por el cual las moléculas adsorbidas vuelven a la solución del suelo o a su fase gaseosa, que puede ser total, en cuyo caso se habla de adsorción reversible (Wauchope y Myers, 1985; Monkiedje y Spiteller, 2002), o puede que no lo sea en su totalidad, y en este caso hablamos de adsorción irreversible (Koskinen y Cheng, 1983, Cox et al., 1994b; Fogg et al., 2003). Se puede dar el caso que las especies adsorbidas en la adsorción no tengan el mismo comportamiento que en la desorción, dicha ausencia de singularidad entre los procesos de adsorción y de desorción observadas en las isothermas de adsorción-desorción, se conoce como **histéresis**. Dicha histéresis es otro aspecto de gran importancia en lo que respecta a la dinámica de los plaguicidas en el suelo. Aunque algunos autores han apuntado que la histéresis frecuentemente encontrada en las isothermas de adsorción-desorción de plaguicidas en suelos puede deberse a mecanismos experimentales (Koskinen et al., 1979), los fenómenos de histéresis pueden reflejar, también, la presencia de plaguicida fuertemente adsorbido o atrapado en los poros de la materia orgánica o de las partículas de arcilla, de forma que el plaguicida se encuentra irreversiblemente adsorbido a los coloides del suelo (Di-Toro y Horzempa, 1982; Wauchope y Myers, 1985).

Los coeficientes de histéresis se pueden calcular como el cociente entre los valores de n_f de la adsorción y la desorción (López-Piñeiro et al., 2012):

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

La información que nos proporciona el proceso de adsorción-desorción es muy valiosa, desde el punto de vista cuantitativo, al determinar la cantidad de plaguicida presente en la solución del suelo, se conocerán los posibles efectos en determinados procesos que se verán disminuidos al permanecer el plaguicida en cuestión adsorbido a las diferentes fases del suelo, como por ejemplo, la volatilización y la biodisponibilidad (Chester et al., 1989; Walker et al., 1989, Cox et al., 1994a, 1999b; Cabrera et al., 2008b); el transporte por escorrentía y el movimiento vertical de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo (Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2010; Alletto et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2010, 2011c, 2013a), disminuyendo así el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (Nicholls, 1988; Weber et al., 1986; Cox et al., 2000a; López-Piñeiro et al., 2013a). Por otro lado, los procesos de adsorción pueden catalizar procesos de degradación química (Mortland, 1970; Chester et al., 1989, Cox et al., 1994b).

Es necesario tener en cuenta que la adición de residuos orgánicos, al aumentar el contenido en materia orgánica del suelo (López-Piñeiro et al., 2002, 2007), puede dar lugar a un incremento en la adsorción de compuestos orgánicos como los plaguicidas (Barriuso et al., 1996; Cox et al., 1997, 2000b; Socías-Viciano et al., 1999; Morillo et al., 2002; Fernandes et al., 2003; Albarrán et al., 2003; Delgado-Moreno et al., 2007; Cabrera et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2010, 2011c), siendo la materia orgánica uno de los principales componentes del suelo en lo que respecta a la adsorción de los mismos. Es por ello que, la implantación del laboreo de conservación al aumentar el contenido en materia orgánica de los suelos, puede aumentar la adsorción de herbicidas (Larsbo et al., 2009), minimizando el riesgo de contaminación de aguas subterráneas y superficiales (Potter et al., 2014; Aslam et al., 2015).

Los factores que pueden afectar al proceso de adsorción-desorción de los plaguicidas en los suelos son los siguientes:

- Composición físico-química de los plaguicidas
- Estructura y composición coloidal del suelo
- Características de la solución del suelo (conductividad, pH, naturaleza)

- Climatología

Una vez identificados los factores que afectan al proceso de adsorción-desorción, se analizará detalladamente cada uno de ellos por separado.

- **Composición físico-química de los plaguicidas**

Dentro del cual se distinguen:

1. Características de los plaguicidas

La naturaleza de la estructura molecular es una de las características que más influyen en los mecanismos de interacción que pueden tener lugar entre el plaguicida y la superficie del adsorbente (Bailey y White, 1970). Tiene una gran importancia la presencia de grupos polares con capacidad de aceptar o donar electrones (Koskinen y Harper, 1990), como uno de los principales mecanismos de interacción, o bien, su total ausencia, lo que determina la hidrofobicidad de las moléculas y por tanto otros mecanismos de interacción.

2. Tamaño molecular

El tamaño molecular tiene un notable efecto sobre la magnitud de la adsorción y sobre su posibilidad de adsorberse en la superficie externa de las partículas más pequeñas de los coloides del suelo, sobre todo de las partículas expansibles como es el caso de las esmectitas. Además, el tamaño de la molécula influye en la solubilidad en agua y por tanto en la adsorción de forma indirecta. De manera general, la solubilidad en agua disminuye conforme se incrementa el peso molecular del plaguicida. Existen trabajos donde se correlacionan ambos parámetros con la adsorción del plaguicida a diferentes adsorbentes (Calvet, 1989; Chiou y Kile, 1994; Nemeth-Konda et al., 2002).

3. Polaridad molecular

La polaridad del plaguicida y su distribución son factores muy importantes en el fenómeno de adsorción. Existen plaguicidas catiónicos y aniónicos, pudiendo adsorberse por enlace iónico. En otros, la carga puede ser débil, produciéndose entonces una simple polaridad de la molécula. Pero si la carga del plaguicida es relativamente fuerte, se origina la disociación de la molécula y por tanto una mayor adsorción, siempre proporcional a su

densidad de carga. En este caso la adsorción depende del pH del suelo (Weber, 1982; Che et al., 1992; Weber y Swain, 1993; Trigo et al., 2014).

4. Solubilidad en agua

Algunos autores muestran que la relación entre la solubilidad de un plaguicida y su grado de adsorción no están muy claras (Kanazawa, 1989). Según Chiou y Kile (1994) existe una relación inversa entre la solubilidad en agua de un compuesto orgánico y su adsorción a la materia orgánica del suelo, pero esta relación variará considerablemente según la polaridad del compuesto. En el caso que se considere la adsorción por los componentes minerales, generalmente más abundantes, esta relación es precisamente la contraria, cuanto más polar y más soluble sea el herbicida más se adsorberá.

▪ Estructura y composición coloidal del suelo

La fase sólida del suelo está constituida por materiales orgánicos e inorgánicos (Moore y Reynolds, 1997). De los distintos componentes del suelo, los minerales de la arcilla (principalmente del grupo de las esmectitas), los óxidos metálicos y la materia orgánica aportan gran parte de la superficie responsable de la adsorción de compuestos orgánicos. La importancia relativa de cada uno de estos componentes depende, en gran medida, de las características químicas y estructurales del compuesto orgánico en cuestión.

1. Componentes orgánicos

La fracción coloidal orgánica del suelo está formada por las sustancias húmicas o humus y las sustancias no húmicas, los cuales juegan un papel importante en los procesos de adsorción y en donde se observa una elevada correlación entre la adsorción y el contenido en materia orgánica (Wolfe et al., 1990; López-Piñeiro et al., 2013a).

Los compuestos no húmicos son un grupo de compuestos orgánicos formado por partes de las células, (proteínas, lípidos, ácidos orgánicos, glúcidos) y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos animales y vegetales. Son fácilmente asimilables por los microorganismos, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto (Khan, 1980).

Las sustancias húmicas se forman a partir de las no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de los suelos (Khan, 1980). Las sustancias húmicas se caracterizan por tener una estructura química compleja y disforme, color oscuro, carácter ácido y elevado peso molecular (Aiken et al., 1985). La definición del tipo de sustancia húmica se hace clásicamente en función de su solubilidad en medio ácido o básico (Aiken et al., 1985), lo que constituye a su vez el método de separación y fraccionamiento a partir de los suelos. De acuerdo con este esquema de solubilización las sustancias húmicas se dividen en:

- Ácidos fúlvicos: solubles en medio ácido y alcalino.
- Ácidos húmicos: solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido.
- Huminas: insolubles en ambos.

Los tres grupos expuestos anteriormente, son muy similares estructuralmente entre sí, diferenciándose sólo en el peso molecular y en el contenido de grupos funcionales. Las huminas son insolubles debido a que están fuertemente adsorbidas o enlazadas a componentes inorgánicos del suelo (Khan, 1980).

2. Componentes inorgánicos

Los componentes inorgánicos de la fracción coloidal del suelo, que en términos generales es conocido también por arcilla, se caracterizan por tener una elevada superficie específica y carga eléctrica (Green, 1974). Los minerales de la arcilla están dotados de unas propiedades coloidales muy marcadas, debido a la finura de sus partículas. En los procesos de adsorción son los filosilicatos los que presentan mayor interés (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1984).

▪ **Características de la solución del suelo (conductividad, pH, naturaleza)**

La importancia del pH en el suelo es relevante en los procesos de adsorción debido a que la variación en la carga de la superficie adsorbente puede aumentar o disminuir la adsorción del plaguicida al suelo (Hermosín et al., 1987; Kah y Brown, 2006). Numerosos trabajos han puesto de manifiesto la importancia del pH en los procesos de adsorción (Carrizosa et al., 2000; Li et al., 2001; Pastrana-Martínez et al., 2009; López-Piñeiro et al.,

2013b). Pastrana-Martínez et al. (2009) estudiaron el efecto del pH en la adsorción del herbicida fluroxipir encontrando que, la mayor adsorción del mismo se producía con los menores valores de pH, justificado este hecho por la solubilidad y las mayores interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente bajo estas condiciones de pH. Son numerosos los trabajos que han indicado una mayor adsorción del herbicida MCPA (Alister et al., 2011b; Hiller et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2013b) y Bentazona (Kevin et al., 2003; Boivin et al., 2005; Cañero et al., 2012) a medida que disminuye el pH del suelo. A su vez, el propio plaguicida puede formularse a un determinado pH con el objetivo de favorecer su mejor acción una vez aplicado y conocido el pH de la solución del suelo.

La adición de una enmienda puede modificar el pH, llegándose a dar el caso de una acidificación brusca, dando lugar a un aumento de concentración de sales solubles, las cuales aumentarían la fuerza iónica de la solución del suelo, pudiendo afectar a la solubilidad del plaguicida. Por ello, una modificación en el contenido de materia orgánica puede afectar a la adsorción del plaguicida, tanto que, una comparación de la adsorción en una serie de suelos con diferentes pH puede no ser del todo preciso (Clay et al., 1988; Widmer et al., 1993; Koskinen et al., 1994; Zanini, 2009).

▪ Climatología

Dentro de la cual se diferenciarán la humedad y la temperatura del suelo.

1. Humedad

Un dato importante que afecta directamente a la adsorción de un plaguicida en el suelo es la humedad existente en el mismo que, a su vez, afecta también a la actividad biológica del suelo. La adsorción aumenta al disminuir el contenido en agua del suelo, (Hance, 1967; Calvet, 1989). El contenido de agua en el suelo también puede afectar a la solubilidad de determinados plaguicidas en agua (Bailey y White, 1970).

La efectividad biológica también se ve influenciada por la humedad, correspondiendo a plaguicidas muy volátiles una mayor actividad biológica en suelos secos que en suelos húmedos (Bailey y White, 1964). Esto se ha imputado a que, en condiciones de baja humedad, los compuestos son adsorbidos, siendo la energía de interacción lo

suficientemente débil de forma que, la cantidad de plaguicida disponible, es la suficiente para realizar el efecto biológico deseado. En condiciones de elevada humedad, la adsorción sería menor, así el plaguicida se volatilizaría y tendría una menor actividad biológica.

La humedad del suelo también afecta a la retención de compuestos orgánicos, puesto que los constituyentes minerales y orgánicos pueden alterarse según la humedad (Chiou y Shoup, 1985). En suelos secos, la adsorción de compuestos orgánicos es principalmente debido a los componentes minerales del suelo, mientras que en suelos húmedos es la materia orgánica la que juega un papel más importante. Esto es causado por la fuerte interacción de dipolo entre la fracción mineral del suelo y el agua, la cual excluye a los compuestos orgánicos (Chiou et al., 1985).

2. Temperatura

La temperatura afecta de forma desigual a los diferentes procesos de adsorción y desorción que pueden desarrollarse, debido a que en los procesos de adsorción se produce una reacción exotérmica (Ghosh y Singh, 2013), mientras que en los de desorción se produce una reacción endotérmica. Así, un incremento en la temperatura dará lugar a una disminución de la adsorción y a un aumento de la desorción (Clark et al., 1974), siendo una medida de la fuerza de interacción entre el soluto y la superficie; a mayor fuerza del enlace, mayor es la influencia de la temperatura (Hamaker y Thompson, 1972). Estas diferencias de temperatura se acentúan al realizar un cambio muy brusco sobre la misma, siendo ésta la responsable de las diferencias reflejadas a la hora de comparar los coeficientes de Freundlich (K_f) en la adsorción o desorción. De igual manera, la temperatura afecta a la solubilidad de los plaguicidas, afectando indirectamente a la adsorción en el suelo.

3.4.1.2. LIXIVIACIÓN

Es el parámetro más importante de evaluación del movimiento de una sustancia en el suelo. Está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a factores propios del plaguicida. Este proceso está producido por el agua, que bien procede de las precipitaciones o del riego de los cultivos, de forma que, arrastra o disuelve al plaguicida, produciéndose así, un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo. Este proceso tiene

implicaciones tanto en la efectividad del plaguicida como en la contaminación de aguas subterráneas por estos productos.

La posibilidad de que exista riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas por el transporte vertical de plaguicidas en el suelo está determinado tanto por la velocidad de transporte del plaguicida, como por su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que estos últimos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989; Cox et al., 1994a; Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2008a, 2010; López-Piñeiro et al., 2010, 2011c, 2013a; Potter et al., 2014).

La lixiviación se ve afectada por una serie de factores, de los cuales los más importantes son:

- Características físico-químicas del plaguicida
- Adsorción por los coloides del suelo
- Estructura del suelo y prácticas culturales
- Intensidad y frecuencia de lluvia o riego

Una vez identificados los factores que afectan al proceso de lixiviación, se analizará detalladamente cada uno de ellos por separado.

- **Características físico-químicas del plaguicida**

Las diferentes características físico-químicas del plaguicida que influyen en el proceso de lixiviación son: solubilidad en agua, presión de vapor, ionizabilidad y la naturaleza lipofílica (Weber et al., 1980). Los herbicidas catiónicos son poco móviles debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de intercambio catiónico de los coloides del suelo. Los herbicidas básicos como las s-triazinas presentan una movilidad de baja a moderada, que será dependiente del pH de los suelos, teniendo en cuenta la relación inversa existente entre el pH y la adsorción, de modo que la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que bajo condiciones ácidas. En cambio, los herbicidas ácidos, como Bentazona o MCPA, son muy móviles debido a su baja adsorptividad (Cañero et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2013b). Los herbicidas no iónicos poco solubles en agua, son muy poco móviles en solución debido a su baja solubilidad (Calderón et al., 1999), pero pueden ser móviles en estado gaseoso debido a su alta presión

de vapor, lo que conlleva a su pérdida por volatilización (Glotfelty y Caro, 1975) y los herbicidas muy solubles se caracterizan por ser muy móviles debido a su baja adsorptividad.

▪ **Adsorción por los coloides del suelo**

La movilidad de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo es directamente proporcional a la solubilidad del plaguicida e inversamente proporcional a la adsorción (Beck et al., 1993; Cox et al., 1994a; Albarrán et al., 2003; Peña et al., 2013). Para el caso de la adsorción, los coloides minerales y la materia orgánica son los principales componentes responsables de la adsorción de los plaguicidas en el suelo. En los horizontes más superficiales, la materia orgánica del suelo es el factor determinante, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación (Bouchard y Lavy, 1985; Bouchard et al., 1985), y a medida que aumenta la profundidad es la fracción mineral, arcillas y óxidos metálicos, los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Sato et al., 1986a y b; Beck et al., 1993). Existen numerosos trabajos cuyos datos experimentales para plaguicidas y otros compuestos orgánicos muestran una relación inversa entre adsorción y lixiviación (Araki et al., 2003; Lü et al., 2012; Peña et al., 2013). No obstante, hay que destacar que la adsorción de herbicidas a los coloides del suelo no siempre presenta un efecto inmovilizador, ya que se puede producir un arrastre de plaguicidas adsorbidos a estos coloides, provocando un transporte facilitado. En este sentido, estudios relacionados con la lixiviación de herbicidas (Cox et al., 2007; López-Piñeiro et al., 2013b), demuestran que existe un arrastre de los mismos asociado a la materia orgánica soluble cuando se aplica enmienda orgánica al suelo.

▪ **Estructura del suelo y prácticas culturales**

La movilidad vertical del herbicida a través del perfil del suelo tiene lugar a través de macroporos (flujo preferencial) donde predominan los procesos de transporte hidrodinámico y difusión, y más lentamente a través de microporos donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación, demostrándose que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox et al., 1994a; Barriuso et al., 1997; Loiseau y Barriuso, 2002). Ciertamente es que la estructura del suelo y su porosidad se alteran por prácticas culturales como la adición de residuos (Cox et al., 1997; López-Piñeiro et al., 2011c, 2014), así como por sistemas de laboreo de conservación

(Ramírez et al., 2006), por lo que estas prácticas influyen en la movilidad de los plaguicidas (Cox et al., 1999a; Potter et al., 2014; Aslam et al., 2015).

En cuanto al efecto del laboreo de conservación en la lixiviación de plaguicidas, existe cierta controversia, pues si bien algunos autores encuentran una reducción de la lixiviación bajo laboreo de conservación que atribuyen al mayor contenido en materia orgánica, otros encuentran una mayor lixiviación bajo laboreo de conservación y lo atribuyen a una mayor continuidad de macroporos que no son destruidos por la labor (Alletto et al., 2010). No obstante, ambos procesos, adición de residuos y laboreo de conservación, pueden favorecer la biodegradación y así, disminuir la lixiviación (Ghersa et al., 2000; López-Piñeiro et al., 2013b; Alletto et al., 2010).

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

El aporte de agua al suelo, ya sea por las precipitaciones o por el riego del cultivo, es un factor de gran importancia en lo que se refiere a persistencia y lixiviación de plaguicidas en los suelos. La intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad del agua aplicada afectan enormemente al movimiento y la distribución de los plaguicidas en el suelo. La retención de plaguicidas en el suelo aumenta progresivamente con el tiempo tras la aplicación, por tanto, las lluvias o riegos tras la aplicación tendrán gran influencia en la cantidad de herbicida lavado (Wauchope, 1978) y, en consecuencia, en la contaminación de aguas subterráneas. De este modo, y en el caso del clima mediterráneo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño, el riesgo de lavado y, por tanto, el riesgo de contaminación será mayor que si el plaguicida es aplicado durante la primavera, debido a que, en este último caso, el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas estivales (Nicholls, 1988). En el caso de los plaguicidas aplicados en los arrozales inundados la lixiviación de los mismos se produce de forma continua junto con el agua percolada, aunque ciertas labores como el fanguero, que crea una suela de labor, puede hacer que esta pérdida por percolación sea más lenta.

3.4.1.3. ESCORRENTÍA

La escorrentía consiste en el movimiento lateral del agua superficial y puede ser responsable del transporte de plaguicidas. Este proceso tiene lugar cuando la precipitación o

el riego superan la tasa de infiltración de agua en el suelo. Según Wauchope (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución en el caso de plaguicidas con solubilidades mayores 2 mg L^{-1} .

Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son:

- Condiciones climáticas
- Relieve
- Características del suelo y del plaguicida
- Prácticas agrícolas

La existencia de plaguicidas en las aguas superficiales lejos del lugar de aplicación es un factor indicativo del proceso de escorrentía. La aplicación de plaguicidas al campo conlleva, inevitablemente, la contaminación de las aguas superficiales mediante este proceso, siendo menos acusado este problema cuando las precipitaciones o los riegos no se produzcan en el momento en el que los residuos de plaguicida se encuentren en la superficie. La lluvia o el riego por aspersión pueden lavar el herbicida que se encuentra en las partes aéreas de las plantas, pasando al suelo o al agua, en el caso de los arrozales inundados, desde donde puede ser arrastrado por escorrentía a aguas superficiales cercanas. En el caso de los arrozales inundados la contaminación por escorrentía suele estar provocada por el vaciado de los campos. Por lo general, este vaciado suele realizarse en desagües cercanos que tienen como destino final grandes masas de aguas, como ríos, embalses y/o incluso el mar. Por lo que, la contaminación por plaguicidas disueltos o adsorbidos a partículas coloidales transportadas en suspensión, es un factor de gran importancia. Es por ello, que se hace necesario, en el caso de los arrozales inundados, un correcto manejo del agua de inundación, a fin de evitar la contaminación por escorrentía de masas de agua cercanas.

La dificultad para predecir este proceso hace que los modelos actuales no estimen las concentraciones de plaguicida en las aguas de escorrentía, sino que más bien establecen las condiciones en las que disminuyen las pérdidas y sugieren medidas más apropiadas para minimizar este proceso, como el empleo de formulaciones de liberación controlada.

3.4.1.4. VOLATILIZACIÓN

La volatilización se puede definir como el proceso de transferencia de un compuesto desde la solución del suelo a la fase gaseosa. Este proceso ocurre principalmente durante la aplicación del plaguicida y, posteriormente, afecta al plaguicida que permanece depositado en la superficie del suelo o de las plantas (Thomas, 1982). El fenómeno de volatilización depende de distintos factores como son (Bedos et al., 2002):

- Características del propio plaguicida (presión de vapor y solubilidad en agua)
- Características del suelo (humedad, estructura, porosidad, y contenido en materia orgánica y arcilla)
- Características climáticas (velocidad del viento, temperatura, y balance hídrico)
- Características relacionadas con la aplicación del plaguicida (profundidad, método de riego, prácticas culturales)

El proceso de adsorción se relaciona de forma inversa con el proceso de volatilización (Chester et al., 1989; Taylor y Spencer, 1990). Por tanto, la composición coloidal del suelo es de gran importancia en lo que respecta a la volatilización de plaguicidas en la superficie del suelo, ya que los coloides determinan, en gran medida, las propiedades adsorbentes del suelo, como se ha mencionado anteriormente en el apartado 3.4.1.1. Adsorción-desorción. En el caso de los arrozales inundados, la volatilización de plaguicidas está ligada a la tasa de evaporación del agua de inundación, además de por las características propias del plaguicida.

3.4.1.5. ABSORCIÓN POR PLANTAS Y ORGANISMOS

La aplicación del herbicida en un determinado momento vegetativo puede afectar más o menos, en función de la cobertura vegetal que exista, o en el caso de que la aplicación del producto fitosanitario esté dirigida a seres vivos (tratamiento para el control de insectos y plagas) se verá determinado por el nivel de afectación. Parte del producto fitosanitario es metabolizado al ejercer su acción y, por tanto, degradado; otra parte queda asociada a los organismos, siendo ésta la fracción residual; también se da el caso, al aplicar el producto fitosanitario con maquinaria, que parte del compuesto llegue al suelo, no siendo este su objetivo en determinados casos.

La absorción por parte de la planta de determinados productos fitosanitarios existentes en el suelo se realiza a través del sistema radicular hasta incorporarse al sistema vascular. En la mayoría de los casos, la absorción de estos productos se realiza junto con el agua absorbida, siendo afectada por factores como el grado de adsorción del plaguicida al suelo, solubilidad del producto en agua, etc. En el caso de encontrarse afectados organismos al cual no va dirigido el producto, estos organismos pueden hacerse resistentes a dicho producto, metabolizándolo, de manera que el fitosanitario se puede transformar en compuestos no tóxicos, lo que constituye una vía natural de detoxificación de los mismos (Schmidt y Fedtke, 1977; Araldi et al., 2011).

3.4.2. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN

Los procesos de transformación, como ya se ha comentado, son aquellos por los que el plaguicida se transforma o degrada en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor actividad. Una vez aplicados los plaguicidas al suelo, estos pueden sufrir múltiples cambios, debidos a la degradación química y/o al metabolismo producido por los microorganismos presentes en el suelo. Las transformaciones microbiológicas están catalizadas exclusivamente por enzimas, mientras que en el caso de las transformaciones químicas están mediadas por gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas transformaciones son responsables, en gran medida, de la desaparición del plaguicida del suelo (Cheng y Lehmann, 1985) limitando, de esta forma, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, al producirse cambios en la estructura química del compuesto, pudiendo esto cambiar su funcionalidad, perdiendo efectividad con respecto al organismo a combatir para el cual ha sido diseñado.

La degradación de plaguicidas en los suelos es uno de los factores que favorecen su desaparición del medio y, por tanto, la detoxificación del mismo, hecho que se utiliza actualmente para descontaminar lugares donde se han acumulado estos u otros residuos tóxicos (Felsot y Shelton, 1993; Jarvinen et al., 1994). Esta degradación de plaguicidas puede ser de tipo químico, generalmente por hidrólisis u oxidación-reducción, que viene en su mayoría supeditada por el pH y componentes de los suelos (Clay et al., 1988; Hermosín y Cornejo, 1989). Otro tipo de degradación es la fotoquímica que es relevante en la superficie del suelo y en las aguas. Pero la ruta más importante de degradación de plaguicidas en el suelo es la biológica (Jury et al., 1987), hecho por lo que se está

imponiendo como técnica de descontaminación (Kim et al., 1995). La degradación biológica no sólo depende de la población microbiana presente en el suelo, sino que también de todos los factores que modifican ésta, como cambios de pH, adición de materia orgánica y climatología (Cox et al., 1996; Bolan y Baskaran, 1996; Fernández et al., 2001; López-Piñeiro et al., 2013b), lo que a su vez influye en la movilidad (Cox et al., 1996, 1999b; Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2014; Peña et al., 2015).

En el proceso de transformación se pueden distinguir, la degradación biótica y la degradación abiótica, las cuales se detallan a continuación:

3.4.2.1. DEGRADACIÓN BIÓTICA

La degradación de los plaguicidas producida por el metabolismo de los microorganismos recibe el nombre de degradación biótica o biodegradación. Se estima que entre 5 000 y 7 000 especies diferentes de bacterias pueden existir en un gramo de suelo fértil (Gavrilescu, 2005), lo que puede dar una idea de la magnitud del proceso de degradación por los microorganismos del mismo. El nivel de degradación de plaguicidas por microorganismos puede variar enormemente dependiendo, fundamentalmente, de factores como, tipo de suelo, estructura química del plaguicida, número de microorganismos específicos capaces de degradar un plaguicida concreto y afinidad por dicho plaguicida, así como de otros parámetros medioambientales, como temperatura y humedad edáfica (Parker y Doxtader, 1983; Allen y Walker, 1987; Yen et al., 2003). La actividad metabólica puede variar según los factores expuestos, desde muy rápida (horas), hasta ser una actividad muy lenta (años). Esta actividad se mide a través de la vida media del plaguicida presente en el suelo, parámetro éste definido como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la mitad del plaguicida presente después de una aplicación se descomponga en productos de degradación.

La extensión del metabolismo microbiano puede ir desde transformaciones menores que no afectan significativamente a las propiedades químicas o toxicológicas del plaguicida, hasta procesos de mineralización, como es la degradación del herbicida hasta la obtención de CO₂, H₂O, NH₄⁺, etc. El proceso de transformación enzimática de la mayoría de los plaguicidas es, generalmente, debido a reacciones de oxidación, reducción o hidrolíticas. Las reacciones hidrolíticas y de oxidación pueden ser producidas por hongos y

bacterias, mientras que las de reducción son reacciones típicas de bacterias (Borja et al., 2006). Las reacciones oxidativas tienen lugar únicamente bajo condiciones oxidativas (presencia de oxígeno), las reductivas en condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno), y las hidrolíticas bajo ambas condiciones.

El porcentaje de degradación de plaguicidas disminuye con la adsorción (Delgado-Moreno et al., 2007; Cabrera et al., 2010), proceso influenciado, en gran medida, por el contenido en materia orgánica, aunque el efecto de este constituyente en los procesos de biodegradación puede ser contradictorio. Por una parte, al adsorber el plaguicida reduce la biodegradación (Albarrán et al., 2004; Fernandes et al., 2006; Cabrera et al., 2010). Por otra parte, la materia orgánica puede ser un sustrato nutritivo para los microorganismos, dando lugar a un aumento de la población microbiana y, por tanto, a una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (López-Piñeiro et al., 2013a). En este sentido, estudios realizados por López-Piñeiro et al. (2011a, 2011b) mostraron el efecto positivo de la aplicación de enmiendas orgánicas sobre las actividades enzimáticas del suelo.

Un factor muy importante a tener en cuenta es la frecuencia de empleo de un mismo plaguicida, de manera que, la aplicación repetida de la misma materia activa puede hacer que los microorganismos se adapten a su utilización, aumentando la tasa de degradación. Estudios anteriores han puesto de manifiesto este hecho, de modo que, el empleo reiterado durante años del mismo plaguicida hizo reducir la vida media del herbicida diuron en el estudio realizado por Cabrera et al. (2010) con respecto al estudio en similares condiciones realizado seis años antes por Cabrera et al. (2007).

3.4.2.2. DEGRADACIÓN ABIÓTICA

La degradación abiótica comprende la transformación química y la fotoquímica. Habitualmente, las transformaciones abióticas producen otros compuestos orgánicos, pero no una mineralización completa (Schwarzenbach et al., 1993).

Una transformación química se define como una transformación que tiene lugar en ausencia de luz y sin la mediación de organismos; mientras que las transformaciones fotoquímicas necesitan de la luz. El nivel de degradación puede oscilar mucho dependiendo del mecanismo o tipo de reacción, de la estructura química y de las concentraciones relativas de las especies o componentes que actúen de catalizadores como

protones, hidroxilos, metales de transición y partículas de arcilla. Las degradación abiótica de plaguicidas, salvo en algunos casos, tienen menor importancia ambiental que la biótica (Klöpffer, 1992), puesto que la tasa de reacción es más lenta debido a la competición de los oxidantes por la materia orgánica.

Las reacciones abióticas más importantes que se producen en los sistemas acuáticos incorporan procesos de hidrólisis, óxido-reducción (redox) (Armstrong y Konrad, 1974), y fotólisis; en los sedimentos las reacciones dominantes son las de hidrólisis y redox. Las reacciones de oxidación que tienen lugar en los medios acuáticos pueden estar mediadas por reacciones directas o indirectas de fotólisis, que a su vez dependen de los compuestos orgánicos y sustratos presentes.

En los suelos, las transformaciones abióticas se producen en la fase líquida y en la interfase sólido-líquido. En la fase acuosa del suelo, las reacciones de hidrólisis y redox son las transformaciones abióticas más usuales, aunque también pueden presentarse otras reacciones. Las arcillas, materia orgánica, y óxidos metálicos son capaces de catalizar las reacciones abióticas que se presentan en los suelos (Hayes, 1970; Mortland, 1970; Nearpass, 1972; Cornejo et al., 1983). Los cationes intercambiables pueden también afectar las transformaciones de los compuestos orgánicos.

- **Reacciones hidrolíticas y de sustitución:** los grupos funcionales presentes en las moléculas de plaguicidas son susceptibles de hidrólisis; estas reacciones hidrolíticas son catalizadas por ácidos, bases y/o metales de transición (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}). En consecuencia, parámetros medioambientales como pH, composición mineral y concentración, y contenido en arcilla, pueden afectar, en gran medida, a la tasa de hidrólisis. Aunque se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre la importancia y los mecanismos de la hidrólisis de numerosas materias activas en el suelo (Racke et al., 1997), ésta no ha sido tan ampliamente estudiada como otras importantes vías de degradación (como por ejemplo la biodegradación) en la mayoría de los compuestos disponibles.
- **Reacciones oxidación-reducción:** las reacciones de oxidación-reducción, también conocidas como reacciones redox, son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos. Para que exista

una reacción redox, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte. El reductor es aquel elemento químico que tiende a ceder electrones de su estructura química al medio, quedando con una carga positiva mayor a la que tenía. El oxidante es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con carga positiva menor a la que tenía. Algunas sustancias pueden degradarse rápidamente mediante oxidación en condiciones aeróbicas, mientras que otras, presentan una mayor degradación bajo condiciones anaeróbicas (Racke et al., 1997). En este sentido, en los arrozales inundados, las reacciones de reducción constituyen una importante vía de degradación de los plaguicidas usados en los mismos.

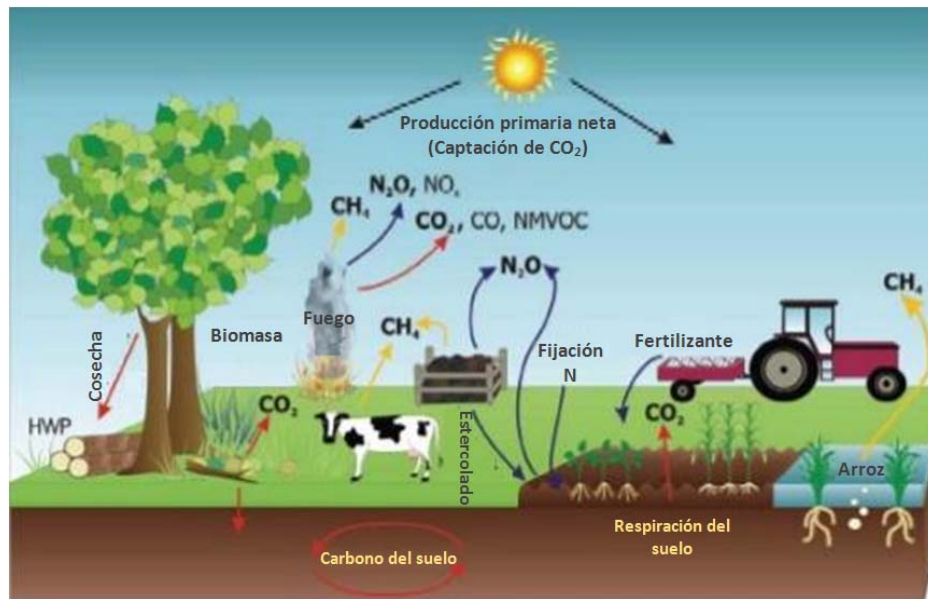
- **Reacciones fotolíticas:** son aquellas que producen una degradación de las moléculas del plaguicida por acción de la radiación solar (Horspool, 1976; Burrows et al., 2003). Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos, donde los plaguicidas pueden ser transportados en disolución o bien adsorbidos a la materia particulada. A medida que el plaguicida penetra en el suelo, los procesos de fotodegradación son menos frecuentes, debido a que la radiación solar puede llegar a atenuarse hasta un 90% en los primeros 0.2 mm del suelo, aunque en periodos calurosos y secos los plaguicidas disueltos en el agua pueden retornar a la superficie del suelo y estar expuestos, de nuevo, a procesos de degradación (Katagi, 2004). La fotodegradación depende de factores como intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, presencia de catalizadores fotoquímicos, grado de aireación del suelo, estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor, etc.), así como su grado de adsorción y textura del suelo (Racke et al., 1997).

3.5. GASES DE EFECTO INVERNADERO

En los últimos años ha habido una creciente preocupación por el calentamiento global y sus efectos sobre el planeta. El calentamiento global provoca un incremento de la temperatura del aire y del océano, deshielo generalizado, y aumento del promedio mundial del nivel del mar (IPCC, 2007a). El aumento de la temperatura del aire, en una tendencia lineal a 100 años (1906-2005), está cifrada en 0.74 °C. El nivel de los océanos ha aumentado desde 1961 a un promedio de 1.8 mm año⁻¹, y desde 1993 a 3.1 mm año⁻¹. En parte, este efecto se debe a la dilatación térmica y al deshielo de los glaciares de los casquetes de hielo y de los mantos de hielo polares. Datos de satélites obtenidos desde 1978 indican que el promedio anual de la extensión de los hielos marinos árticos ha disminuido en un 2.7% por decenio (IPCC, 2007a).

Las principales causas del cambio climático son las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) a la atmósfera. Las emisiones mundiales de GHG por actividades humanas han aumentado, desde la era preindustrial, en un 70% entre 1970 y 2004. El dióxido de carbono (CO₂) es el GHG antropogénico más importante. Sus emisiones anuales aumentaron en torno a un 80% entre 1970 y 2004. La disminución a largo plazo de las emisiones de CO₂ por unidad de energía suministrada invirtió su tendencia a partir del año 2000. Las concentraciones atmosféricas mundiales de CO₂, metano (CH₄) y óxido nítrico (N₂O) han aumentado, notablemente, por efecto de las actividades humanas desde 1750 (IPCC, 2007a). De proseguir con las emisiones de GHG en una tasa igual o superior a la actual, el calentamiento aumentaría y el sistema climático mundial experimentaría numerosos cambios, mayores que los observados (IPCC, 2007a). Es por ello que resulta necesario buscar nuevas alternativas para reducir las emisiones de GHG.

La agricultura y la ganadería son unas de las principales fuentes de emisión de los gases de efecto invernadero, N₂O, CH₄ y CO₂ a la atmósfera. El N₂O es uno de los gases más importantes, producidos en los suelos a partir de los fertilizantes nitrogenados; seguido del CH₄, generado principalmente en el proceso digestivo de los rumiantes y en la descomposición de la materia orgánica en campos de arroz inundados (Datta et al., 2009). El CO₂ es producido principalmente en los procesos de combustión, de descomposición de la materia orgánica y en la respiración de los seres vivos. En la siguiente Figura se muestran las principales fuente de emisión de estos gases a la atmósfera:



(Fuente: IPCC, 2006.)

Figura 3.5.1. Principales fuentes de emisión/absorción de Gases de Efecto Invernadero.

Las actividades agrícolas contribuyen en un amplio porcentaje en las emisiones de GHG: aproximadamente un 60% de N_2O y 39% de CH_4 de las emisiones globales (OECD, 2000). Los suelos agrícolas son considerados también como una fuente importante de emisión de CO_2 a la atmósfera, en el que representan cerca de una cuarta parte de las emisiones de CO_2 por las actividades humanas (Fang et al., 2003). El cultivo del arroz, es considerado una de las principales fuentes de emisión de metano y óxido nítrico de origen antropogénico (Datta et al., 2009). En la Unión Europea en el año 2012 se estima que se emitieron 229 746 Mg de CH_4 y solo en España 57 254 Mg de CH_4 provenientes de la descomposición de la materia orgánica de los campos de arroz inundados (FAOSTAT, 2015).

Aunque la concentración de N_2O en la atmósfera es menor que la de CO_2 , su potencial relativo de calentamiento global es 298 veces superior al del CO_2 (IPCC, 2007b), y la utilización de grandes cantidades de fertilizantes nitrogenados en la agricultura ha incrementado enormemente las emisiones de este gas. La producción de N_2O ocurre, básicamente, en los procesos microbianos de nitrificación, en suelos aeróbicos, y de desnitrificación, en suelos anaeróbicos, siendo considerado más importante el proceso anaeróbico (Mkhabela et al., 2008). La desnitrificación es parte del ciclo del nitrógeno que transforma nitrato (NO_3^-) a gas N_2 . Este es un proceso reductivo y como se trata de una forma de respiración, ocurre en cuatro etapas: NO_3^- a nitrito (NO_2^-), NO_2^- a óxido nítrico

(NO), NO a óxido nítrico (N_2O) y N_2O a N_2 (Van Spanning et al., 2007). En general, las proteínas necesarias para la desnitrificación son solo producidas bajo condiciones anaeróbicas, y si las células de crecimiento anaeróbico son expuestas a O_2 ocurre que la actividad de las proteínas son inhibidas. La nitrificación es un proceso aeróbico en el que el amonio (NH_4^+) es oxidado por bacterias hasta su transformación en nitrito y posteriormente en nitrato (Domínguez et al., 2007).

El CH_4 es uno de los mayores gases de efecto invernadero, su potencial de calentamiento global es sobre 25 veces superior al del CO_2 en un horizonte de 100 años (IPCC, 2007b). Las emisiones anuales de metano procedentes de los campos de arroz son estimadas en un rango comprendido entre 31 y 112 $Mg\ a\ a\ o^{-1}$, que contribuyen entre un 5 a un 19% en las emisiones totales de gases de efecto invernadero (IPCC, 2007c). La producción de arroz debe incrementar el valor de 473 millones de toneladas desde 1990 a un mínimo de 781 millones de toneladas en 2020 (IRRI, 1989), por tanto, las emisiones de metano asociadas a estos campos de arroz pueden también incrementar en un 40-50% (Anastasic et al., 1992) y pueden acelerar los efectos del calentamiento global.

Las variables ambientales que regulan los procesos microbianos de emisión de N_2O y CH_4 en los suelos cultivados de arroz están a su vez determinadas por las distintas prácticas agrícolas empleadas. La producción de GHG en los suelos está condicionada por una serie de factores químicos y biológicos tales como pH, temperatura, potencial redox, contenido en nitrógeno, carbono orgánico y estado de crecimiento de la planta (Hou et al., 2000; Towprayoon et al., 2005). Zheng-Qin et al. (2007) concluyeron que las emisiones de N_2O y CH_4 dependían del suelo en que se cultivase el arroz. Además, la aplicación de pesticidas puede afectar inhibiendo o estimulando ciertas transformaciones microbianas en los campos de arroz, de manera que pueden influir en los procesos de emisión de gases de efecto invernadero (Kumaraswamy et al., 2000). Por otro lado, el manejo del agua de inundación tiene una fuerte influencia sobre las emisiones de estos gases, de manera que se ha observado que la retirada del agua durante el período de inundación determina una disminución en las emisiones de CH_4 , pero frecuentemente aumenta la producción de N_2O (Towprayoon et al., 2005).

Los procesos de emisión de metano de los campos de arroz, incluyendo producción, oxidación y transporte a la atmósfera, son afectados por factores bióticos y abióticos, como

el estado de crecimiento del arroz, temperatura y características del suelo (Kumaraswamy et al., 2000), como contenido en materia orgánica, densidad aparente, porosidad y laboreo, así como la temperatura (Mitra et al., 2002). Así, bajo condiciones aeróbicas del suelo o en suelo aireado, el alto potencial redox previene toda formación de CH₄ o es objeto de oxidación por bacterias metanotróficas (Aulakh et al., 2000). En cambio, para la generación de CH₄ por las bacterias metanogénicas, condiciones del suelo anaeróbicas y potenciales redox inferior a -200 mV son necesarios (Kreye et al., 2007). Por ello, la emisión neta de CH₄ es un balance entre los procesos de emisión por bacterias metanogénicas y la oxidación por la flora metanotrofa. Towprayoon et al. (2005) encontraron que la producción de metano no solo estaba relacionada con el potencial redox, sino también con el estado de crecimiento de la planta de arroz.

En el cultivo de arroz, la mayor parte de la materia orgánica proviene de la planta, tanto de la exudación de compuestos orgánicos como de la descomposición de las raíces (Waschütza et al., 1992). Además, la composición de estos exudados puede variar en función del estado fenológico de la planta (Kerdchoechuen, 2005). Como el metano es principalmente producido en la descomposición de la materia orgánica bajo intensivas condiciones de reducción (Garica et al., 2000), el aumento de la materia orgánica disponible en suelos inundados para su posterior descomposición anaeróbica estimula la metanogénesis (Sass et al., 1991). Así, las emisiones de CH₄ se ven agravadas por incorporación de la paja de arroz u otras enmiendas orgánicas (kumaraswamy et al., 2000; Johnson-Beebout et al., 2009). Por otro lado, Lee et al. (2010) también observaron que la aplicación de veza como abonado verde puede incrementar, significativamente, las emisiones de CH₄ en los campos de arroz inundados. Es por ello que, la descomposición de la materia orgánica procedente de los restos de cosecha sin incorporar al suelo, en el caso del cultivo en siembra directa y el riego con inundación, podrían incrementar las emisiones de CH₄. De aquí, la necesidad de estudiar el efecto que la introducción de estas nuevas técnicas tienen en la emisión de estos gases, debido a que, en algunos casos, las mejoras introducidas en la producción del cultivo podrían generar resultados contradictorios en relación a las emisiones de gases de efecto invernadero.

Varias estrategias se han propuesto en trabajos anteriores para mitigar las emisiones de GHG de los campos dedicados al cultivo de arroz, como la mejora de la gestión de la tierra mediante siembra directa o no laboreo (Pathak y Wassmann, 2007) y el empleo de la

técnica de arroz aeróbico (Nie et al., 2012). En este sentido, Ahmad et al. (2009) concluyeron que el sistema de no laboreo puede ser una estrategia efectiva para reducir las emisiones de GHG proveniente de los campos de arroz y contribuir a aliviar el calentamiento global. Por otro lado, estudios previos indicaron que la producción de arroz aeróbico permitió reducir las emisiones de CH₄ en relación con el arroz inundado (Nie et al., 2012). Otra de las opciones para mitigar las emisiones de CH₄, es el riego intermitente de los campos de arroz, que causa ciclos aeróbicos y anaeróbicos (Zheng et al., 1997 y Huang et al., 2004). Sin embargo, la alternancia entre ciclos aeróbicos y anaeróbicos incrementa considerablemente las emisiones de N₂O en comparación con condiciones aeróbicas o anaeróbicas continuas (Xing et al., 2002). En este sentido, Hou et al. (2000) observaron una relación inversa entre las emisiones de CH₄ y N₂O durante la campaña de cultivo de arroz, con emisiones de CH₄ que ocurren bajo fuertes condiciones de reducción y emisiones de N₂O que ocurren bajo condiciones de oxidación. Towprayoon et al. (2005) concluyeron que un drenaje del campo de arroz a mitad del ciclo, con una duración de 3 días, puede ser una opción para reducir las emisiones de estos gases de efecto invernadero, con un descenso aceptable del rendimiento.

Como se ha comentado con anterioridad, los cambios en el contenido en humedad del suelo pueden tener un impacto directo sobre los procesos de nitrificación y desnitrificación y, por tanto, afecta a la producción de N₂O. Por otro lado, el no laboreo, que deja los residuos de cosecha sobre el suelo, puede incrementar las emisiones de N₂O, debido a que los residuos de cosecha inducen a una mayor actividad microbiana en la superficie del suelo a través de los procesos de nitrificación y desnitrificación (Granli y Bockman, 1994). Además, el aumento de amonio en el suelo, ya sea por una mayor mineralización neta de la materia orgánica del suelo, o por la aplicación de fertilizantes nitrogenados, afecta directamente a la velocidad de nitrificación (Robertson y Groffman, 2007). Asimismo, es esperable que la fertilización nitrogenada se asocie con un aumento en la emisión de N₂O por nitrificación (Zheng et al., 2000).

Por otro lado, debido a que el oxígeno resulta indispensable para las bacterias nitrificantes como aceptor de electrones donados a partir del amonio, la reacción de nitrificación es estimulada en condiciones en las cuales el acceso al mismo es alto. La desnitrificación se desarrolla, únicamente, cuando el acceso al oxígeno por parte de las bacterias desnitrificantes es limitado. En caso contrario, el oxígeno actúa en lugar del

nitrato como aceptor de electrones más eficiente en la respiración bacteriana. Las enzimas que catalizan la desnitrificación son sintetizadas, únicamente, en ausencia de oxígeno, y son inhibidas inmediatamente por aumento del mismo (Van Spanning et al., 2007). Además, estas enzimas inician y ven estimulada su actividad en función del nitrato y carbono orgánico disponible en los suelos. La presencia y el aumento de carbono orgánico en el suelo inciden en el metabolismo de las bacterias desnitrificantes heterótrofas al constituir su fuente de energía, además de por su capacidad de regular el contenido de oxígeno (Conrad, 1996). Es por ello que, las emisiones de N_2O pueden aumentar cuando la inundación desaparece y se ve agravada por la aplicación de fertilizantes nitrogenados (Bronson et al., 1997). En general, el drenaje de los campos de arroz puede incrementar el O_2 disponible en el suelo para la producción de N_2O como un producto intermedio de cualquiera de los procesos de nitrificación o desnitrificación, mientras que la inundación puede crear condiciones estrictamente anaeróbicas y restringe la formación y emisión de N_2O , que por el contrario aumentan las emisiones de metano (Zheng et al., 2000).

Experimentos realizados con suelo homogeneizado han sido usados para identificar un rango de “potencial redox saludable”, dentro del cual la producción de metano y óxido nítrico se reduzca (Yu y Patrick, 2003, 2004). Con algunas variaciones dependiendo del pH, contenido en materia orgánica y en azufre, los valores críticos que rodean el rango saludable son -150 mV, por debajo del cual CH_4 es formado, y +180 mV, por encima del cual N_2O es formado vía nitrificación. Los autores del estudio plantearon la hipótesis de que la emisión de ambos gases podría ser simultáneamente reducida, minimizando el potencial de calentamiento global de la producción de arroz, si los suelos de arroz pudieran ser manejados para mantener este rango de potencial redox saludable. Dado que, en un arrozal inundado se producen en el suelo unas condiciones de anaerobiosis que favorecen los procesos desnitrificadores (liberadores de N_2O) y metanogénicos (liberadores de CH_4), el cultivo aeróbico del arroz podría ser una alternativa, ya que al no producirse las condiciones anaerobias típicas de los suelos inundados, cabría esperar una reducción de los procesos desnitrificadores y metanogénicos.

Los aumentos de la concentración mundial de CO_2 se deben principalmente a la utilización de combustibles de origen fósil y, en una parte apreciable pero menor, a los cambios de uso de la tierra (IPCC, 2007a). Las prácticas de manejo del cultivo agrícola, como el laboreo y el cultivo sin laboreo principalmente, controlan la tasa de pérdidas de

carbono del suelo a través de los gases CO₂, CH₄, etc. y el contenido de carbono del suelo. En este sentido, se ha estudiado que el laboreo acelera la descomposición de la materia orgánica por los microorganismos del suelo y estimula la emisión de gases de calentamiento global (Ali et al., 2009). Además, se ha observado que las pérdidas de CO₂ en un suelo aumentan considerablemente después del laboreo. Así, Kessavalou et al. (1998), estudiaron que el flujo del CO₂ aumentaba en un 69% dentro de los 30 minutos siguiente al laboreo, indicando que la mayor parte del CO₂ atrapado en el suelo es liberado casi instantáneamente, reduciéndose posteriormente este flujo. Reicosky (1997), también encontró que después del incremento de CO₂ inmediatamente después del laboreo, se produce una caída de este flujo dentro de las horas posteriores. Por otro lado, Reicosky (1997) demostró incluso que las emisiones de CO₂ dentro de las 5 horas siguientes al laboreo, dependía del apero utilizado, siendo mayores cuando se utilizaba un arado de vertedera que un chisel. Esto es debido a las diferencias conseguidas en la porosidad del suelo, lo que influye en la difusión del gas. Así mismo, las prácticas de manejo del cultivo, comentadas anteriormente, como la aplicación de estiércol como enmienda, siembra o trasplante de arroz, gestión del agua, recolección de la cosecha, tratamiento de los residuos de cosecha y el arado, influyen en la producción de CO₂ (Makoto et al., 2005). Por otro lado, el no laboreo, al reducir el número de operaciones y por tanto el consumo de combustible, reducirá también las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

España es un país altamente vulnerable a los efectos del cambio climático (EEA, 2010), y es el segundo mayor productor de arroz de la Unión Europea con más de un 20% de la superficie total, por lo que se trata de un país especialmente sensible a la emisión de GHG procedente de los arrozales. Por ello, la adopción de nuevas técnicas de cultivo cobra especial relevancia a la hora de garantizar una producción sostenible y reducir la emisión de GHG. En este sentido, resulta especialmente interesante el estudio de la influencia de técnicas de cultivo cada vez más extendidas (siembra directa o no laboreo, cultivo aeróbico) sobre estas emisiones.



4. MATERIALES Y MÉTODOS

U

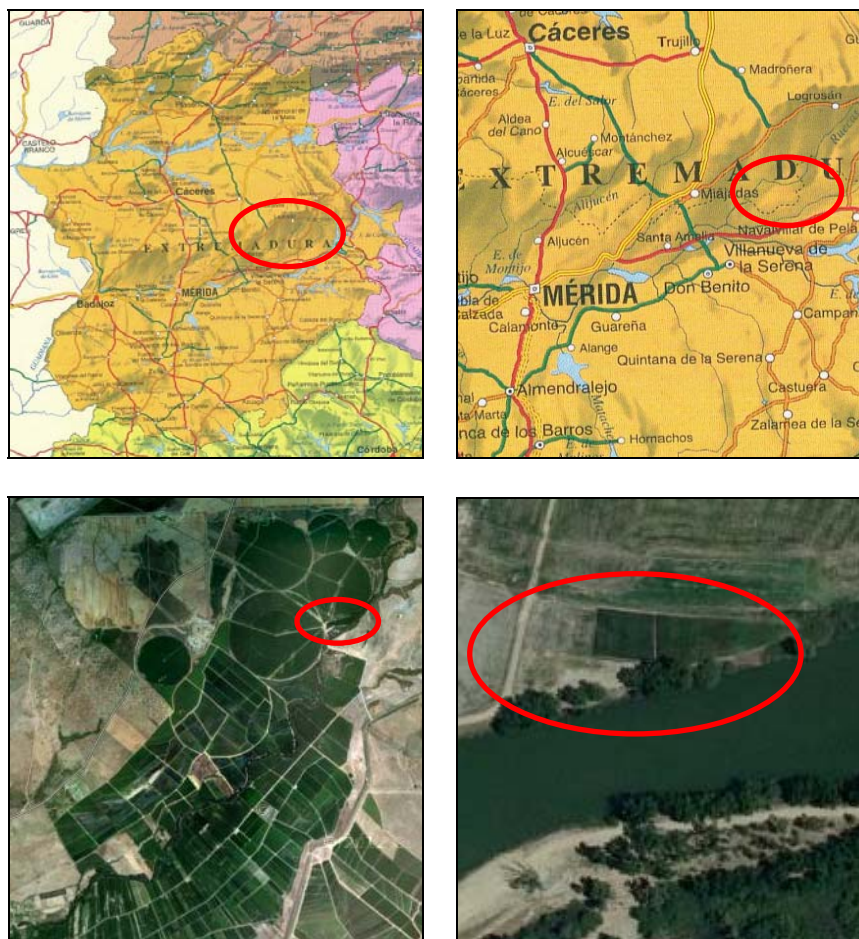
EX

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. LOCALIZACIÓN

Para la consecución de este trabajo se ha desarrollado, durante tres años (2011, 2012 y 2013), una experiencia en la Finca Casas de Hitos, situada en el Término Municipal de Navalvillar de Pela (Badajoz), polígono 1, parcela número 6 (Figura 4.1.1), (Huso 30, coordenadas UTM X: 277788 - Y: 4339618).

Al ensayo se accede a través de una carretera local, que tiene su origen en la EX355 en el punto kilométrico 10, en su margen derecha, dirección Zorita, que enlaza con la localidad de Logrosan, y tras circular 7 km se accede a la finca donde se ubican las parcelas experimentales.



(Fuente: Sigpac, 2015)

Figura 4.1.1. Localización de las parcelas de estudio en el T.M. de Navalvillar de Pela (Badajoz).

La finca tiene una extensión agrícola aproximada de 1 400 ha de regadío, en su mayoría dedicadas al cultivo de maíz, arroz y olivos superintensivos y en los cuales se desarrolla agricultura de conservación. El sistema de riego utilizado en la finca es de dos formas: riego anaeróbico por gravedad (inundación) y riego aeróbico con presión (pivot) y riego por goteo. El agua de riego procede del Canal de las Dehesas que a su vez proviene del embalse de Orellana.

4.2. CLIMATOLOGÍA

Para la clasificación climática de la zona se han tomado datos de la estación meteorológica de Valdivia, situada a 18.3 km de la parcela de ensayo. Los datos climáticos de la zona de ensayo, para los 50 años anteriores a la finalización del ensayo se encuentran recogidos en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Balance hídrico de la zona de ensayo (1963-2013).

	T media (°C)	Pr (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	ΔR (mm)	R (mm)	Df (mm)	Ex (mm)
Enero	7.90	65.2	13.9	13.9	14.1	100	0	37.2
Febrero	9.60	57.3	19.0	19.0	0	100	0	38.3
Marzo	12.4	39.4	36.6	36.6	0	100	0	2.80
Abril	14.3	49.0	50.7	50.7	-1.70	98.3	0	0
Mayo	18.5	36.5	88.6	88.6	-52.1	46.2	0	0
Junio	23.3	22.3	133	68.5	-46.2	0	64.5	0
Julio	26.4	3.1	167	3.10	0	0	163.9	0
Agosto	25.9	5.3	151	5.30	0	0	145.7	0
Septiembre	22.6	26.5	106	26.5	0	0	79.5	0
Octubre	17.2	53.0	61.4	53.0	0	0	8.40	0
Noviembre	11.8	68.2	27.7	27.7	40.5	40.5	0	0
Diciembre	8.30	59.9	14.5	14.5	45.4	85.9	0	0
Anual	16.5	486	869	407	-	-	462	78.3

T Media: Temperatura media; Pr: Precipitación; ETP: Evapotranspiración potencial; ETR: Evapotranspiración real; ΔR: Variación de reserva; R: Reserva; Df: Déficit; Ex: Exceso.

Según la clasificación climática de Papadakis (1966), la zona de ensayo posee un clima Mediterráneo Subtropical, con inviernos tipo Avena y veranos tipo Algodón, con régimen térmico Subtropical Cálido y régimen de humedad Mediterráneo. Destacar que las precipitaciones más abundantes se producen en invierno, aunque los últimos meses de otoño y los primeros de primavera presentan también una pluviometría destacable. En los meses de verano la precipitación es muy escasa, originando un periodo seco que se

extiende durante más de 4 meses, lo que provoca que los cultivos de verano necesiten riego suplementario para su desarrollo.

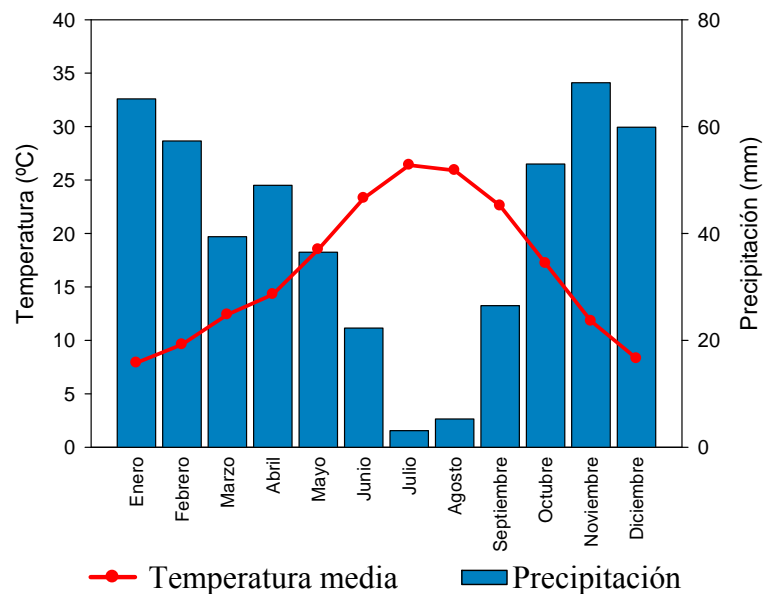


Figura 4.2.1. Diagrama ombrotérmico de la zona de ensayo (1963-2013).

4.3. TRATAMIENTOS Y MANEJO

Para el ensayo se seleccionaron cinco tratamientos con diferentes manejos de cultivo de arroz: 1.- Sistema tradicional del cultivo con laboreo hasta 30 cm y riego por inundación (CTI). 2.- Sistema tradicional con laboreo hasta 30 cm y riego por aspersión (CTA). 3.- Cultivo con siembra directa y riego por aspersión (SDA). 4.- Cultivo con siembra directa y riego por inundación (SDI). 5.- Cultivo con siembra directa, con una antigüedad de 7 años con este manejo, y riego por aspersión (SD7A) (Figura 4.3.1.).

Resaltar que los suelos de los tratamientos SDA, SDI, CTA y CTI pertenecían a una parcela que había permanecido durante, al menos, 10 años sembrada de arroz en inundación y con laboreo convencional. La parcela SD7A procede de una rotación de maíz como cultivo anterior, siendo utilizada para registrar los cambios producidos a largo plazo en los suelos tras la implantación de técnicas de laboreo de conservación y, consecuentemente, los efectos que ocasionen en la dinámica de los herbicidas y emisión de gases de efecto invernadero.

Las experiencias se plantearon en un suelo clasificado como Antrosol Hidrágico (FAO, 2006) en un diseño experimental dirigido, formado por cinco bloques de 600 m²

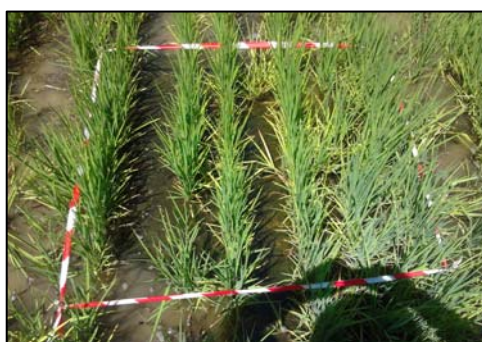
(30x20 m), dentro de los cuales se delimitaron tres subparcelas de 140 m² (7x20 m) y dos pasillos de 90 m² (4.5x20 m) para el seguimiento de la dinámica de herbicidas en campo, como se representa en la Figura 4.3.2.



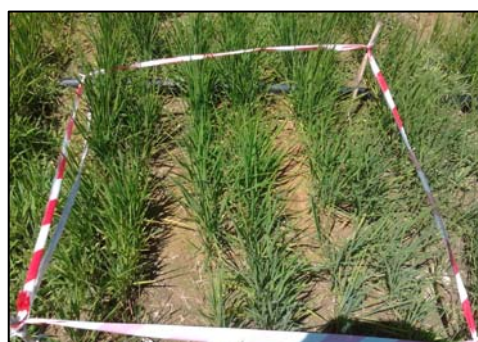
SD7A



SDA



SDI



CTA



CTI

Figura 4.3.1. Ilustración de las parcelas con los diferentes tratamientos.

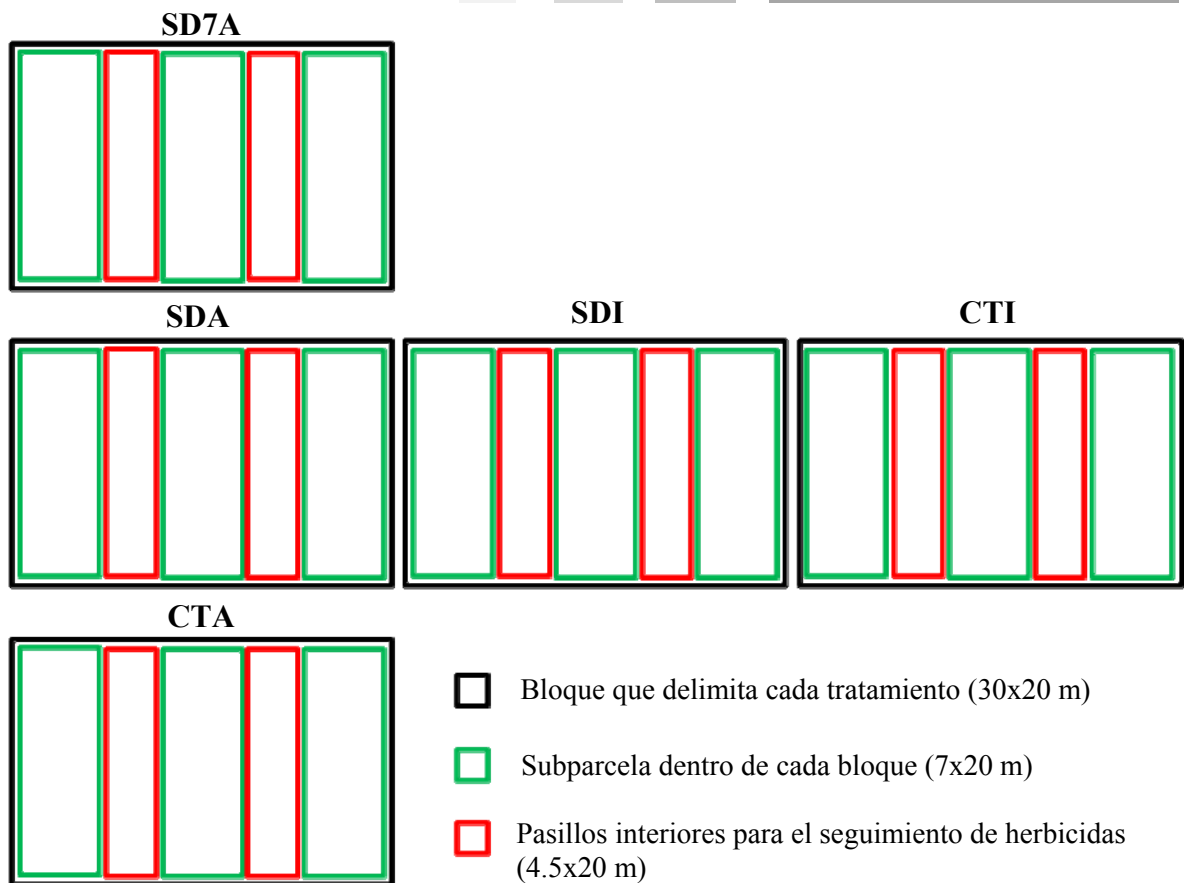


Figura 4.3.2. Mapa esquemático de las parcelas de estudio.

Para el laboreo de los tratamientos CTA y CTI se realizaron pases cruzados de semichisel hasta lograr un adecuado lecho de siembra para el cultivo. Para la siembra de los tratamientos SD7A, SDA y SDI, se utilizó una sembradora de siembra directa de discos. En el tratamiento CTA también se optó por esta misma máquina para la siembra, debido a que, al no ser inundado, requería de algún método para enterrar la semilla. En el caso de la parcela CTI, la siembra se realizó a voleo tras la inundación del campo. La variedad de arroz utilizada en todo el ensayo fue Gladio (tipo Indica, arroz largo), por ser una de las más extendidas en las Vegas del Guadiana al inicio de la experiencia, con una dosis de siembra de 160 kg ha^{-1} . En todos los tratamientos se realizaron los aportes de fertilización adecuados (fondo y cobertera) y los tratamientos de herbicidas necesarios.

El tipo de riego empleado para los tratamientos con aspersión fue un sistema de cobertura total, formado por mangueras de polietileno y aspersores giratorios, mientras que los tratamientos inundados fueron regados utilizando bocas de riego, disponiendo de balates delimitando las parcelas para evitar la pérdida de agua (Figura 4.3.3). Se instalaron

programadores de riego en el sistema, para que las aportaciones de agua se realizaran automáticamente y controlando en todo momento el agua aportada.



Figura 4.3.3. Sistemas de riego empleados. Riego por aspersión con cobertura total de aspersores (izquierda) y riego por inundación con balates (derecha).

La cantidad de agua aportada fue la necesaria para mantener, en todo momento, un contenido de humedad del suelo del 70% de la capacidad de campo, (límite inferior indicado por Stevens et al. (2012) para un correcto desarrollo del arroz) en el caso de los bloques regados por aspersión, y mantener una cota de agua constante en el caso de los tratamientos irrigados por inundación. Las cantidades de agua aportadas al cultivo en cada tratamiento son las que se recogen en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1. Cantidades de agua aportadas al cultivo ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) en cada campaña.

Tratamiento	Año		
	2011	2012	2013
SD7A, SDA, CTA	7 010	6 705	7 799
SDI	11 470	12 437	12 120
CTI	24 399	34 290	32 235

Resaltar que aunque los tratamientos SDI y CTI recibieron el mismo riego por inundación, el mayor consumo de agua por parte del tratamiento CTI fue debido a las condiciones físicas del terreno, más desfavorables en este tratamiento. Así, las grandes pérdidas de agua por percolación registradas en CTI hicieron necesario incrementar la cantidad de agua aportada para mantener la cota de agua a una altura constante (10-15 cm).

Las operaciones de cultivo que se han realizado en los diferentes tratamientos, durante los tres años de experimentación, son las que se muestran en la siguiente Tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2. Operaciones realizadas en los diferentes tratamientos.

Fecha	Operación	Material	Tratamiento
Abril	Aplicación de herbicida residual y de contacto	Pendimetalina y Glifosato	SD7A, SDA, SDI
Abril	Fertilización (abonado de fondo N-P-K)	550 kg ha ⁻¹ (9-18-27)	SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI
Abril	Laboreo del terreno	Tractor+semichisel	CTA, CTI
Mayo	Aplicación de herbicida residual y de contacto	Pendimetalina y Glifosato	SD7A, SDA, SDI
Mayo	Siembra con máquina de siembra directa	160 kg ha ⁻¹ Var. Gladio	SD7A, SDA, SDI, CTA
Mayo	Tratamiento con herbicida de contacto	Oxidiazon	SDI, CTI
Mayo	Riego por aspersión e inundación		SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI
Mayo	Vaciado del campo de inundación hasta nascencia del arroz		SDI
Mayo	Siembra a voleo	160 kg ha ⁻¹ Var. Gladio	CTI
Junio	Corte del riego y vaciado		SDI, CTI
Junio	Aplicación herbicidas de contacto	Penoxulam, Cyhalofop	SDI, CTI
Junio	Inundación		SDI, CTI
Julio	Primer abonado de cobertera	200 kg ha ⁻¹ Urea 46%	SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI
Julio	Aplicación herbicida de contacto	Bispyribac-Sodio, Penoxulam	SD7A, SDA, CTA
Agosto	Segundo abonado de cobertera	150 kg ha ⁻¹ Urea 46%	SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI
Septiembre	Corte de riego-Vaciado		SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI
Octubre	Cosecha		SD7A, SDA, SDI, CTA, CTI

4.4. SUELOS

4.4.1. MUESTREO DE LOS SUELOS

Previo al inicio del experimento (marzo de 2011) se tomaron muestras de suelo a una profundidad de 0 a 10 cm y de 10 a 30 cm de forma manual, para la caracterización de los suelos y de 0-20 cm para ser utilizada en la realización de los diferentes experimentos en laboratorio, con el objetivo de estudiar el estado inicial de los suelos. Previo a la toma de muestras se aseguró la retirada de todo vegetal procedente de malas hierbas y restos del cultivo. Este mismo procedimiento de toma de muestras se realizó cada año al finalizar el cultivo, con el objetivo de estudiar la evolución de las características de los suelos.

Una vez recogidas las muestras, son llevadas al laboratorio donde son extendidas sobre papel de filtro y secadas al aire, removiendo manualmente dichas muestras a diario para facilitar su aireación y eliminando todo resto vegetal presente en la muestra (hojas, tallos, raíces, flores, etc.). Posteriormente, son molidas con rodillo de vidrio para su posterior tamizado sobre una malla de 2 mm de luz. Una parte de las muestras recibió una molienda fina, en mortero de ágata para su posterior tamizado sobre una malla de 0.2 mm de luz para el análisis de determinadas propiedades físico-químicas.

4.4.2. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS SUELOS

- **Propiedades físicas y físico-químicas**

Análisis granulométrico

Para la destrucción de la materia orgánica, se trataron las muestras con peróxido de hidrógeno (6%); se utilizó una solución de hexametáfosfato sódico como dispersante. Las fracciones finas (arcilla y limo) se determinaron por sedimentación siguiendo el método de la pipeta de Robinson (Soil Conservation Service, 1972). Las fracciones gruesas (arenas) se determinaron por sedimentación y posteriormente se tamizó en seco para la separación de las subfracciones.

Densidad aparente

Se calculó utilizando un agregado determinando su masa y volumen y teniendo en cuenta el Principio de Arquímedes (Blake y Hartge, 1986).

Estabilidad Estructural

Se determinó en agregados (1-2 mm) de acuerdo con Sun et al. (1995), utilizando un equipo con una longitud de golpe de 1.3 cm y una frecuencia de 35 ciclos min^{-1} , utilizando como solución dispersante hidróxido de sodio (0.2%).

Carbono Orgánico Total

Se determinó por el método de oxidación en húmedo, mediante dicromato potásico y posterior valoración del exceso con sulfato ferroso amónico (Nelson y Sommers, 1996).

Carbono Orgánico Soluble

Fue extraído con agua destilada en una proporción 1/3 (p/v) y después se procedió a una oxidación parcial del carbono con dicromato potásico 1 N en medio de ácido sulfúrico. Posteriormente se cuantificó en un espectrofotómetro a 590 nm (Sims y Haby, 1971).

Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos

La determinación de los ácido húmicos y fúlvicos se realizó mediante la oxidación con dicromato potásico 1N del carbono orgánico, previamente extraído con pirofosfato de sodio 0.1 M a pH 9.8 (relación de extracción 1/5, p/v) y posterior medida espectrofotométrica del cromo reducido (Cr^{3+}) a 590 nm (Sims y Haby, 1971). Esta sería la fracción de carbono que corresponde al de las sustancias húmicas totales del residuo. La fracción de carbono correspondiente a los ácidos fúlvicos, se determina una vez se ha acidificado el medio hasta pH 2. El carbono de los ácidos húmicos se calculó por diferencia entre el carbono total extraído menos el correspondiente a los ácidos fúlvicos.

Índice de humificación

El índice de humificación se determinó como el cociente entre el contenido de ácidos húmicos y el contenido en carbono orgánico total, expresado en porcentaje:

$$\text{IH} = (\text{AH}/\text{COT}) \cdot 100$$

Conductividad Eléctrica

Fue determinada mediante el método de la pasta saturada (Allison, 1973). Se utilizó un conductivímetro Crison 522, provisto de célula de conductividad $c = 0.99$.

pH

Se determinó sobre una suspensión de tierra fina con agua, en relación 1:1 (Hayward et al., 1973). La medida se realizó con ayuda de un pH-metro Crison-501 con electrodo de vidrio

Nitrógeno Total

Se determinó según el método de Kjeldahl, por mineralización en caliente con ácido sulfúrico, usando como catalizador una mezcla de sulfato de cobre anhidro, selenio metálico y sulfato potásico para elevar el punto de ebullición. Posteriormente, se procedió a la destilación del mineralizado, valorándose el amonio generado con ácido clorhídrico 0.05 N (Bremner y Mulvaney, 1982).

Fósforo Olsen

Fue extraído con 0.5 M de NaHCO_3 (Olsen et al., 1954) y se determinó usando molibdato de amonio y ácido ascórbico, método descrito por Murphy y Riley (1962).

▪ **Propiedades bioquímicas**

Con el fin de determinar la actividad microbiológica de los suelos, se determinaron las siguientes actividades enzimáticas de las muestras de suelo tomadas de 0-10 cm:

Actividad Deshidrogenasa

Fue determinada por el método de Trevors (1984) modificada por García et al. (1993). Un gramo de suelo fue incubado durante 20 horas a 20 °C en oscuridad con 0.2 mL de 0.4% de 2-p-iodofenil-3-p-nitrofenil-5-feniltetrazolio (INT) como sustrato. Finalizada la

incubación el iodonitrotetrazolio formazán (INTF) producido fue extraído con 10 mL de metanol, la absorbancia fue medida en un espectrofotómetro a 490 nm.

Actividad Ureasa

Para la actividad ureasa, 2 mL de tampón fosfato 0.1 M pH 7.0 y 0.5 mL de urea 1.066 M fueron añadidos a 0.5 g de suelo e incubado durante 1.5 h a 30 °C. El amoníaco liberado en la reacción hidrolítica fue medido espectrofotométricamente a 636 nm (Kandeler y Gerber, 1988; Nannipieri et al., 1980).

Actividad Arisulfatasa

Para la determinación de la actividad arisulfatasa 4mL de 4-nitrofenil sulfato 5 mM en tampón acetato 0.5M pH 5.8 fue añadido a 1 g de suelo (Tabatabai y Bremner, 1970). Los suelos fueron incubados 1 h a 37 °C. Posteriormente las muestras fueron enfriadas a 2 °C durante 15 min para parar la reacción, y el p-nitrofenol producido en la reacción enzimática fue determinado a 410 nm.

Actividad β -Glucosidasa

Fue determinada por incubación de 1g de suelo con 4 mL de 4-nitrofenil- β -d-glucopiranosido 25 mM en tampón universal modificado 0.1 M (MUB) pH 6.0 (Tabatabai, 1982). Los suelos fueron incubados 1 h a 37 °C. Posteriormente las muestras fueron enfriadas a 2 °C durante 15 min para parar la reacción, y el p-nitrofenol producido en la reacción enzimática fue determinado a 400 nm.

Actividad Fosfatasa

Para la determinación de la actividad fosfatasa 4 mL de 4-nitrofenil fosfato MUB pH 11 fue añadido a 1g de suelo (Tabatabai y Bremner, 1969). Los suelos fueron incubados 1 h a 37 °C. Posteriormente las muestras fueron enfriadas a 2 °C durante 15 min para parar la reacción, y el p-nitrofenol producido en la reacción enzimática fue determinado a 398 nm.

Las características generales de los suelos de partida a las profundidades de 0-10 cm, 10-30 cm y 0-20 cm, son las reflejadas en las Tablas 4.4.2.1, 4.4.2.2 y 4.4.2.3, respectivamente.

Todos los suelos presentan una textura franca (USDA, 2006). Como cabría esperar, los tratamientos SDA, SDI, CTA y CTI muestran valores en sus propiedades muy semejantes al provenir de un suelo con el mismo manejo. Destacar, sobre todo, el mayor contenido en carbono orgánico total, carbono orgánico soluble, ácidos húmicos y fúlvicos del tratamiento SD7A, así como el mayor contenido en nitrógeno total y fósforo, debido a la antigüedad en la implantación del sistema de siembra directa y riego por aspersión. Aunque el tratamiento SD7A presentó un pH ligeramente superior, todos los suelos son ligeramente ácidos.

Tabla 4.4.2.1. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (0-10 cm).

Propiedades	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
Arcilla (%)	13.5		16.9		
Limo (%)	43.5		35.9		
Arena (%)	43.0		47.2		
COT (g kg⁻¹)	17.6	7.63	7.59	7.36	7.54
COS (mg kg⁻¹)	147	85.2	88.0	86.2	89.1
AH (g kg⁻¹)	1.38	0.728	0.768	0.765	0.749
AF(g kg⁻¹)	0.754	0.540	0.518	0.527	0.548
IH (%)	7.85	9.56	10.1	10.4	9.93
CE (μS cm⁻¹)	280	352	353	373	368
pH	6.52	5.40	5.48	5.40	5.49
NT (%)	0.099	0.082	0.076	0.075	0.084
P (mg kg⁻¹)	25.7	20.4	21.0	20.3	20.8
ARS (μmol pNP g⁻¹h⁻¹)	0.180	0.064	0.061	0.062	0.068
GLU (μmol pNP g⁻¹h⁻¹)	0.465	0.143	0.163	0.144	0.160
AD (μg INTF g⁻¹h⁻¹)	0.961	0.618	0.619	0.609	0.609
FO (μmol pNP g⁻¹h⁻¹)	1.66	1.07	1.07	1.04	1.06
UR (μmol NH₄⁺ g⁻¹h⁻¹)	2.94	1.24	1.21	1.28	1.27

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen; ARS: Actividad Arisulfatasa; GLU: Actividad B-Glucosidasa; AD: Actividad Deshidrogenasa; FO: Actividad Fosfatasa; UR: Actividad Ureasa.

Tabla 4.4.2.2. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (10-30 cm).

Propiedades	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
Arcilla (%)	13.5		16.9		
Limo (%)	43.5		35.9		
Arena (%)	43.0		47.2		
COT (g kg ⁻¹)	9.71	3.18	2.48	2.41	2.69
COS (mg kg ⁻¹)	166	117	128	139	129
AH (g kg ⁻¹)	1.40	0.730	0.714	0.719	0.751
AF(g kg ⁻¹)	0.722	0.406	0.411	0.415	0.565
IH (%)	14.5	23.0	28.8	30.1	27.9
CE (μS cm ⁻¹)	297	487	516	515	543
pH	5.95	6.57	7.16	6.74	7.03
NT (%)	0.094	0.058	0.066	0.056	0.061
P (mg kg ⁻¹)	11.8	9.39	10.2	9.52	8.98

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen.

Tabla 4.4.2.3. Valores medios iniciales de parámetros seleccionados (0-20 cm).

Propiedades	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
Arcilla (%)	13.5		16.9		
Limo (%)	43.5		35.9		
Arena (%)	43.0		47.2		
COT (g kg ⁻¹)	15.4	8.56	8.69	8.68	8.51
COS (mg kg ⁻¹)	226	107	102	90.8	101
AH (g kg ⁻¹)	1.22	0.481	0.476	0.460	0.461
AF(g kg ⁻¹)	1.04	0.627	0.611	0.594	0.606
IH (%)	7.96	5.63	5.47	5.30	5.42
CE (μS cm ⁻¹)	473	734	731	741	739
pH	6.24	5.55	5.47	5.47	5.54
NT (%)	0.120	0.102	0.102	0.097	0.098
P (mg kg ⁻¹)	20.6	19.2	19.5	19.6	19.4

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen.

4.5. HERBICIDAS

Para el estudio de la dinámica de herbicidas se seleccionaron dos herbicidas ampliamente utilizados en el cultivo del arroz, el 2,2-dióxido de 3-isopropil-(1H)-2,1,3-benzotiazidin-4(3H)-ona, cuyo nombre común es BENTAZONA, su fórmula química es $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ y su peso molecular es 240.3 g mol^{-1} ; y el Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético, cuyo nombre común es MCPA, su fórmula química es $C_9H_9ClO_3$ y su peso molecular es $200.62 \text{ g mol}^{-1}$. La Figura 4.5.1 y la Tabla 4.5.1 presentan la estructura molecular y las características generales de ambos herbicidas, respectivamente.

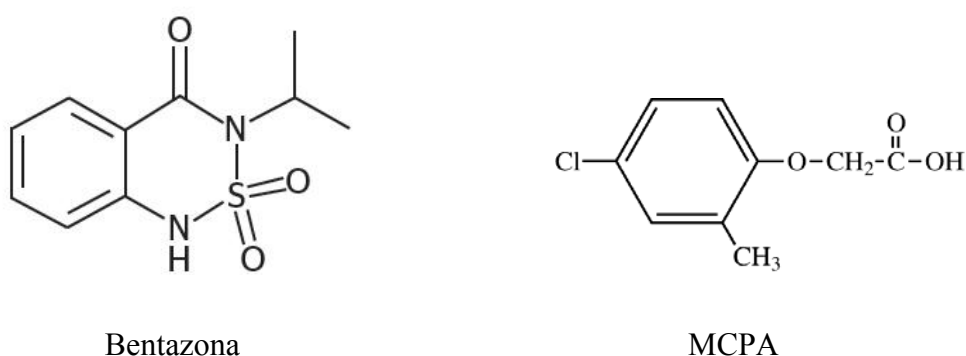


Figura 4.5.1. Estructura molecular de Bentazona y MCPA.

Tabla 4.5.1. Características de los herbicidas Bentazona y MCPA.

Propiedades	Bentazona	MCPA
Solubilidad - En agua a 20°C (mg L ⁻¹)	570	825
Punto de fusión (°C)	140	116
Punto de ebullición (°C)	Degradación antes de la ebullición	Degradación antes de la ebullición
Punto de degradación (°C)	210	290
Peso específico (g mL ⁻¹)	1.41	1.41
Constante de disociación (pKa) a 25°C	3.28	3.07
Presión de vapor en 25°C (mPa)	0.17	0.40
Dosis Letal 50 (mg kg ⁻¹)	500	962

(Fuente: Pesticide Properties Database, 2012)

Las dosis utilizadas en los experimentos se corresponden con la equivalente a las utilizadas en las plantaciones de arroz de las Vegas del Guadiana, 2 kg ha⁻¹ para Bentazona y 1.5 kg ha⁻¹ para MCPA. Los compuestos utilizados en el laboratorio han sido de alta pureza (98.0%) y fueron suministrados por los laboratorios Dr. Ehrenstorfer-Schäfers Augsburg (Alemania).

4.5.1. ESTUDIOS DE LA DINÁMICA DE LOS HERBICIDAS

4.5.1.1. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

▪ Isotermas de Adsorción

Se realizaron las isotermas de adsorción de los herbicidas a 20 °C, haciendo interaccionar 5 g de suelo homogeneizado y tamizado a 2 mm con 10 mL de una solución de CaCl₂ 0.01 M (con el objetivo de mantener la fuerza iónica constante y favorecer la centrifugación de los sólidos), a diferentes concentraciones iniciales (C_i) de cada herbicida. Los estudios de adsorción-desorción se han llevado a cabo mediante experimentos denominados en batch (por lotes), simultaneando muestras que comprenden al mismo triplicado por cada concentración inicial.

A la hora de realizar el diseño de los estudios de adsorción de los herbicidas estudiados, primeramente para la determinación de la cinética de adsorción, se estableció que el equilibrio se alcanzaba antes de las de 24 horas de interacción. En el caso del herbicida MCPA se autoclavaron las muestras de suelo, para poder realizar este experimento, debido a que se apreciaba degradación del herbicida durante el trascurso del estudio, dada la vida media tan corta de este herbicida. Para el caso del herbicida Bentazona no se apreció la existencia de alguna degradación significativa en las condiciones del estudio.

Las concentraciones de Bentazona que se utilizaron fueron 10, 20, 40, 60, 80 y 100 µM, estando comprendidas dichas concentraciones en el rango de solubilidad del mismo en agua (0.570 g L⁻¹ para 20 °C). En el caso del MCPA las concentraciones utilizadas fueron 2.5, 5, 10, 20, 40 y 50 µM, estando igualmente comprendidas dichas concentraciones en el rango de solubilidad en agua (0.825 g L⁻¹ para 20 °C). Las suspensiones, obtenidas por triplicado, se agitaron a 20 ± 2 °C en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL de capacidad durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente,

las suspensiones fueron centrifugadas a 4 000 rpm y 20 ± 2 °C y del sobrenadante se tomó una alícuota de 5 mL que se filtró y analizó mediante Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC), para medir la concentración de equilibrio (C_e) del sobrenadante. Todas las muestras se analizaron por triplicado determinándose en la misma tanda analítica tanto la concentración inicial (C_i) como de equilibrio y las diferencias entre C_i y C_e se asumieron que fueron debidas a procesos de adsorción, la cantidad adsorbida (C_s) por unidad de peso de suelo fue calculó de la siguiente forma:

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

Donde C_i es la concentración inicial, C_e la concentración de equilibrio, V el volumen de solvente utilizado y m la masa de suelo. Las isotermas de adsorción se obtuvieron representando las cantidades adsorbidas C_s frente a las concentraciones de equilibrio C_e para las diferentes concentraciones estudiadas.

Los resultados se ajustaron a la ecuación de Freundlich, como se documenta en el apartado de revisión bibliográfica:

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

Debido a que K_f es una medida de la adsorción relativa a una concentración de equilibrio muy baja ($C_e=1$ μ M), y debido a que el rango estudiado alcanza la concentración de 100 μ M (en el caso del herbicida Bentazona), conviene obtener 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 $C_e=80$ μ M en el caso de Bentazona y $C_e=25$ μ M en el caso de MCPA.

▪ **Isotermas de Desorción**

Las isotermas de desorción se obtuvieron a través de desorciones sucesivas a partir de algunos puntos de la isoterma de adsorción realizada inicialmente. Dichas isotermas de

desorción se realizaron con tres concentraciones diferentes, correspondientes a los puntos de 20, 60 y 100 μM , para el caso de la Bentazona y 5, 20 y 50 μM en el caso del MCPA, de concentración inicial de partida. Para ello, 5 mL del sobrenadante fueron sustituidos por 5 mL de CaCl_2 0.01 M. Las muestras se resuspendieron y se volvieron a agitar a 20 ± 2 °C durante 24 h, se centrifugaron en las mismas condiciones que la adsorción y se tomó una alícuota de 5 mL del sobrenadante la cual se filtró y analizó por HPLC al igual que en la adsorción. Este proceso se repitió 3 veces determinando la cantidad de soluto en la suspensión de equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido tras cada paso de desorción. Para obtener las isothermas de desorción se representó la cantidad de herbicida adsorbido para la desorción (C_{sd}) frente a la cantidad de herbicida en equilibrio para la desorción (C_{ed}).

La cantidad de herbicida adsorbido para la desorción (C_{sd}) se obtiene de la siguiente fórmula:

$$C_{sd} = \frac{C_{S_{n-1}} - (C_{e_n} - C_{e_{n-1}} / 2) \cdot V}{m}$$

Donde: -En la primera desorción $n-1=$ adsorción y $n= 1^{\text{a}}$ desorción

-En la segunda desorción $n-1=1^{\text{a}}$ desorción y $n=2^{\text{a}}$ desorción

-V es el volumen de solvente utilizado y m la masa de suelo.

El porcentaje de desorción se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{C_{SA} - C_{SD3}}{C_{SA}} \cdot 100$$

Donde C_{SA} es la cantidad de herbicida adsorbido para la concentración más alta y C_{SD3} es la cantidad de herbicida adsorbido para la tercera desorción de la concentración más alta.

4.5.1.2. ESTUDIOS DE DISIPACIÓN DE LOS HERBICIDAS

Se realizaron estudios de disipación de los herbicidas con el fin de distinguir qué parte del herbicida añadido a un suelo se degrada o queda de alguna forma inactivado en el mismo, y así, determinar el tiempo de vida media ($t_{1/2}$). Para ello se realizó el estudio de

disipación del herbicida en los tratamientos seleccionados, tomando una muestra de 5 g de suelo previamente tamizado a 2 mm de luz, que es añadida a un tubo Falcon de 50 mL. Este estudio se realizó con dos humedades diferentes, al 80% de la capacidad de campo, para estudiar el efecto de la degradación en condiciones de aerobiosis, y a una relación 1:1.25 (suelo:agua, p:v), para estudiar el efecto de la degradación en condiciones de anaerobiosis (inundado). Para el cálculo de la humedad correspondiente a la capacidad de campo se tomó una pequeña muestra de cada suelo, sometiéndolas a saturación con agua destilada y posterior lixiviación durante 24 horas.

Una vez alcanzadas las condiciones de humedad mencionadas en cada caso, se dejaron reposar las muestras durante 48 horas en oscuridad, para posteriormente aplicar la dosis de los herbicidas estudiados equivalentes a 2 kg ha⁻¹ de Bentazona y 1.5 kg ha⁻¹ de MCPA. Los tubos se cerraron (no herméticamente) y la incubación se llevó a cabo en oscuridad, evitando así la posible fotodegradación de la materia activa incorporada. A su vez, se mantuvo constante durante todo el experimento la temperatura (20 °C) y la humedad, para lo cual, semanalmente se pesaron los tubos y se repuso el agua que habían perdido. La toma de muestras se realizó a las 2 horas, 3 días, 5 días, 7 días, y a partir de este momento, semanalmente hasta llegar a los 49 días. Para cada día de análisis se prepararon los tubos por triplicado para cada tratamiento, con un total de 300 tubos por herbicida y año (Figura 4.5.1.2.1). En el caso del estudio de degradación en inundación se analizó, por un lado, el herbicida contenido en el sobrenadante y, por otro lado, el herbicida del suelo. Para ello, cada tubo se centrifugó y se retiró el sobrenadante que fue filtrado para su posterior análisis por HPLC. Para el análisis del herbicida contenido en el suelo (al igual que en los tubos al 80% de la capacidad de campo), se añadieron 10 mL del extractante correspondiente, compuesto por 40% acetonitrilo más 60% de agua destilada con ácido ortofosfórico 0.25% (pH=2) para Bentazona, y 60% metanol más 40% agua destilada con ácido ortofosfórico 1N (pH=2) para MCPA. Se agitaron las suspensiones durante 24 horas a 200 rpm, posteriormente se centrifugaron a 4 000 rpm durante 10 minutos y se filtró para su posterior análisis por HPLC.

Una vez concluido el experimento, se obtuvo la vida media de los herbicidas Bentazona y MCPA en los diferentes suelos del estudio. Para ello se ajustó la curva de degradación a una recta de regresión lineal, teniendo en cuenta que el tiempo de vida

media de persistencia de un plaguicida en el suelo, es el tiempo transcurrido desde que se aplica el plaguicida hasta que desaparece la mitad de la cantidad aplicada.

Para el ajuste de la curva de degradación de los herbicidas a una recta de regresión lineal se han utilizado las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Por definición de tiempo de vida media $C = \frac{C_0}{2}$

Siendo C_0 , la concentración inicial del herbicida.

Por tanto la ecuación quedaría de la siguiente manera:

$$\ln C_0 - \ln 2 = \ln C_0 - kt_{1/2}$$

Despejando el tiempo de vida media, se obtiene:

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

Siendo k , el valor de la pendiente de la recta de regresión.

Junto con los estudios de disipación de los herbicidas se llevó a cabo, simultáneamente, la determinación de la actividad deshidrogenasa en las mismas muestras de suelo, con el objetivo de correlacionar esta actividad con la disipación de los herbicidas. Para ello, se pesó 1 g de los mismos suelos utilizados para la disipación en tubos de vidrio, a los que se le determinó la actividad deshidrogenasa por el método de Trevors (1984), como se ha descrito en el apartado 4.4.2. La toma de muestras se realizó siguiendo el mismo patrón de muestreo que para la disipación y las muestras fueron congeladas hasta su posterior análisis.

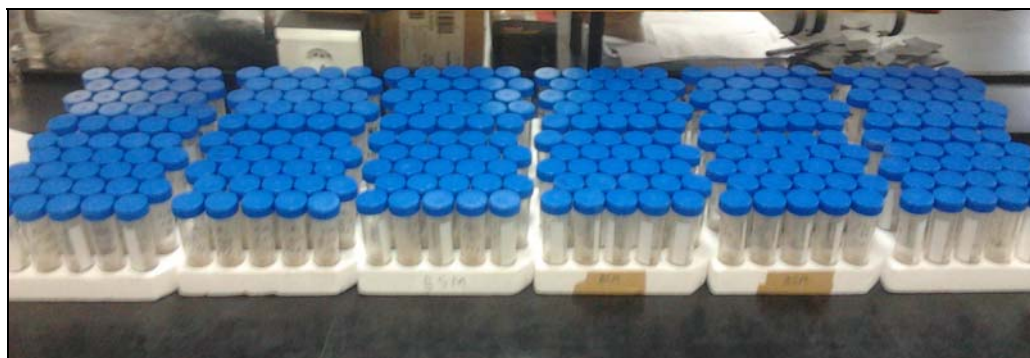


Figura 4.5.1.2.1. Tubos Falcon utilizados en el estudio de disipación de herbicidas.

4.5.1.3. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN DE LOS HERBICIDAS

El estudio de lixiviación de los herbicidas se realizó a través del ensayo de columnas alteradas e inalteradas con el fin de extrapolarlos y ver el posible movimiento vertical a lo largo del perfil de suelo en el laboratorio.

4.5.1.3.1. Lixiviación en columnas alteradas

En este caso el estudio se llevo a cabo utilizando columnas de PVC de 30 cm de longitud y 5 cm de diámetro (Figura 4.5.1.3.1.1). En los primeros centímetros se adicionó arena de mar lavada de grano grueso (100 g), previa colocación en la parte inferior de un filtro de papel y lana de vidrio, con el fin de evitar el posible arrastre de partículas de suelo a los lixiviados, posteriormente se adicionaron 20 cm de los diferentes suelos y por último se volvió a adicionar arena de mar (100 g). El estudio se llevó a cabo por triplicado, con un total de 15 columnas por herbicida y año de estudio.

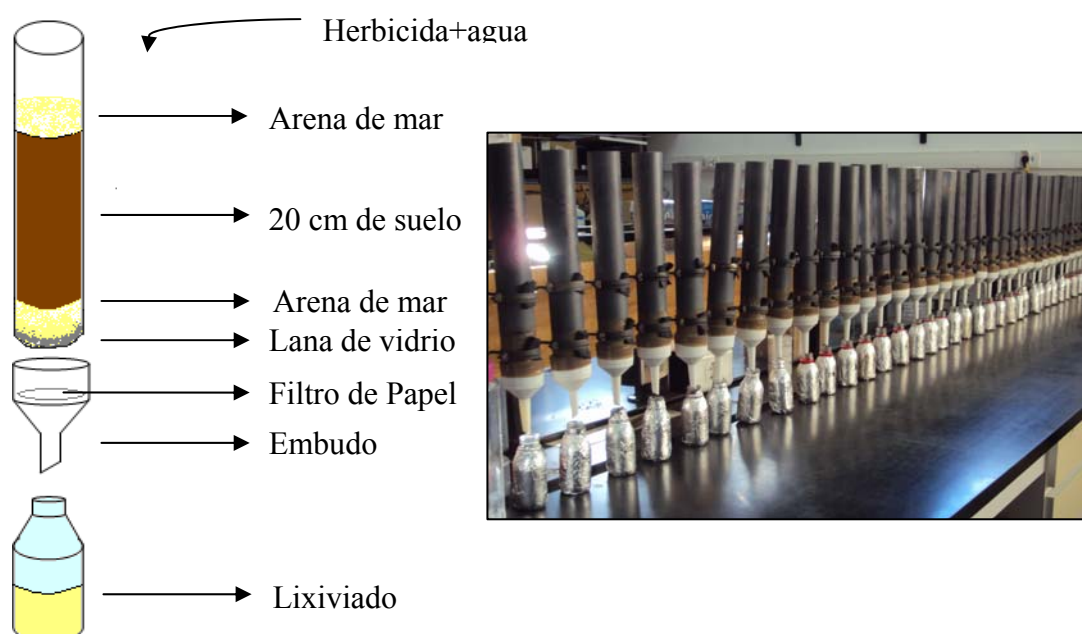


Figura 4.5.1.3.1.1. Esquema de las columnas utilizadas en el experimento de lixiviación (izquierda) y columnas de PVC (derecha).

En la parte inferior de la columna se colocó un tamiz de 1 mm y un embudo para facilitar la recolección de los lixiviados en un recipiente de 100 mL. (Figura 4.5.1.3.1.1). Previo a la aplicación del herbicida, se procedió al acondicionamiento de las columnas,

saturándolas con 250 mL de CaCl_2 0.01 M, suficiente para lixiviar las columnas, calculándose la cantidad de agua retenida por las mismas, lo que permite un cálculo aproximado del volumen de poro. El herbicida se incorporó por la parte superior, correspondiéndole a todas las columnas la misma concentración equivalente a 2 kg ha^{-1} de Bentazona y 1.5 kg ha^{-1} de MCPA. Para ello, se procedió a incorporar, por columna, 10 mL de una solución en CaCl_2 0.01 M de la concentración correspondiente de los herbicidas. En los diferentes tratamientos se realizó este estudio por triplicado. Dos horas después de la aplicación del herbicida, se procede al lavado de las columnas con CaCl_2 0.01 M, aplicándose diariamente 50 mL hasta el final de la experiencia, es decir, hasta que las cantidades de herbicida en el lixiviado fueron no detectables. Los lixiviados de las columnas fueron recogidos diariamente, filtrados y refrigerados a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta el momento de ser analizado por HPLC. Mediante la representación de las concentraciones diarias del herbicida lixiviado frente al volumen aplicado, se obtiene las figuras correspondientes a las curvas de elución; de la misma manera, representando los porcentajes de herbicida lixiviado frente a los volúmenes de agua aplicado se obtuvieron las curvas de elución acumulada.

Una vez finalizado los experimentos de lixiviación, las columnas fueron desmontadas y el suelo, correspondiente a las 4 profundidades (0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm) en las que fueron divididos los 20 cm de suelo, fue congelado hasta el momento de proceder a la extracción del herbicida para su posterior análisis. Una vez descongeladas las muestras, se procedió a realizar las extracciones con una relación 1:2 (p:v) de 5 g de suelo y 10 mL del extractante. En el caso de Bentazona el extractante fue 40% acetonitrilo y 60% de agua destilada con ácido ortofosfórico 0.25% (pH=2), mientras que para MCPA el extractante fue 60% de metanol más 40% de agua destilada con ácido ortofosfórico 1 N (pH=2). Posteriormente, se agitaron las suspensiones durante 24 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 4 000 rpm. El sobrenadante se filtró para su análisis por HPLC, con el fin de conocer la concentración del herbicida retenido en las distintas profundidades de la propia columna y, por tanto, herbicida no lixiviado ni degradado durante el experimento.

4.5.1.3.2. Lixiviación en columnas inalteradas

Para este experimento se utilizaron columnas de PVC de 30 cm de altura y 20 cm de diámetro interior que fueron introducidas directamente en el terreno (Figura

4.5.1.3.2.1). Posteriormente, fueron sacadas del suelo con ayuda de una pala y colocando en la parte inferior lana de vidrio y una malla de plástico de 0.05 mm de luz, para evitar que el suelo se derrame, obteniéndose así columnas de suelo sin alterar su estructura. El estudio se llevó a cabo por triplicado, con un total de 15 columnas por herbicida y año de estudio. Estas columnas son trasladadas al laboratorio para su acondicionamiento y análisis. Para ello, se saturan con 1 L de CaCl_2 0.01 M, para calcular el volumen de poro. El herbicida se incorporó, en la parte superior de la columna, a razón de 2 kg ha^{-1} para Bentazona y 1.5 kg ha^{-1} , para MCPA. Diariamente, se añadieron 150 mL de CaCl_2 0.01 M a las columnas y se recogieron los lixiviados que, posteriormente, fueron analizados por HPLC. Una vez terminados los experimentos de lixiviación, se tomaron muestras de suelo del interior de la columna, por triplicado, con una barrena de media caña a cuatro profundidades diferentes 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm, para una posterior cuantificación del herbicida residual del interior de la columna.



Figura 4.5.1.3.2.1. Columnas inalteradas utilizadas en el experimento de lixiviación.

4.5.1.4. MOVILIDAD Y PERSISTENCIA DE LOS HERBICIDAS A NIVEL DE CAMPO

Para la realización de este estudio se utilizó una superficie de 40 m^2 en las parcelas de cada tratamiento y para cada herbicida, dentro de los cuales se realizaron 5 repeticiones (“pinchazos”) para cada toma del seguimiento. Los herbicidas fueron aplicados de forma manual con la ayuda de una mochila pulverizadora con regulador de presión y una barra aplicadora de 4 boquillas. Para comprobar la efectividad de la aplicación se colocaron tres placas Petri cubiertas con papel de filtro por subparcela, situadas de forma aleatoria en el interior de la misma, para posterior análisis del papel de filtro mediante HPLC. Se aplicaron 2 kg ha^{-1} del herbicida Bentazona y 1.5 kg ha^{-1} del herbicida MCPA. El muestreo se realizó con una barrena de media caña de 1 m de longitud y un mazo de goma (Figura

4.5.1.4.1). La frecuencia de muestreo fue: 2 horas después de la aplicación, 2, 7, 21, 35 y 49 días después de la aplicación, y las profundidades de muestreo fueron de 0-5, 5-10, 10-30, 30-60 y 60-100 cm.

Las muestras fueron congeladas a 4 °C hasta el momento del análisis. Llegado el momento fueron descongeladas, y para cada una de ellas se pesaron 5 g en un tubo de centrifuga de 50 mL a los que se le adicionó 10 mL del extractante correspondiente (40% acetonitrilo y 60% de agua destilada con ácido ortofosfórico 0.25% (pH=2), para el caso de Bentazona y 60% de metanol más 40% de agua destilada con ácido ortofosfórico 1 N (pH=2), para el caso del MCPA). Las suspensiones se agitaron durante 24 h a 200 rpm, posteriormente fueron centrifugadas a 4 000 rpm durante 10 minutos y, finalmente, filtradas y analizadas mediante HPLC. El experimento finalizó cuando dejó de detectarse herbicida en las muestras tomadas.



Figura 4.5.1.4.1. Barrena y mazo (izquierda); toma de muestra hasta un metro de profundidad (derecha).

4.5.2. MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS HERBICIDAS

El análisis de los herbicidas se realizó utilizando la técnica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC). El equipo está constituido, como representa la Figura 4.5.2.1, por:

- Controlador del sistema (Waters 2695 E System Controller)
- Detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 2996 Photodiode Array Detector)
- Inyector automático de muestra (Waters Autosampler)

- Cámara horno a temperatura constante

La fase estacionaria utilizada fue la columna Nova Pack C₁₈ de Waters de 150 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro interno. La temperatura del horno fue de 35 °C y el volumen de inyección de 25 µL, con un flujo de 1 mL min⁻¹. En el caso del herbicida Bentazona la fase móvil empleada fue 40% de acetonitrilo más 60% de agua destilada con ácido ortofosfórico 0.25% (pH=2) y la longitud de onda de detección fue de 213 nm, mientras que para el herbicida MCPA se utilizó 60% metanol más 40% agua destilada con ácido ortofosfórico 1N (pH=2) y una longitud de onda de 228 nm.



Figura 4.5.2.1. Cromatógrafo Water 2695 HPLC System.

4.6. ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Desde el inicio de cada campaña agrícola y previo a la ejecución de las labores culturales, se colocaron campanas de captación de gases para el seguimiento de los gases de efecto invernadero N₂O, CH₄ y CO₂, durante los tres años de estudio. Las emisiones de estos gases fueron monitorizadas durante cada campaña completa del cultivo (Mayo a Octubre). Para ello, se utilizaron cámaras cerradas y estáticas de polietileno de alta densidad de 40 cm de diámetro y 30 cm de altura e impermeabilizadas en su interior con teflón. Las campanas se introdujeron en el suelo con ayuda de un disco de hierro del mismo tamaño y hasta una profundidad de 10 cm para posterior colocación de la misma y el sellado del suelo para evitar fugas. Se colocaron 6 cámaras por tratamiento (2 por subparcela). El extremo superior de las cámaras se encontraba abierto al aire y se cerraba en el momento de cada muestreo con una tapa hermética provista de una vía con llave de paso. Se tomaron muestras de la atmósfera del interior de la cámara, con la ayuda de una

jeringa (Figura 4.6.1), con una periodicidad, aproximadamente, quincenal. Además, para observar el efecto de las tareas de preparación del terreno se realizaron muestreos con anterioridad a estas operaciones e inmediatamente después (4-5 h, 24 h, 1-8 días).



Figura 4.6.1. Recogida de gases del interior de la campana en viales de vidrio estancos.

Estas muestras fueron recogidas en viales al vacío, que fueron almacenados en oscuridad y conservados a una temperatura de 20 °C, hasta su posterior análisis. En el interior de cada cámara se introdujo un ventilador con un sistema de cableado que permitía encender los mismos desde el exterior de la campana, con el objetivo de homogeneizar el aire del interior antes de cada medida (Figura 4.6.2). En cada toma de muestras se registró la temperatura en el momento de muestreo y se procedió a recoger muestras de suelo junto a cada campana, de las cuales se determinó su humedad mediante secado en estufa a 105 °C.



Figura 4.6.2. Campana de polietileno con ventilador en su interior y sistema de cableado.

Las muestras de gases fueron analizadas con un detector selectivo de masas (MS) modelo 5973 de Agilent (USA), unido mediante una interfase a un cromatógrafo de gases (GC) 6890N de Agilent (USA). La columna usada fue una CP Pora Plot Q capillary column de Variant Inc, (USA) 27.5 m, 0.32 mm y 10 μ m. Se utilizó He (Praxair, Madrid Spain) como gas portador. Los flujos de las emisiones de CO₂, N₂O y CH₄ fueron

determinados a partir del incremento lineal de la concentración de gas en cada muestreo (0, 30 y 60 minutos) durante el tiempo que la cámara permaneció cerrada. La emisión total de los gases durante el periodo de estudio fue calculada mediante la integración de la curva de emisión entre los días de muestreos.

El Potencial de Calentamiento Global (GWP), que es una medida estimada de cómo las emisiones de gases de efecto invernadero contribuyen al calentamiento global, fue calculado convirtiendo las emisiones de N₂O y CH₄ a CO₂ equivalente. Para ello, el GWP de los diferentes tratamientos se calculó utilizando la siguiente ecuación (Watson et al., 1996):

$$\text{GWP (Mg CO}_2 \text{ eq ha}^{-1}\text{)} = (\text{CO}_2) + (\text{CH}_4 \cdot 25) + (\text{N}_2\text{O} \cdot 298)$$

Donde: CO₂: flujo acumulado de CO₂ (Mg ha⁻¹); CH₄: flujo acumulado de CH₄ (Mg ha⁻¹); N₂O: flujo acumulado de N₂O (Mg ha⁻¹).

Sobre la base de un marco de tiempo de 100 años, los coeficientes de GWP de CH₄ y N₂O son 25 y 298, respectivamente, cuando se toma el valor de GWP de CO₂ como 1 (IPCC, 2007b). Esto significa que las emisiones de 1 millón de toneladas métricas de metano y óxido nitroso, respectivamente, son equivalentes a las emisiones de 25 y 298 millones de toneladas métricas de dióxido de carbono.

El cálculo del Potencial de Calentamiento Global en base al rendimiento agronómico (GWP_R) se realizó de la siguiente manera:

$$\text{GWP}_R \text{ (kg CO}_2 \text{ eq kg grano}^{-1}\text{)} = \text{GWP (kg CO}_2 \text{ eq ha}^{-1}\text{)} / \text{Rendimiento Agronómico (kg grano ha}^{-1}\text{)}$$

4.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico, fue llevado a cabo utilizando el programa IBM SPSS Statistics 19 para Windows. Los datos obtenidos fueron sometidos a ANOVAS de un factor para encontrar diferencias significativas entre los tratamientos y test post hoc de Duncan para obtener grupos homogéneos. El coeficiente de correlación de Pearson también ha sido usado para determinar la relación entre diferentes parámetros. En todas las pruebas se ha utilizado un nivel de probabilidad del 5% para aceptar o rechazar la hipótesis nula.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

U
EX

5.1. PROPIEDADES DE LOS SUELOS

5.1. PROPIEDADES DE LOS SUELOS

5.1.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Las Tablas 5.1.1.1 y 5.1.1.2 muestran las propiedades físico-químicas de los suelos a la finalización de la campaña, para los cinco tratamientos y los tres años de estudio, con el objetivo de conocer la evolución de los diferentes parámetros analizados a las profundidades de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1) y de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2). Por otro lado, en la Tabla 5.1.1.3 se muestran los resultados para los mismos suelos, también tomados al finalizar la campaña, a una profundidad de 0-20 cm, profundidad que se ha utilizado para llevar a cabo los estudios en laboratorio de adsorción-desorción, lixiviación y disipación de los herbicidas seleccionados.

Con el objetivo de interpretar mejor los resultados, se procede a analizar individualmente cada uno de los parámetros determinados para las diferentes profundidades.

Carbono Orgánico Total

Desde un punto de vista general, el contenido en carbono orgánico total (COT) de todos los suelos estudiados fue relativamente bajo, con valores que, frecuentemente, son encontrados en suelos típicos de ambiente mediterráneo. Destaca, el mayor contenido de este parámetro en el tratamiento SD7A debido a que, como se ha especificado en el apartado de materiales y métodos, este suelo proviene de una rotación de cultivo maíz-arroz en siembra directa, con una antigüedad en este manejo de siete años antes de la implantación del ensayo y, consecuentemente, una importante aportación de materia orgánica procedente del rastrojo de maíz. Este resultado ha sido observado por numerosos autores que han indicado que el no laboreo puede incrementar los niveles de carbono orgánico del suelo (Paustian et al., 2000; Ramírez et al., 2006; Oicha et al., 2010; Alam et al., 2014; Huang et al., 2015). Además, con el transcurso de los tres años se ha ido produciendo un aumento de este valor, como consecuencia de la sucesiva acumulación de restos de cosecha, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas (Tabla 5.1.1.1).

Tabla 5.1.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades físico-químicas de los suelos (0-10cm).

Parámetro	Año	2011				
	Trat.	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
COT (g kg ⁻¹)		16.4bA	8.59aAB	10.3aB	8.50aB	8.90aB
COS (mg kg ⁻¹)		236dC	106bB	79.3aC	137cB	82.5aC
AH (g kg ⁻¹)		1.60bA	0.486aA	0.605aA	0.585aA	0.590aA
AF (g kg ⁻¹)		0.886bA	0.568aA	0.564aAB	0.600aA	0.569aA
IH (%)		9.77bA	5.70aA	5.95aA	6.92aA	6.67aA
CE (μS cm ⁻¹)		761aC	830aA	831aA	773aAB	821aA
pH		5.76bA	5.40abA	4.97aA	5.71bA	5.07abAB
NT (%)		0.127bA	0.081aA	0.085aA	0.077aA	0.091aA
P (mg kg ⁻¹)		45.7dB	12.7aA	27.2cA	14.4aA	22.7bA
		2012				
COT (g kg ⁻¹)		17.3bA	6.96aA	6.88aA	6.74aA	6.46aA
COS (mg kg ⁻¹)		159cA	68.0bA	34.1aA	84.3bA	42.7aA
AH (g kg ⁻¹)		1.62bA	0.747aB	0.806aB	0.640aA	0.732aB
AF (g kg ⁻¹)		0.824cA	0.578abA	0.530aA	0.652bA	0.635abAB
IH (%)		9.51aA	10.8aB	11.7aC	9.52aB	11.4aC
CE (μS cm ⁻¹)		459aA	780abA	912bA	622abA	888bA
pH		5.92cA	5.20abA	4.83aA	5.83bcA	4.74aA
NT (%)		0.149bB	0.092aAB	0.096aA	0.083aA	0.100aA
P (mg kg ⁻¹)		31.5aA	32.8aB	34.8aC	30.3aB	37.2aB
		2013				
COT (g kg ⁻¹)		17.8bA	10.4aB	11.3aB	9.51aB	9.11aB
COS (mg kg ⁻¹)		192bB	178bC	46.2aB	174bC	58.7aB
AH (g kg ⁻¹)		1.80cA	1.12bC	1.01abC	0.960abB	0.896aC
AF (g kg ⁻¹)		0.887cA	0.622aA	0.641aB	0.753bB	0.660abC
IH (%)		10.2aA	10.8aB	8.87aB	10.1aB	9.85aB
CE (μS cm ⁻¹)		648aB	997bA	958bA	1018bB	986bA
pH		6.14cA	5.50abA	4.98aA	5.73bcA	5.12aB
NT (%)		0.189bB	0.119aB	0.121aB	0.107aB	0.123aB
P (mg kg ⁻¹)		31.5bA	31.0bB	30.6bB	20.0aA	18.3aA

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Tabla 5.1.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades físico-químicas de los suelos (10-30cm).

Parámetro	Año	2011				
	Trat.	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
COT (g kg ⁻¹)		9.83bB	5.47aB	5.30aB	5.37aA	5.57aAB
COS (mg kg ⁻¹)		145dB	71.5bC	89.6cC	67.5bC	30.9aB
AH (g kg ⁻¹)		1.40cA	0.170aA	0.358bA	0.363bA	0.397bA
AF (g kg ⁻¹)		0.808cA	0.389aA	0.462abA	0.475bB	0.460abAB
IH (%)		14.3cA	3.11aA	6.79bA	6.74bA	7.12bA
CE (μS cm ⁻¹)		677aB	661aA	743aA	765aA	758aA
pH		5.77aA	6.35abA	6.54bB	6.06abA	6.20abAB
NT (%)		0.078cA	0.048aA	0.045aA	0.052aA	0.062bA
P (mg kg ⁻¹)		18.1bA	10.4aA	16.3abB	10.4aA	17.6bB
		2012				
COT (g kg ⁻¹)		7.50bA	2.99aA	3.16aA	3.97aA	4.03aA
COS (mg kg ⁻¹)		97.6cA	27.7bA	19.8abA	18.7abA	12.3aA
AH (g kg ⁻¹)		1.55cA	0.416aB	0.433aA	0.311aA	0.567bB
AF (g kg ⁻¹)		0.795bA	0.401aA	0.383aA	0.353aA	0.389aA
IH (%)		20.9cB	14.6abB	14.4abB	9.21aB	16.1bB
CE (μS cm ⁻¹)		544aA	716bA	795bA	808bA	797bA
pH		5.95aA	6.20abA	6.46bcAB	6.39bcA	6.62cB
NT (%)		0.091cB	0.054aA	0.058aAB	0.077bB	0.073abA
P (mg kg ⁻¹)		18.4bA	8.48aA	12.7aA	9.37aA	18.7bB
		2013				
COT (g kg ⁻¹)		7.93cA	4.88aB	4.90aB	5.33aA	6.55bB
COS (mg kg ⁻¹)		163cC	38.8aB	66.8bB	38.2aB	63.9bC
AH (g kg ⁻¹)		1.81cB	0.893abC	0.889abB	1.02bB	0.827aC
AF (g kg ⁻¹)		0.967bB	0.439aA	0.467aA	0.504aB	0.480aB
IH (%)		22.9cB	18.3bC	18.3bC	19.1bC	12.7aAB
CE (μS cm ⁻¹)		605aAB	982cB	821bA	814bA	625aA
pH		5.85aA	6.23aA	6.18aA	6.12aA	5.99aA
NT (%)		0.070aA	0.058aA	0.068aB	0.060aAB	0.067aA
P (mg kg ⁻¹)		15.8cA	9.18aA	11.4bA	9.59abA	11.5bA

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Tabla 5.1.1.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las propiedades físico-químicas de los suelos (0-20cm).

Parámetro	Año	2011				
	Trat.	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
COT (g kg ⁻¹)		15.6cA	7.94aA	7.81aA	9.24abC	9.93bB
COS (mg kg ⁻¹)		220cA	133bC	93.1aC	96.1aB	74.4aB
AH (g kg ⁻¹)		1.60cB	0.833bB	0.911bB	0.604aB	0.627aB
AF (g kg ⁻¹)		1.03cA	0.532aA	0.523aA	0.676bB	0.634bA
IH (%)		10.3bB	10.6bB	11.7bB	6.56aA	6.33aA
CE (μS cm ⁻¹)		1514dC	906bB	874bA	698aA	1263cB
pH		5.84cA	5.91cB	5.69bC	5.64bA	5.15aA
NT (%)		0.143bB	0.081aA	0.077aA	0.074aA	0.086aB
P (mg kg ⁻¹)		16.5bA	11.6aA	10.3aA	9.26aA	11.1aA
		2012				
COT (g kg ⁻¹)		15.5cA	6.81aA	8.44bA	8.22bB	8.26bA
COS (mg kg ⁻¹)		199cA	66.4aA	67.6aB	97.1bB	61.3aA
AH (g kg ⁻¹)		1.34bA	0.514aA	0.584aA	0.515aA	0.481aA
AF (g kg ⁻¹)		0.993cA	0.579aB	0.605aC	0.685bB	0.661bA
IH (%)		8.62cA	7.33bA	6.51aA	6.27aA	5.83aA
CE (μS cm ⁻¹)		490aA	857bA	1062cB	1090cB	1278dB
pH		5.92cA	5.92cB	5.53bB	5.84cB	5.21aB
NT (%)		0.106bA	0.072aA	0.077aA	0.078aA	0.079aA
P (mg kg ⁻¹)		19.1bB	18.0aB	19.9bC	21.6cC	26.0dC
		2013				
COT (g kg ⁻¹)		16.3dA	7.68bA	8.22bcA	7.03aA	8.60cAB
COS (mg kg ⁻¹)		214eA	112dB	36.2aA	80.6cA	65.0bA
AH (g kg ⁻¹)		1.77dC	1.14cC	1.10cC	0.908aC	0.984bC
AF (g kg ⁻¹)		0.998dA	0.764cC	0.575aB	0.586aA	0.639bA
IH (%)		10.9aB	14.8cC	13.4bC	12.9bB	11.5aB
CE (μS cm ⁻¹)		1261cB	1383dC	1118bB	754aA	1083bA
pH		5.85dA	5.22aA	5.44cA	6.25eC	5.34bC
NT (%)		0.173dC	0.104bB	0.101bB	0.094aB	0.114cB
P (mg kg ⁻¹)		20.9dC	21.9eC	16.0bB	12.6aB	17.3cB

COT: Carbono Orgánico Total; COS: Carbono Orgánico Soluble; AH: Ácidos Húmicos; AF: Ácidos Fúlvicos; IH: Índice de Humificación; CE: Conductividad Eléctrica; NT: Nitrógeno Total; P: Fósforo Olsen.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

El incremento de COT detectado en este tratamiento resulta de gran importancia para el suelo puesto que este parámetro es determinante para la mejora de las propiedades físicas, físico-químicas y biológicas del mismo, siendo un indicador de la calidad que contribuye a generar un hábitat óptimo para el crecimiento de los microorganismos y mejora la productividad del cultivo. Además, la materia orgánica incrementa la retención de agua, disminuye la compactación (Carter, 2002) y estabiliza los agregados del suelo frente a la degradación física (Thomas et al., 1996).

En el resto de tratamientos no se observaron diferencias significativas entre ellos, en ninguno de los tres años. El hecho de no observar una mayor acumulación de materia orgánica en los suelos manejados con siembra directa (SDA y SDI) sugiere que, a corto plazo, este efecto es poco apreciable. Este resultado es coincidente con numerosos estudios que indican que los incrementos en COT pueden no ser apreciables hasta una vez transcurridos entre 5 y 10 años del manejo a evaluar (West y Post, 2002). En líneas generales, a la profundidad de 0-10 cm, con respecto a 2011, en 2013 se apreció un ligero aumento en el contenido en COT en los suelos manejados con siembra directa, con incrementos de 8.5, 21.1 y 9.7%, en los tratamientos SD7A, SDA y SDI, respectivamente. El mayor incremento de COT en el suelo SDA respecto a SDI, puede ser atribuido al sistema de riego empleado, de modo que, en anaerobiosis (inundación), la descomposición de los restos de cosecha pudo ser más lenta que en aerobiosis (aspersión), donde el contenido en humedad y aireación del suelo, fueron más adecuados para la rápida mineralización de la materia orgánica (Tabla 5.1.1.1).

Balesdent et al. (1990) observaron que en los sistemas de no laboreo, los residuos de cosecha se concentraban en los 5 cm superiores, mientras que en los sistemas de laboreo se conseguía una distribución vertical más uniforme en todo el horizonte labrado. Esta situación se pone de manifiesto en el tratamiento SD7A, al contener aproximadamente en el año 2011, un 40% menos de COT en el horizonte de 10-30 cm que en el de 0- 10 cm, siendo en el tratamiento CTI esas diferencias del 37% aproximadamente. Transcurridos tres años desde el inicio del experimento, las diferencias en COT, entre los horizontes aumentó en el tratamiento SD7A, alcanzando valores próximos al 55%, mientras que en el tratamiento CTI, las diferencias se redujeron al 28% (Tabla 5.1.1.1 y Tabla 5.1.1.2).

En los tratamientos manejados con laboreo existe un movimiento vertical del suelo, de manera que, los primeros horizontes se mezclan entre sí, existiendo una menor estratificación de este parámetro. A profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), los tratamientos manejados con laboreo (CTA y CTI) mostraron un ligero descenso en el contenido en COT con el transcurso de los años. Este descenso también ha sido descrito por otros autores (Álvarez y Álvarez, 2000; Blanco-Moure et al., 2011), quienes han indicado que las prácticas continuadas de laboreo reducen, significativamente, los niveles de materia orgánica del suelo. En el tratamiento CTA, el descenso en COT fue más acusado que en CTI, hecho que podría ser atribuido, nuevamente, al sistema de riego empleado, con un proceso de mineralización de la materia orgánica más lento en anaerobiosis (CTI) que en aerobiosis (CTA).

Carbono Orgánico Soluble

Frente a la relativa importancia de ciertos indicadores de la calidad del suelo como COT, a corto plazo, en sistemas de laboreo de conservación pueden cobrar relevancia otras fracciones del carbono del suelo, como el Carbono Orgánica Soluble (COS) (Liang et al., 1998). Este parámetro mostró una tendencia muy similar a la ya descrita para COT, siendo el suelo SD7A el que presentó la mayor concentración de COS en la capa de 0-10 cm, en los tres años (Tabla 5.1.1.1). En la campaña de 2012 se registraron los valores más bajos de COS en todas las profundidades analizadas, coincidiendo con las altas precipitaciones registradas en las Vegas Altas del Guadiana, los días previos a la toma de muestras de suelo (Noviembre de dicha campaña). Aunque existen fluctuaciones de valor entre los tres años, la tendencia fue similar en todo el estudio, siendo los tratamientos regados por inundación (CTI y SDI) los que presentaron el menor valor de COS (Tablas 5.1.1.1), debido al mayor arrastre que experimentaría esta fracción con la mayor cantidad de agua de riego aportada. Así, con respecto a 2011, mientras que en el año 2013 se produjo un descenso en los niveles de COS en los tratamientos SDI y CTI, equivalentes al 42 y al 29%, respectivamente, en SDA y CTA se detectaron incrementos del 68 y 27%, respectivamente, debido al menor arrastre sufrido con la menor cantidad de agua aplicada en el riego por aspersión. En la capa de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2) la tendencia seguida es similar a la de 0-10 cm de profundidad, con mayor valor de COS en el tratamiento SD7A frente al resto de tratamientos.

De la observación del año 2013 (Tabla 5.1.1.1), se desprende que en los suelos regados por aspersión (SD7A, SDA y CTA) una gran parte del COS se localizó en la capa más superficial (0-10 cm), con una menor concentración en la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2). Por el contrario, los tratamientos inundados (SDI y CTI), presentaron una tendencia a la inversa, de manera que, la concentración en la capa superficial fue menor a la del resto de tratamientos, mientras que de 10-30 cm fue mayor, excepto para SD7A. Estos resultados indican que, como cabría esperar, el método de riego ejerció una mayor influencia sobre COS que el tipo de manejo con laboreo o siembra directa.

Una tendencia muy similar puede observarse en las muestras de suelo a la profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), con mayores valores de COS, en los tres años, en el tratamiento SD7A, y con menores valores en los tratamientos regados con inundación (SDI y CTI) al finalizar el tercer año de estudio.

Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos

A diferencia de la gran cantidad de bibliografía que existe sobre los efectos que las diferentes técnicas de laboreo y manejo ejercen sobre aspectos cuantitativos de la materia orgánica, resulta escasa la información disponible sobre los efectos producidos por diferentes prácticas agrícolas sobre los aspectos cualitativos de la misma (Novitskii y Ilyushchenko, 1997), con opiniones poco consistentes sobre el efecto que ejerce el laboreo de conservación sobre las sustancias húmicas (Jodaugiene et al., 2001).

La mayor concentración de Ácidos Húmicos (AH) se registró en SD7A, en los tres años de estudio y a las diferentes profundidades. En el año 2011 y 2012, no se apreciaron diferencias significativas entre el resto de tratamientos, para la profundidad de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1). Como ya se ha comentado en parámetros anteriores, el efecto de la siembra directa en periodos cortos de tiempo, no permitió apreciar la influencia de este manejo sobre determinados compuestos. Por ello, los beneficios de la siembra directa no se observaron en los tratamientos SDI y SDA, con respecto a CTA y CTI. Pospísilová et al. (2010), en un estudio de tres años de duración, con diferentes sistemas de laboreo, no encontraron diferencias significativas en el contenido en sustancias húmicas. En el año 2013, se observó un incremento en AH en todos los tratamientos. Sin embargo, los valores más bajos de AH se encontraron en CTI y CTA debido, probablemente, a la mayor descomposición de la materia orgánica provocada por la acción del laboreo. El mayor

incremento en AH se observó en SDA y SDI, coincidiendo con la mayor acumulación de materia orgánica derivado de la implantación de la siembra directa. Estos resultados coinciden con los descritos previamente por Arlauskiené et al. (2010), quienes observaron un incremento en las sustancias húmicas tras la implantación de cubiertas vegetales. Con respecto a 2011, transcurridos tres años desde el inicio del estudio, el incremento producido en el nivel de AH en la capa de 0-10 cm fue de 1.1, 2.3, 1.7, 1.6 y 1.5 veces, para SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente (Tabla 5.1.1.1). González Pérez et al. (2004) también observaron un incremento en el contenido en AH debido a la acumulación de los residuos de cosecha. El mayor incremento en los valores de AH observado en SDA con respecto a SDI, pondría de manifiesto que las condiciones aeróbicas del riego por aspersión habrían sido más favorables para la humificación de la materia orgánica.

Si se observa la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2), la tendencia seguida en AH ha sido la misma que para la capa más superficial, con una trayectoria al alza con el transcurso de los años. Con respecto a 2011, en 2013 se observó un incremento de 1.3, 5.3, 2.5, 2.8 y 2.1 veces en SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente. El mayor incremento observado en el suelo CTA, con respecto a lo observado en la capa superficial, podría obedecer a la mezcla vertical ocasionada por el laboreo.

En la Tabla 5.1.1.3, se observa un descenso en los valores de AH en 2012 con respecto a 2011, en todos los tratamientos, y un posterior aumento en 2013. Esto podría estar asociado, como ya se ha comentado para COS, a las abundantes lluvias otoñales acaecidas durante este año 2012. No obstante, en 2013 la tendencia es al alza en todos los tratamientos, como se ha comentado para las profundidades anteriores. Así, se apreciaron mayores valores de AH en los tratamientos de siembra directa (SD7A, SDA y SDI), que en los de laboreo tradicional (CTA y CTI), debido a los beneficios que aporta la siembra directa sobre estas sustancias.

En lo que respecta a los Ácidos Fúlvicos (AF), a la profundidad de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1), los mayores valores de este parámetro en los tres años se registraron también en SD7A, aunque sin diferencias significativas entre años. En consecuencia, y al igual que ocurría con AH, se observó que el empleo continuado de la siembra directa provocó una estabilización en la humificación de la materia orgánica, alcanzando un equilibrio con el transcurso de los años. En el año 2011, no se apreciaron diferencias significativas entre el

resto de tratamientos. En el año 2012 y 2013, se observó un ligero incremento significativo de este parámetro en SDA, SDI, CTA y CTI. Así, con respecto al año 2011, en el año 2013, se produjo un aumento de 1.1, 1.1, 1.3 y 1.2 veces en los valores de AF registrados en SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente. A la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2), la tendencia fue muy semejante, sin diferencias destacables entre tratamientos, excepto para SD7A, donde se produjo un ligero aumento transcurridos tres años desde el inicio de la experiencia (año 2013).

A la profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), teniendo una perspectiva más global de lo ocurrido en el suelo, no se apreciaron cambios significativos en AF en los tratamientos SD7A y CTI con el transcurso de los años, indicando que en estos tratamientos se habría producido cierta estabilización de los procesos de humificación debido, probablemente, a que en ellos no se ha modificado el sistema de manejo durante años. No obstante, los valores de AF fueron significativamente mayores en SD7A que en CTI (Tabla 5.1.1.3) debido al aporte anual de restos del cultivo durante años en el primero de ellos. Finalmente, en los tratamientos con menor tiempo de implantación se comprobó que, mientras en los tratamientos con siembra directa, especialmente SDA, los valores de AF incrementaron conforme aumentó el número de años de implantación del mismo, en el de laboreo convencional y riego por aspersión (CTA), se produjo un descenso significativo en los niveles de AF (Tabla 5.1.1.3).

Índice de Humificación

De la observación de la Tabla 5.1.1.1, se desprende que, en el año 2011, el mayor valor del Índice de Humificación (IH) se encontró en el suelo SD7A, debido a la mayor madurez y estabilidad de la materia orgánica que le confieren los siete años previos de aplicación de siembra directa. En el resto de tratamientos no se observaron diferencias significativas entre ellos. Con respecto a 2011, en el año 2012 se observó un aumento del IH en todos los tratamientos, excepto en SD7A. La escasa variación de IH con el transcurso de los años en SD7A, corrobora la estabilización producida en la humificación de la materia orgánica en los sistemas de siembra directa a medio-largo plazo. Con respecto a 2011, en el año 2013 se produjo un aumento del 89.5, 49.1, 46.0 y 47.7%, en SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente. Este incremento coincidió con el aumento

también detectado en los valores de AH ya comentados anteriormente. La misma tendencia se observó a la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2).

En la profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), se apreció un descenso en IH en el año 2012. Como este indicador resulta del cociente entre AH y COT, el descenso de este índice podría haber sido provocado por las abundantes lluvias de 2012. De cualquier manera, y al igual que ocurría en los horizontes descritos anteriormente, en el año 2013 se produjo un incremento con respecto a 2011, en este parámetro.

Conductividad Eléctrica

En la capa de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1) y en el año 2011, no se observaron diferencias significativas entre los suelos estudiados, en lo que a Conductividad Eléctrica (CE) se refiere. En el año 2012, el menor valor de CE se registró en SD7A y los mayores en SDI y CTI, lo que podría sugerir una mayor salinización de los suelos debido al tipo de riego (inundación), con una mayor aplicación de agua de riego. Este resultado coincide con lo descrito por Nunes et al. (2007), quienes informaron del incremento en la salinidad de los suelos tras 30 años de estudio, donde la persistencia y el gran volumen de agua utilizado en el riego de parcelas agrícolas ocasionaron un incremento en la concentración de sales. En el año 2013, el menor valor de este parámetro volvió a observarse en el suelo SD7A, mientras que en el resto de tratamientos no se encontraron diferencias significativas.

Una tendencia muy similar, puede observarse en la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2), donde no se observaron diferencias entre tratamientos en el primer año y con menores valores de CE en el suelo SD7A en los años sucesivos. Esto también ha sido observado por otros autores como Dalal (1989) que indicó que, a largo plazo (13 años), los valores de CE fueron menores en suelos bajo no laboreo que con laboreo convencional. Por el contrario, Perez-Brandán et al. (2012) observaron mayores valores de CE bajo el sistema de siembra directa. En este sentido, si se observan los valores de CE de forma no estratificada (Tabla 5.1.1.3) destaca que el tratamiento SD7A pasa de ser el suelo con mayor valor de CE (2011) a ser el que menor valor presenta (2012), confirmando que el efecto de los distintos manejos sobre este parámetro puede ser contradictorio.

pH

En lo que respecta al pH de los suelos, en la capa más superficial (Tabla 5.1.1.1) no se observaron diferencias significativas entre años, salvo en el tratamiento CTI, indicando que no hubo modificaciones sustanciales en este parámetro. No obstante, en los tres años, los valores más elevados se encontraron en los tratamientos SD7A y CTA. Mijangos et al. (2010) observaron que el empleo de no laboreo, junto con la aplicación de estiércol de vaca, corrigió la acidez del suelo. Los valores más bajos se observaron en los suelos regados mediante inundación (SDI y CTI) en los tres años, hecho atribuible a una mayor pérdida de bases por lavado en estos tratamientos, debido a la mayor cantidad de agua aportada en los mismos. Aunque sin diferencias significativas, el transcurso de los años provocó un aumento del pH de los suelos SD7A y SDA, debido a las menores pérdidas de bases por lavado que se producirían en los tratamientos con menor aporte de agua.

Una tendencia inversa a la descrita para el horizonte más superficial, podemos observarla en la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2), para los años 2011 y 2012, con valores de pH más altos en los suelos inundados (SDI y CTI), independientemente de si son o no labrados, y los valores más bajos, para el manejo con siembra directa y riego por aspersión con siete años de antigüedad (SD7A). Estos resultados indican que las bases que se habrían lavado en la capa superficial (0-10 cm) se habrían acumulado en la profundidad de 0-30 cm, provocando un incremento en los valores de pH coincidiendo con los mayores aportes de agua. Una tendencia muy similar a la ya descrita de 0-10 cm, se observó a la profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), con mayores valores de pH en los suelos regados con aspersión (SD7A, SDA y CTA), que en los inundados (SDI y CTI).

Nitrógeno Total

Como cabría esperar, el contenido en Nitrógeno Total (NT) (Tablas 5.1.1.1 a 5.1.1.3) siguió una tendencia similar a la del COT, siendo mayor en el suelo SD7A durante todo el estudio. Este hecho coincide con lo observado por otros autores como Morón (2007), quien reveló que, después de ocho años con siembra directa, el contenido en carbono orgánico y nitrógeno total fueron superiores en este tratamiento que en el de laboreo convencional de 0-7.5 cm en suelos de Uruguay. Este resultado también fue obtenido por Heenan et al. (2004), quienes indicaron que, a largo plazo la siembra directa provocó un aumento en el contenido en carbono orgánico y el nitrógeno del suelo. De

manera similar, López-Fando y Pardo (2009), en un ensayo realizado en suelos del centro de España, observaron que transcurridos cinco años, los suelos con no laboreo mostraron un incremento en el contenido en carbono orgánico y en el nitrógeno total. Mayores valores de materia orgánica y nitrógeno total fueron también observados por Perez-Brandán et al. (2012) en siembra directa en comparación con el laboreo tradicional.

Los cambios en este parámetro se dejan notar lentamente, motivo por el cual después de 3 años desde el inicio del estudio, en la profundidad de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1), no se observaron diferencias significativas, excepto las registradas entre SD7A y el resto de los tratamientos. No obstante, con el transcurso de los años se apreció un incremento de este parámetro en todos los suelos. Así, con respecto a 2011, en 2013 los niveles de NT experimentaron un incremento de 48.8, 46.9, 42.4, 39.0 y 35.2%, en los tratamientos SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente, correspondiendo los menores valores al suelo SDI, dentro de los tratamientos manejados con siembra directa, y CTI dentro de los suelos con laboreo tradicional. El menor incremento en los suelos SDI y CTI, podría ser debido a la mayor lixiviación de parte del nitrógeno, especialmente la que se encontrara en forma de nitratos, producida en los suelos con mayor aporte de agua, es decir los sometidos a inundación.

De manera similar a lo ocurrido con COT, los valores de NT fueron más elevados en la capa más superficial. En la profundidad de 10-30 cm (Tabla 5.1.1.2), no se apreciaron diferencias significativas entre los valores de NT en el año 2013. Sin embargo, en los años 2011 y 2012, los tratamientos manejados con laboreo (CTA y CTI) presentaron un valor de NT ligeramente superior al de los tratamientos de siembra directa (SDA y SDI), indicando la mezcla de las capas del suelo que se habría producido debido al arado.

Una tendencia muy similar a la descrita para el primer horizonte, se observó a la profundidad de 0-20 cm (Tabla 5.1.1.3), con mayores valores para el tratamiento SD7A y sin diferencias destacables entre el resto de tratamientos. Este incremento de NT detectado en los suelos con siembra directa, a largo plazo, indica que la implantación de este tipo de manejo puede reducir los costes de aplicación de fertilizantes nitrogenados, al mismo tiempo que puede también reducir la contaminación de recursos hídricos asociada a la lixiviación de nitrógeno, especialmente en forma de nitratos.

Fósforo Olsen

En la Tabla 5.1.1.1 se aprecia que, en el año 2011, el mayor valor de fósforo (P) se observó en el suelo SD7A, seguido del SDI, y el menor valor de este nutriente se encontró en el tratamiento SDA. En el año 2012, no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos, confirmando que los efectos de la siembra directa no fueron apreciables a corto plazo sobre determinados parámetros. Sin embargo, en el año 2013, los valores más elevados se encontraron en los suelos SD7A, SDA y SDI, presentando diferencias significativas con el resto. Así, en este último año y con respecto a CTI, el valor de P fue 72.1, 69.4 y 67.2% superior en los tratamientos SD7A, SDA y SDI respectivamente. Este hecho pone de manifiesto que el laboreo de conservación puede suponer un valor añadido en relación con el ahorro del coste del abonado aplicado al cultivo. Mayores valores de fósforo bajo el sistema de no laboreo, en comparación con los encontrados en el laboreo tradicional, han sido también observados por otros autores (López-Fando y Pardo, 2009; Alam et al., 2014; Huang et al., 2015).

La Tabla 5.1.1.2 pone de manifiesto que, a pesar de que el P es un elemento poco móvil, el riego por inundación incrementó los valores de P en el horizonte de 10-30 cm, en los tratamientos SDI y CTI, con cifras superiores a las encontradas en SDA y CTA, e incluso también superiores a SD7A, como en el año 2012. Además, los valores de P (10-30 cm) fueron superiores en CTI que en SDI, hecho atribuible a la mezcla de horizontes derivada del laboreo en el primero de los tratamientos.

5.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS

Densidad Aparente

En la Figura 5.1.2.1 se encuentran representados los valores de Densidad aparente (D_a) para los distintos tratamientos y tres años de estudio, a las profundidades de 0-10 cm y 10-30 cm. De la observación de dicha Figura se desprende que no existen diferencias significativas en los valores de D_a entre tratamientos, en los tres años de estudio. Se observa que los valores de D_a en el horizonte más superficial, fueron menores que de 10-30 cm, debido al mayor contenido en COT en superficie.

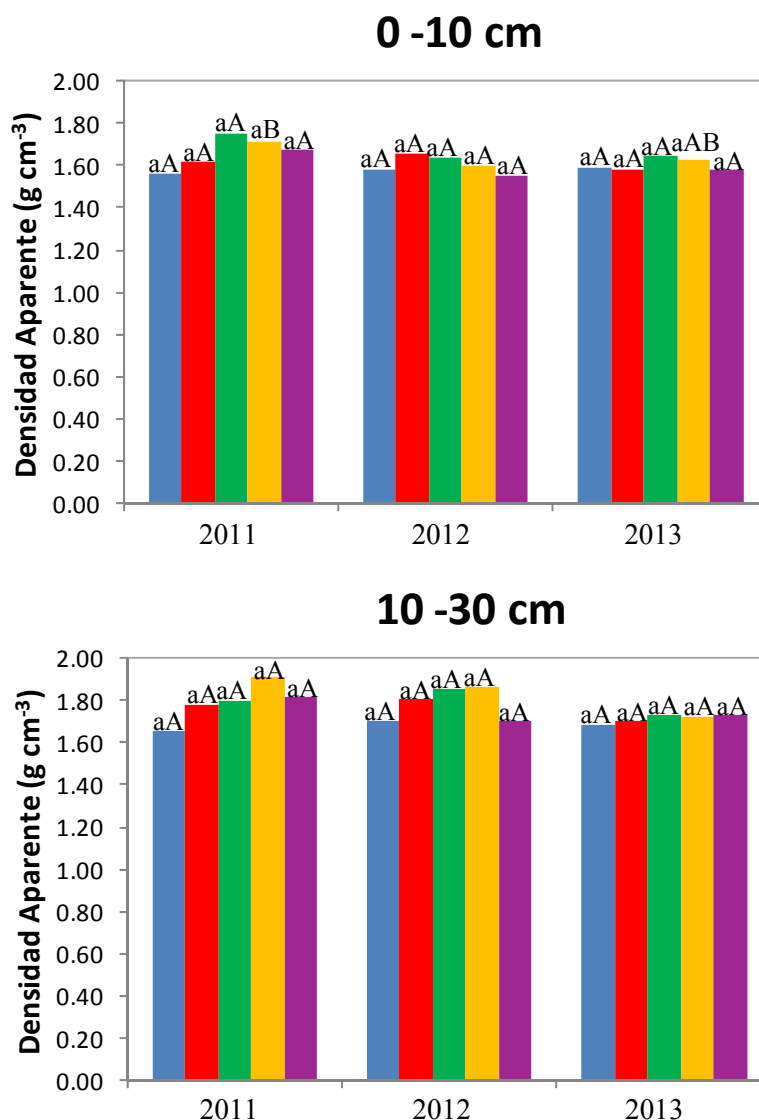


Figura 5.1.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la densidad aparente de los suelos. Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI (■). Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$). Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Un análisis minucioso de D_a de 0-10 cm pone de manifiesto que, en el año 2011, el suelo SD7A presentó menor valor, probablemente debido al mayor contenido en materia orgánica, que hace que el suelo esté más “esponjoso”, como ha sido observado por otros autores (Alam et al., 2014; Huang et al., 2015). Contrariamente, Álvarez y Steinbach (2009) observaron mayores valores de densidad y de resistencia a la penetración en la capa

de suelo de 0-20 cm en los sistemas de no laboreo, en comparación con los sistemas labrados. En el año 2012, los valores de D_a de los suelos SDI, CTA y CTI experimentaron un descenso, aunque sin diferencias significativas. El menor valor se encontró en el suelo CTI, debido a la aireación que provoca el laboreo. Sin embargo, Naresh et al. (2014) observaron mayores valores de densidad aparente y de resistencia a la penetración, en el sistema de laboreo convencional con inundación, debido a la compactación provocada por las operaciones repetidas de labranza con el suelo húmedo. Oorts et al. (2006) demostraron que al convertir un suelo con laboreo convencional a no laboreo se incrementaba la densidad del suelo, dando lugar a una menor aireación y mayor compactación. En este sentido, el efecto de los sistemas de laboreo de conservación sobre D_a son contradictorios, aunque son numerosos los trabajos que demuestran que el laboreo de conservación incrementa el valor de D_a en diferentes tipos de suelos (Liu et al., 2005; Oorts et al., 2006; Álvarez y Steinbach, 2009; Afzalnia et al., 2012), indicando que este es uno de los principales inconvenientes a la hora de adoptar estas técnicas.

Estabilidad Estructural

En la Figura 5.1.2.2 se encuentran representados los valores de Estabilidad Estructural (EE) para los tres años y tratamientos estudiados, a las profundidades de 0-10 cm y 10-30 cm. Claramente, el mayor valor de EE, en los tres años, a las dos profundidades de estudio (Figura 5.1.2.2), se encontró en el suelo SD7A, debido a la mayor cohesión que ofrecen los agregados debido al mayor contenido materia orgánica. En este sentido, Six et al. (1999) sugirieron que la adición de nuevos residuos en los sistemas de no laboreo promueve la estabilización de la materia orgánica a través de la unión de las partículas de suelo primarias y viejos microagregados en nuevos macroagregados. Por otro lado, la formación de agregados se podría mejorar por adición de los residuos de cosecha en toda la capa arable mediante las labores de arado en los sistemas de laboreo; mientras que en los sistemas de no laboreo, los residuos se concentran en la superficie del suelo, de manera que, un volumen de suelo más pequeño está expuesto a los residuos, que pueden limitar la formación de nuevos agregados (Olchin et al., 2008).

En el año 2011, en la profundidad de 0-10 cm, los menores valores de EE se encontraron en los suelos SDA y CTA. En el año 2013, los suelos SDA y SDI sufrieron un incremento de la EE de un 76.5 y 15.1%, respectivamente, con respecto a 2011 debido,

probablemente, al incremento en materia orgánica. Este hecho también fue observado por Perez-Brandán et al. (2012) en un ensayo de larga duración (20 años) realizado en Argentina, donde la estabilidad de los agregados mejoró con el manejo de siembra directa.

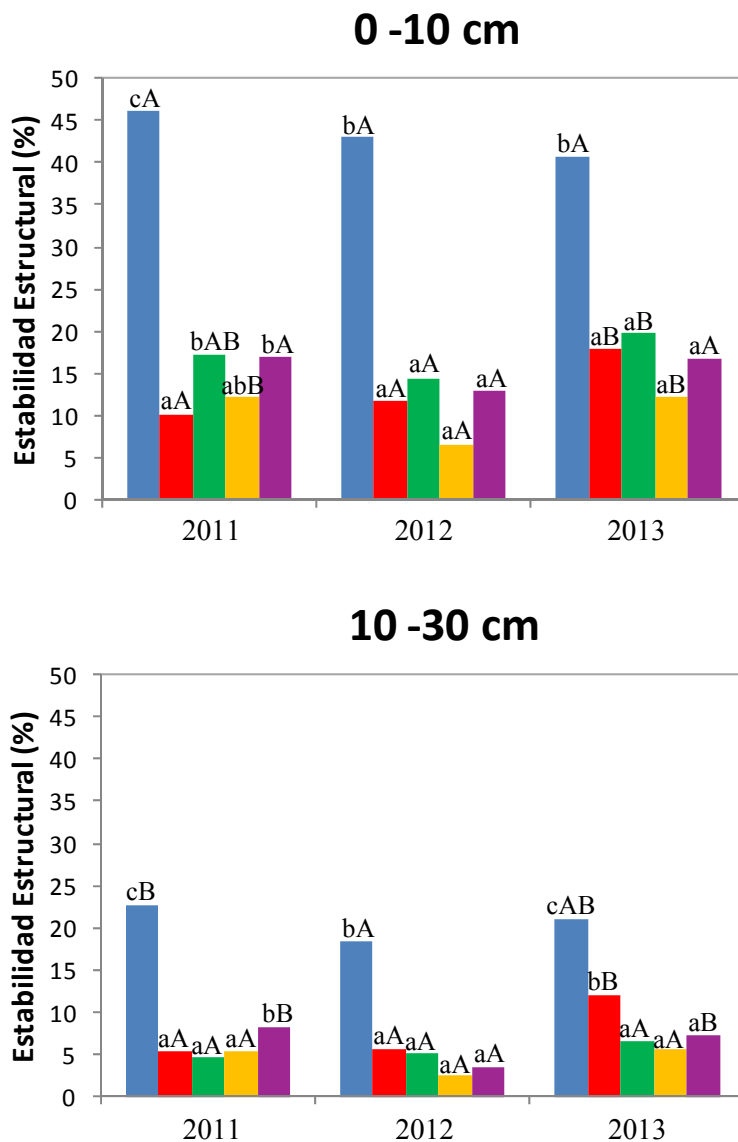


Figura 5.1.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Estabilidad Estructural de los agregados de los suelos. Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI (■). Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$). Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En cambio, en los suelos manejados con laboreo (CTA y CTI) se mantuvieron, o incluso, disminuyeron los valores de EE, debido a la fragmentación de los agregados que provoca el laboreo. Las alteraciones físicas provocadas por el laboreo pueden desestabilizar los macroagregados formados. Sin embargo, en los sistemas de no laboreo, los macroagregados son menos susceptibles de disgregación al no existir alteraciones físicas por laboreo (Olchin et al., 2008). Oicha et al. (2010) observaron un incremento en la materia orgánica del suelo y en la estabilidad de los agregados utilizando agricultura de conservación en un vertisol en el norte de Etiopía. Ramírez et al. (2006) en un estudio de larga duración (16 años) realizado en Buenos Aires también observaron que, a largo plazo, la implantación de siembra directa genera mayores contenidos de materia orgánica y, consecuentemente, estabilidad de los agregados.

En la profundidad de 10-30 cm (Figura 5.1.2.2), en el año 2011, SD7A presentó el mayor valor de EE, seguido de CTI, que presentaron diferencias significativas con el resto. En el año 2012, solamente se observaron diferencias significativas entre el suelo con mayor antigüedad en el manejo con siembra directa y riego por aspersión, SD7A, y el resto. Sin embargo, en el año 2013, los mayores valores fueron encontrados en el suelo SD7A, seguido del SDA, indicando que el efecto beneficioso de este manejo puede ser detectado a medio plazo en algunas propiedades físicas.

5.1.3. PROPIEDADES BIOQUÍMICAS

La biomasa microbiana del suelo está compuesta, mayoritariamente, por hongos, bacterias y actinomicetos, que actúan en los procesos que dan origen al suelo, formación y mantenimiento de su estructura, descomposición de residuos orgánicos, ciclo de nutrientes, fijación biológica de nitrógeno, solubilización de fósforo y la biorremediación de los agentes contaminantes y los metales pesados (De Carvalho y Bueno, 2007). Por esta razón, resulta interesante estudiar la actividad de los microorganismos del suelo como indicador de la calidad del mismo.

Las actividades fosfatasa, ureasa, arisulfatasa y B-glucosidasa son empleadas para monitorizar, el ciclo del fósforo, nitrógeno, azufre y carbono, respectivamente. La actividad deshidrogenasa puede ser considerada como un indicador de la actividad o del número total de microorganismos del suelo. Dado que la mayor parte de los

microorganismos se encuentran en las capas más superficiales, se ha procedido a analizar las actividades enzimáticas descritas anteriormente sólo en el horizonte de 0-10 cm (Tabla 5.1.3.1).

Tabla 5.1.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las actividades enzimáticas de los suelos (0-10 cm).

Parámetro	Año					
	Trat.	SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
2011						
ARS($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.150bA	0.072aA	0.064aA	0.088abA	0.096abA
GLU($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.522bA	0.119aA	0.166aA	0.156aA	0.196aA
AD ($\mu\text{g INTF g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.948cA	0.854cB	0.656abB	0.750bB	0.645aB
FO($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		1.72bA	1.30aA	1.28aA	1.41aA	1.23aA
UR ($\mu\text{mol NH}_4^+ \text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		3.10bA	1.24aB	1.40aB	1.23aB	1.50aB
2012						
ARS($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.138bA	0.041aA	0.061aA	0.060aA	0.049aA
GLU($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.846bAB	0.288aB	0.278aB	0.270aB	0.287aAB
AD ($\mu\text{g INTF g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.781bA	0.455aA	0.428aA	0.466aA	0.516aA
FO($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		1.85bA	1.32aA	1.25aA	1.41aA	1.31aA
UR ($\mu\text{mol NH}_4^+ \text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		3.28cA	1.50bB	1.27abB	1.03aAB	1.55bB
2013						
ARS($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.207bA	0.068aA	0.067aA	0.080aA	0.109aA
GLU($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		1.11bB	0.298aB	0.236aAB	0.340aB	0.372aB
AD ($\mu\text{g INTF g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		0.884bA	0.527aA	0.640aB	0.689abB	0.481aA
FO($\mu\text{mol pNP g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		1.63bA	1.07aA	1.06aA	1.12aA	1.22aA
UR ($\mu\text{mol NH}_4^+ \text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		3.13bA	0.766aA	0.701aA	0.809aA	0.782aA

ARS: Actividad Arisulfatasa; GLU: Actividad B-Glucosidasa; AD: Actividad Deshidrogenasa; FO: Actividad Fosfatasa; UR: Actividad Ureasa.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Actividad Arisulfatasa

El mayor valor de Actividad Arisulfatasa (ARS) se obtuvo en el suelo SD7A, en los tres años de estudio, debido a una mayor actividad y/o a un mayor número de microorganismos productores de esta enzima, probablemente, debido al mayor contenido en COT, siendo un 87.5, 162 y 156% superior a la media del resto de tratamientos, en los años 2011, 2012 y 2013, respectivamente (Tabla 5.1.3.1). Bergstrom et al. (1998) también

observaron mayores valores de esta actividad en los suelos manejados con siembra directa a la profundidad de 0-8 cm.

En el año 2011, siguiendo al suelo SD7A en relación a los valores de ARS se encuentran los tratamientos CTA y CTI, indicando que el laboreo favorece la actividad de los microorganismos productores de esta enzima. En los años 2012 y 2013 no se observaron diferencias significativas en el resto de tratamientos distintos a SD7A, lo cual, está en consonancia con los resultados obtenidos por Lin (2007), donde los valores de ARS no presentaron diferencias significativas entre los tratamientos inundados y los de riego por aspersión.

Actividad B-Glucosidasa

La Actividad B-Glucosidasa (GLU) juega un importante papel en la descomposición de la materia orgánica. El tratamiento SD7A es el suelo con mayor valor de GLU, en los tres años, coincidiendo con el mayor contenido en COT de este suelo, de manera que, existe una correlación positiva entre COT y GLU ($r= 0.808$, $p<0.001$). Entre el resto de tratamientos no existieron diferencias significativas. Pandey et al. (2014) observaron mayores valores de GLU bajo el sistema de no laboreo en cultivo de arroz, mientras que los bajos contenidos en materia orgánica y la perturbación regular del suelo bajo el sistema de laboreo mostró los valores más bajos de esta actividad.

Con respecto al año 2011, en 2013 se produjo un incremento en los valores de GLU de un 113, 150, 42.2, 118 y 89.8%, en los suelos SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente (Tabla 5.1.3.1). Estos incrementos pueden obedecer por un lado, al aumento en el contenido en COT y, por otro lado, al laboreo que acelera la descomposición de la materia orgánica. Además, los suelos que sufren inundación presentaron menores incrementos en GLU que aquellos sometidos a riego por aspersión, lo que es indicativo de que un ambiente anaeróbico es menos favorable para la acción de esta enzima.

Actividad Deshidrogenasa

Al igual que ocurría con las actividades enzimáticas anteriores, el suelo SD7A, volvió a presentar los mayores valores de Actividad Deshidrogenasa (AD), situación que también fue observada por Bergstrom et al. (1998), quienes encontraron mayor valor de

esta actividad bajo siembra directa. Perez-Brandán et al. (2012) observaron que las comunidades microbianas fueron más abundantes y activas en siembra directa que en laboreo convencional, en respuesta a un alto contenido de nutrientes en el suelo.

En el año 2011, los menores valores de AD se obtuvieron en los suelos SDI y CTI, indicando que los suelos inundados registraron una menor actividad de los microorganismos del suelo. En los años 2012 y 2013, no se observaron diferencias significativas entre el resto de tratamientos (Tabla 5.1.3.1). El suelo CTI sufrió un descenso en AD con el transcurso de los años, hecho que podría indicar que un empleo continuado del riego por inundación puede provocar unas condiciones menos favorables para el desarrollo de las poblaciones microbianas. Con respecto a CTI, SD7A presentó un valor de AD 45.6% más elevado en el tercer año. Esta mayor actividad podría deberse al mayor contenido en COT, como indica la correlación positiva observada entre COT y AD ($r= 0.709$, $p<0.001$).

Actividad Fosfatasa

El suelo manejado con siembra directa durante un largo periodo, SD7A, volvió a presentar los mayores valores de una actividad enzimática, en este caso, Fosfatasa (FO), en los tres años, siendo un 31.3, 40.2 y 45.9% mayor a la media del resto de tratamientos, en los años 2011, 2012 y 2013, respectivamente (Tabla 5.1.3.1). Una tendencia similar fue descrita por Bergstrom et al. (1998), donde los valores de esta actividad incrementaron con la implantación de siembra directa. Pandey et al. (2014) también observaron mayores valores de FO bajo el sistema de no laboreo en cultivo de arroz, mientras que en el sistema de laboreo se registraron los valores más bajos de esta actividad. En esta actividad también se encontró una correlación significativa con COT ($r= 0.613$, $p<0.001$). El hecho de que en el resto de suelos con siembra directa (SDI y SDA) no se apreciara un incremento en FO, puede obedecer a que estos efectos no son apreciables a corto plazo. Entre el resto de tratamientos no se observaron diferencias significativas, al igual que tampoco se observó variación de esta actividad con el paso de los años.

Actividad Ureasa

El suelo SD7A presentó valores muy superiores de Actividad Ureasa (UR) a los registrados en el resto de los tratamientos, en los tres años de estudio (Tabla 5.1.3.1). En

este suelo, los valores de UR se mantuvieron con gran estabilidad a lo largo de los años. Por el contrario, en el resto de suelos, se produjo en 2013 un descenso del 38.2, 49.9, 34.2 y 47.9%, en SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente, con respecto al 2011. Nautiyal et al. (2010) encontraron que la aplicación de estiércol y restos de cosecha provocó un incremento en la actividad microbiana del suelo, en un ensayo de larga duración (14 años) realizado en un ecosistema semiárido en India. Del mismo modo, López-Piñeiro et al. (2011b) observaron que las actividades AD, UR, GLU, FO y ARS fueron mayores en suelos con valores de materia orgánica más elevada aunque, en este caso, el incremento de este constituyente fue debido a la adición de enmiendas orgánicas y no a la implantación de siembra directa.

5.2. DINÁMICA DEL HERBICIDA

BENTAZONA

5.2. DINÁMICA DEL HERBICIDA BENTAZONA

5.2.1. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

En la Figura 5.2.1.1 se representan las isothermas de adsorción para el herbicida Bentazona para todos los años y tratamientos estudiados. Todas las isothermas son de tipo L como indican los valores de intensidad de adsorción (n_f) siempre inferiores a la unidad (Tabla 5.2.1.1). Según Giles et al. (1960), en este tipo de isothermas a medida que transcurre la misma, aumenta la dificultad de adsorción de las moléculas de Bentazona, por no encontrar sitios de adsorción vacantes. Estos resultados están en consonancia con estudios previos llevados a cabo por diversos autores. Así, Romero et al. (1996), en un experimento realizado con Bentazona en suelos de España, encontraron que las isothermas para este tipo de herbicida eran de tipo L.

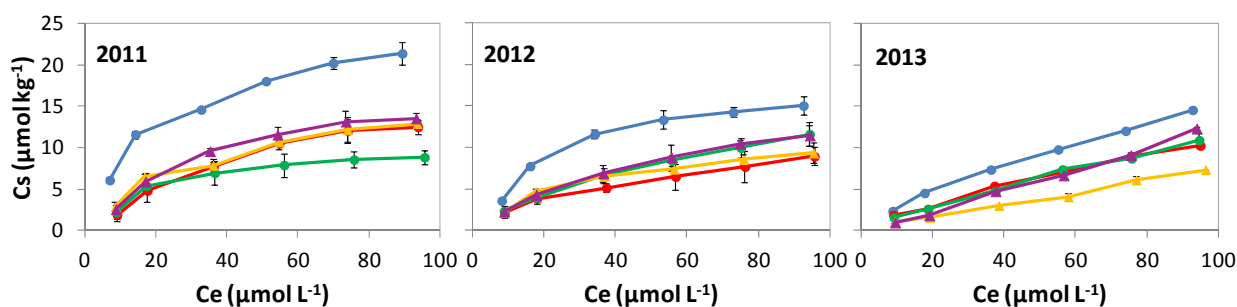


Figura 5.2.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isothermas de adsorción del herbicida Bentazona. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

En la Tabla 5.2.1.1 se representan los principales parámetros de adsorción derivados del ajuste de los valores de adsorción a la ecuación de Freundlich. Cabe destacar que, los valores de ajuste obtenidos para la adsorción (R^2) fueron superiores a 0.915, indicando que las isothermas de adsorción fueron satisfactoriamente descritas por la ecuación de Freundlich. Los valores de K_d alcanzados en este estudio oscilaron entre 0.073 y 0.272, lo que es indicativo de que se trata de un herbicida con una muy baja capacidad de adsorción. Este hecho es atribuible a la estructura química del propio herbicida, principalmente a la prevalencia de una forma aniónica a pH edáfico, lo que provoca la repulsión entre el herbicida ionizado y los coloides del suelo (Abernathy y Wax, 1973), además de su alta solubilidad en agua (Li et al., 2003). Valores similares de K_d (0.140 a

0.321) fueron obtenidos por Li et al. (2003) en un estudio llevado a cabo con suelos de China. Igualmente, aunque en suelos de España, Romero et al. (1996) obtuvieron valores bajos de K_d (0.018 a 0.462). Sin embargo, valores de K_d superiores a los de nuestro estudio fueron obtenidos por Cañero et al. (2012) y Cabrera et al. (2014), con máximos de 1.70 y 1.47, aunque en suelos enmendados con residuos de almazaras y biochar, respectivamente.

Tabla 5.2.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de adsorción del herbicida Bentazona.

Año	Tratamiento	n_f	R^2	K_d
2011	SD7A	0.465aA	0.950	0.272cC
	SDA	0.789bA	0.952	0.163abB
	SDI	0.533abA	0.936	0.116aA
	CTA	0.588abA	0.937	0.160abC
	CTI	0.685abA	0.939	0.179bA
2012	SD7A	0.564aA	0.915	0.199bB
	SDA	0.583aA	0.983	0.101aA
	SDI	0.676aAB	0.997	0.133aA
	CTA	0.572aA	0.939	0.114aB
	CTI	0.684aA	0.987	0.138aA
2013	SD7A	0.753aB	0.996	0.164dA
	SDA	0.764aA	0.986	0.114bA
	SDI	0.842aB	0.996	0.117bcA
	CTA	0.839aB	0.984	0.073aA
	CTI	1.12bB	0.995	0.125cA

n_f : intensidad de adsorción; K_d : coeficiente de distribución a la concentración de 80 μM

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

A lo largo de la experiencia se observa, en general, un descenso de los valores de K_d , en todos los tratamientos, aunque solamente resultó estadísticamente significativo en aquellos regados por aspersión (SD7A, SDA y CTA) (Tabla 5.2.1.1). Por otro lado, en todos los años, los valores más elevados de K_d fueron observados en el tratamiento SD7A, seguido de CTI, tratamientos con mayores valores de COT, aunque K_d en SD7A, fue 1.5, 1.4 y 1.3 veces superior que en CTI, para las campañas 2011, 2012 y 2013, respectivamente, y coincidiendo con un valor de COT en SD7A de media 1.8 veces superior al de CTI. Al inicio de la experiencia (año 2011) SDI fue el tratamiento con menor valor de K_d . Sin embargo, transcurridos tres años desde la implantación de los diferentes sistemas de producción (año 2013), la capacidad de adsorción más baja se obtuvo en CTA, tratamiento con el valor de pH más elevado. Así, los valores de K_d en CTA fueron 2.2, 1.6, 1.6 y 1.7 veces inferiores a los de SD7A, SDA, SDI y CTI,

respectivamente, con diferencias significativas entre CTA y el resto de los tratamientos (Tabla 5.2.1.1).

De la observación de la Tabla 5.2.1.1 también se desprende que, aunque a la finalización del primer año de la implantación de siembra directa el valor de K_d en CTI fue de 1.5 veces superior al de SDI, a partir del segundo año de implantación de este sistema de no laboreo, las capacidades de adsorción observadas en ambos tratamientos fueron similares, sin diferencias estadísticamente significativas entre ellos. Este hecho podría ser atribuible a las variaciones de COT detectadas en ambos tratamientos. Así, mientras que en SDI se produjo un aumento de COT (7.81 mg kg^{-1} en 2011 a 8.22 mg kg^{-1} en 2013), en CTI se observó un descenso en COT (9.93 mg kg^{-1} en 2011 a 8.60 mg kg^{-1} en 2013) (Tabla 5.1.1.3). De hecho, en la Tabla 5.2.1.2 se puede comprobar que, en general, el orden de los tratamientos en base a COT coincidió con el orden de los tratamientos según K_d . En este sentido, Larsbo et al. (2009) observaron mayores valores de adsorción de este herbicida bajo condiciones de mínimo laboreo en comparación con el laboreo convencional, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas. Sin embargo, autores como Gaston et al. (1996) encontraron que las diferencias de materia orgánica observadas entre las prácticas de laboreo convencional y no laboreo no afectaron a la adsorción del herbicida Bentazona en sistemas con más de tres años de antigüedad.

Tabla 5.2.1.2. Clasificación de los tratamientos en base al contenido en Carbono Orgánico Total y K_d para el herbicida Bentazona.

Año	Propiedad	Clasificación
2011	COT	SD7A > CTI > CTA > SDA = SDI
	K_d	SD7A > CTI > SDA = CTA > SDI
2012	COT	SD7A > SDI = CTI = CTA > SDA
	K_d	SD7A > CTI = SDI = CTA = SDA
2013	COT	SD7A > CTI > SDI > SDA > CTA
	K_d	SD7A > CTI > SDI > SDA > CTA

El análisis de correlación llevado a cabo indicó que los valores de K_d correlacionaron significativamente ($p < 0.001$) y positivamente ($r = 0.750$) con COT. Estos resultados coinciden con los obtenidos por diversos autores (Thorstensen et al., 2001; Li et al., 2003; Rodríguez-Cruz et al., 2008), quienes también identificaron a la materia orgánica como un factor determinante en la adsorción del herbicida Bentazona en diferentes suelos. Sin embargo, otros estudios (Boivin et al., 2005; Cañero et al., 2012) no encontraron

correlación entre la adsorción de este herbicida y COT, atribuyendo este comportamiento a la repulsión de las cargas negativas entre el herbicida y la materia orgánica. Por otra parte, la observación de la Tabla 5.2.1.2 pone de manifiesto la existencia de divergencias en las tendencias en el ordenamiento de los tratamientos en relación con COT, especialmente en los primeros años de implantación de los mismos indicando que, además de COT, deberían existir otros factores determinantes de la adsorción del herbicida Bentazona. En concreto COS ($r=0.699$, $p<0.001$), AF ($r=0.680$, $p<0.001$) y AH ($r=0.476$, $p<0.01$), también presentaron una correlación estadísticamente significativa y de carácter positivo con K_d . Cañero et al. (2012) encontraron, igualmente, una correlación positiva entre K_d y los valores de COS y pH, correlación esta última que no fue significativa ($p>0.05$) en nuestro estudio debido, probablemente, al carácter ácido de los suelos utilizados en el mismo y a la estrecha variación que presentaron los valores de pH en los diferentes tratamientos, en contraposición a los suelos analizados por dichos autores.

En la Figura 5.2.1.2 se representan las isotermas de desorción del herbicida Bentazona para los distintos tratamientos, en los tres años de estudio y a diferentes concentraciones (20, 60 y 100 μM). El modelo de Freundlich describió satisfactoriamente la desorción de Bentazona en todos los tratamientos y en los tres años considerados ($R^2 \geq 0.905$). En la Tabla 5.2.1.3 están indicados los coeficientes de Freundlich (K_{fdes} y n_{fdes}), los coeficientes de determinación (R^2), así como los porcentajes de desorción (%D). En todos los tratamientos, los valores de n_{fdes} (Tabla 5.2.1.3) son menores que los valores de n_f de la adsorción (Tabla 5.2.1.1), indicando que se produce el fenómeno de histéresis en el proceso de adsorción-desorción. Proceso también observado por diversos autores (Boivin et al., 2005; Cabrera et al., 2014) en diferentes tipos de suelos. De la observación de la Figura 5.2.1.2 se desprende que las ramas de desorción de las isotermas están situadas, en todos los casos, por encima de las de adsorción, indicando una histéresis positiva, y cierta irreversibilidad del proceso. Así, a mayor separación entre las ramas de adsorción y desorción, más irreversible será el proceso. La irreversibilidad suele ser frecuente, debido a que los primeros sitios que se ocupan suelen ser los de adsorción más favorecida que son, por tanto, las moléculas que una vez adsorbidas son más difíciles de desplazar (Di-Toro y Horzempa, 1982).

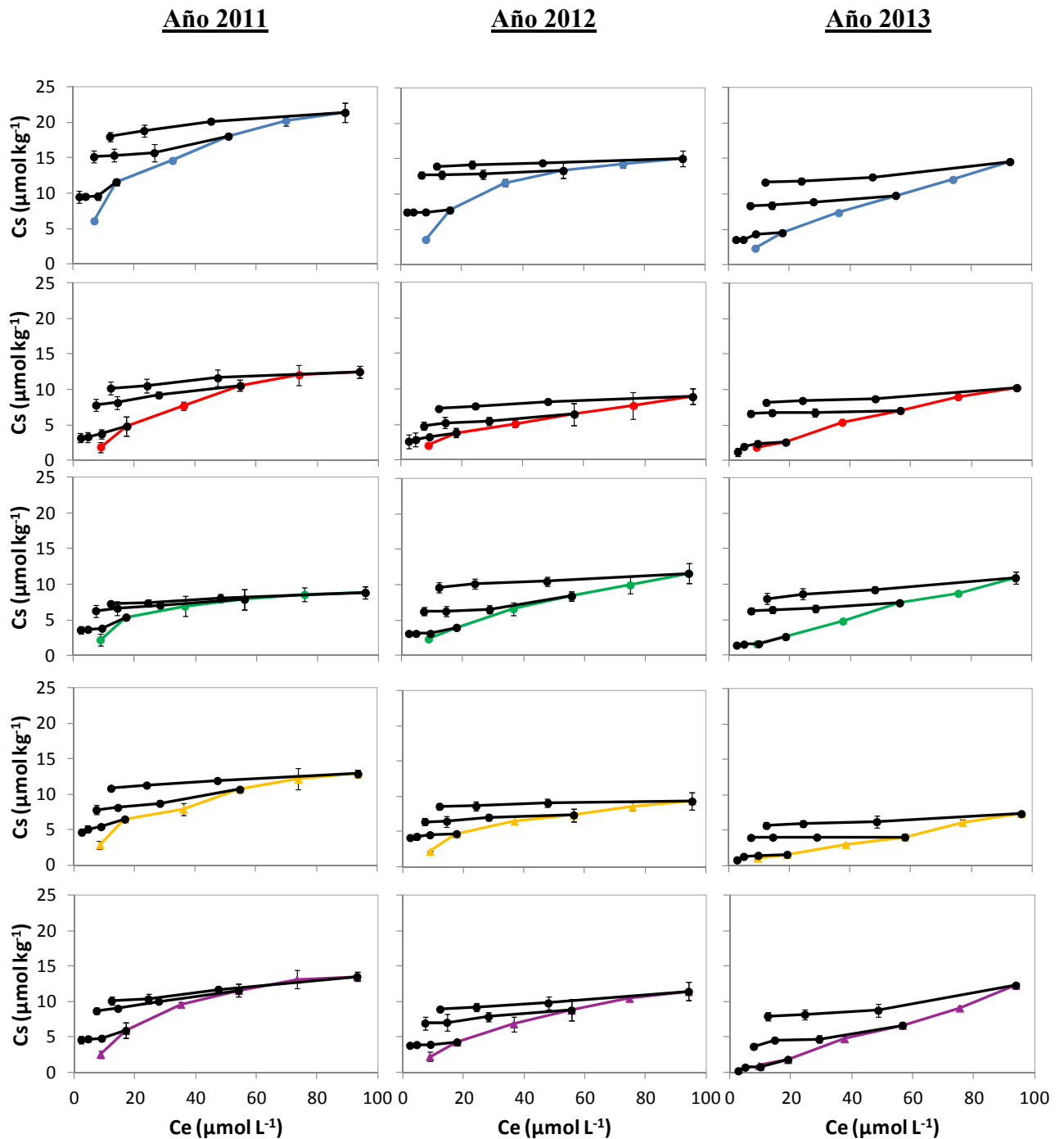


Figura 5.2.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isothermas de adsorción-desorción del herbicida Bentazona. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—); isothermas de desorción (—●—).

Otro aspecto a resaltar en las ramas de desorción es la separación entre puntos de desorción de una misma isoterma (tramos de desorción), que fueron cada vez más cortos conforme transcurrieron las desorciones sucesivas, hasta finalizar con la tercera desorción

donde correspondieron tramos más pequeños. Esta situación se acentuó a menores concentraciones, y podría ser atribuido a la disminución en la concentración de las moléculas adsorbidas débilmente y el incremento de las moléculas de Bentazona con mayor fuerza de atracción por las partículas del suelo. Al ser los primeros tramos más largos, la concentración de herbicida en la primera desorción es elevada lo que disminuye, en gran medida, la concentración de herbicida en el suelo, siendo cada vez más difícil su desorción debido, entre otras razones, a la existencia de una cantidad menor de materia activa en el suelo, y encontrarse adsorbida por los coloides del mismo mediante un enlace más fuerte.

Tabla 5.2.1.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de desorción del herbicida Bentazona para el punto de concentración inicial de 100 μ M.

Año	Tratamiento	n_{fdes}	K_{fdes}	R^2	%D
2011	SD7A	0.086aB	14.5bB	0.988	15.9aB
	SDA	0.099aB	7.86aA	0.912	18.6aA
	SDI	0.074aA	5.98aA	0.922	17.7aA
	CTA	0.071aB	9.06abB	0.992	15.9aAB
	CTI	0.109aB	7.57aA	0.918	25.3bA
2012	SD7A	0.024aA	13.2bAB	0.998	7.18aA
	SDA	0.095bB	5.67aA	0.983	18.8abA
	SDI	0.063abA	8.23aA	0.981	17.2abA
	CTA	0.039aA	7.74aB	0.932	7.81aA
	CTI	0.068abA	7.50aA	0.960	21.8bA
2013	SD7A	0.045aAB	10.4cA	0.905	19.9aB
	SDA	0.044aA	7.33bA	0.998	20.2aA
	SDI	0.108bA	6.09abA	0.996	26.9abB
	CTA	0.066abB	4.81aA	0.999	22.6aB
	CTI	0.071abA	6.60abA	0.943	35.3bB

n_{fdes} : intensidad de desorción; K_{fdes} : capacidad de desorción; %D: porcentaje de desorción

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En todos los años y tratamientos, los valores de K_{fdes} (Tabla 5.2.1.3) son muy superiores a los de K_f de la adsorción (datos no mostrados), corroborando lo indicado anteriormente respecto a la irreversibilidad de la adsorción. Desde el inicio de los experimentos, los valores de K_{fdes} en el tratamiento SD7A fueron significativamente mayores que en el resto de los tratamientos, indicando una mayor irreversibilidad en la adsorción de Bentazona en los suelos dedicados a siembra directa y riego por aspersión durante un periodo de tiempo mayor. Igualmente, se puede comprobar que los porcentajes

de desorción más bajos se registraron, en todos los años, en el tratamiento SD7A. Por el contrario, los valores más elevados del porcentaje de desorción se obtuvieron en CTI, indicando que en este tratamiento el herbicida puede ser liberado fácilmente, a pesar de ser el segundo tratamiento con mayores valores de K_d (Tabla 5.2.1.1). Una explicación a estos hechos la podemos encontrar en los resultados del análisis de correlación efectuado entre K_{fdes} y las propiedades de los suelos considerados. Así, se encontró que K_{fdes} correlacionó positivamente con COT ($r= 0.804$, $p<0.001$), indicando que cuanto mayor es el contenido en materia orgánica, mayor es la retención de Bentazona y, en consecuencia, menor la desorción de la misma (Tabla 5.2.1.3). Además, K_{fdes} también correlacionó significativamente ($r= 0.748$, $p<0.001$) con COS, parámetro que, excepto en 2013, fue significativamente menor en CTI que en el resto de los tratamientos y, por tanto, responsable de la mayor desorción registrada en el mismo.

Transcurridos tres años desde la implantación de los diferentes tratamientos se observó un incremento, aunque no significativo, de la desorción, especialmente en los sistemas de riego por inundación y/o laboreo convencional, con valores de %D 1.3, 1.1, 1.5, 1.4 y 1.4 veces superiores en 2013 que en 2011, y para los tratamientos SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente (Tabla 5.2.1.3). Excepto para el tratamiento SDI, los fuertes incrementos en los valores de desorción en 2013 se corresponden con inferiores valores de K_{fdes} , que fueron motivados por los descensos observados en los niveles de COT y/o COS (Tabla 5.1.1.3), corroborando así, la importancia de la materia orgánica total y soluble en la aportación de sitios activos para la adsorción del herbicida Bentazona.

5.2.2. DISIPACIÓN

En las Figuras 5.2.2.1 y 5.2.2.2 se representan las curvas de disipación del herbicida Bentazona junto con la monitorización de AD en los diferentes tratamientos seleccionados y en condiciones de aerobiosis (humedad 80% de la capacidad de campo). Debido a que la Bentazona tiene muy baja presión de vapor, no es volátil, y presenta una extremadamente baja adsorción en el suelo, se puede asumir que la pérdida del compuesto reflejaría, en gran medida, la degradación del mismo (Rodríguez-Cruz et al., 2008). La dinámica de disipación en el año 2011 (Figura 5.2.2.1-A) resultó ser muy similar en todos los tratamientos excepto en SD7A. Así, mientras que en SD7A desde el inicio del experimento hasta transcurridos 21 días se produjo un rápido descenso (aproximadamente 60%) de la cantidad de herbicida presente en el suelo, en el resto de los tratamientos apenas se detectó disipación del herbicida durante los primeros 14 días, y solamente transcurridos 21 días se registró un ligero descenso (aproximadamente 25%) en la cantidad de Bentazona. A partir de los 21 días la disipación del herbicida ocurrió a una velocidad menor en todos los tratamientos. No obstante, en SD7A se observó una mayor pendiente en la curva de forma que, al final de la experiencia, la cantidad de Bentazona registrada en este tratamiento fue próxima al 20%, mientras que, en SDA, SDI, CTA y CTI se registraron valores superiores al 43% (Figura 5.2.2.1-A).

Transcurridos tres años desde el inicio de los experimentos (año 2013), a diferencia de lo observado en el 2011, la disipación del herbicida se produjo de una manera más uniforme y más lentamente en todos los tratamientos (Figura 5.2.2.2-A). No obstante, en SD7A la disipación del herbicida ocurrió, nuevamente, a una velocidad superior que en el resto de ellos. Así, mientras que en SD7A a la finalización del experimento la cantidad de Bentazona en el suelo fue del 45%, en el resto de los tratamientos este valor fue superior al 63%. Los resultados encontrados para este herbicida están en consonancia con los observados por Romero et al. (1996) en condiciones de aerobiosis en suelos de España, donde después de 28 días del experimento de incubación, la cantidad del herbicida Bentazona degradada alcanzó el 20%.

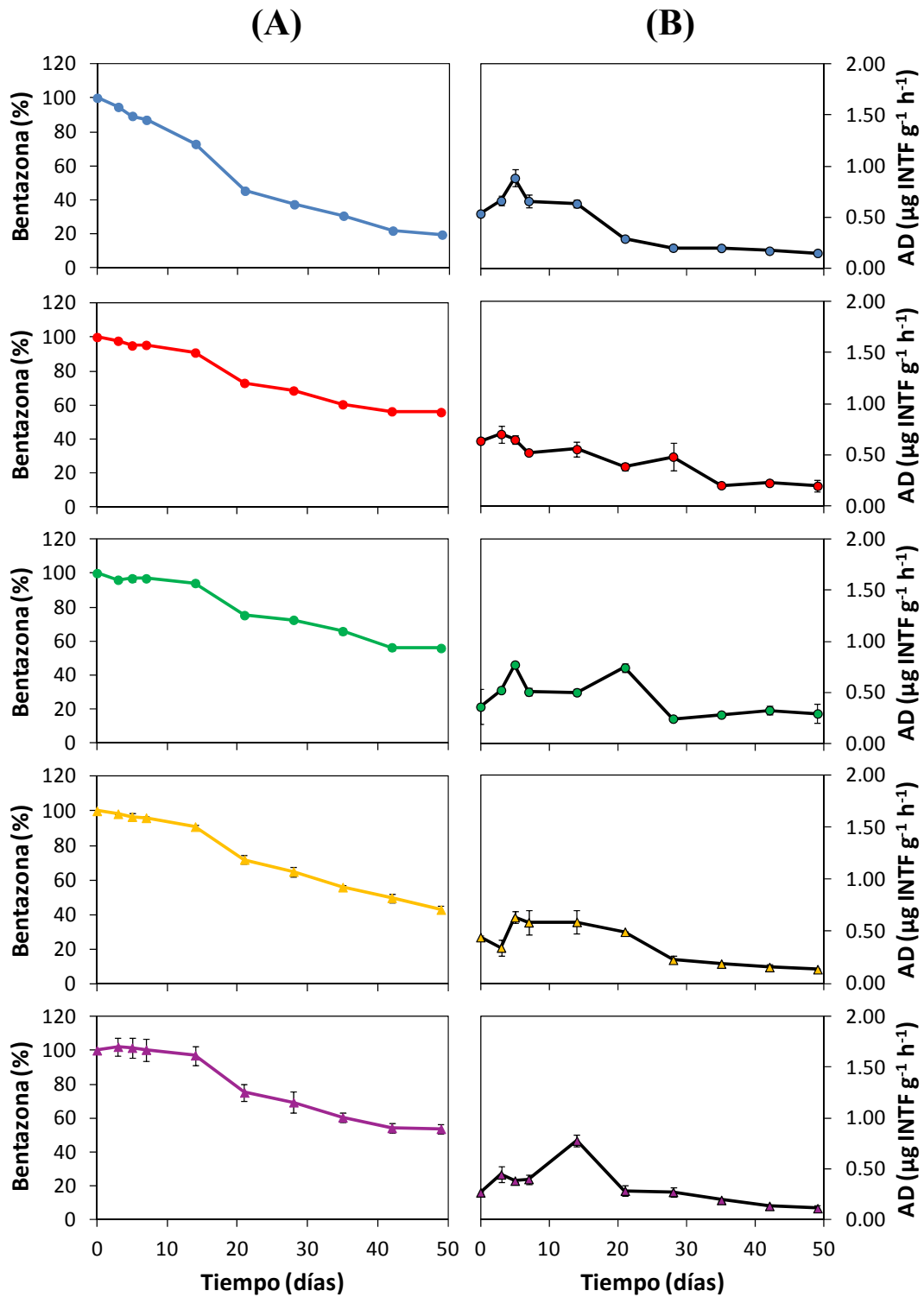


Figura 5.2.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida Bentazona al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2011. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

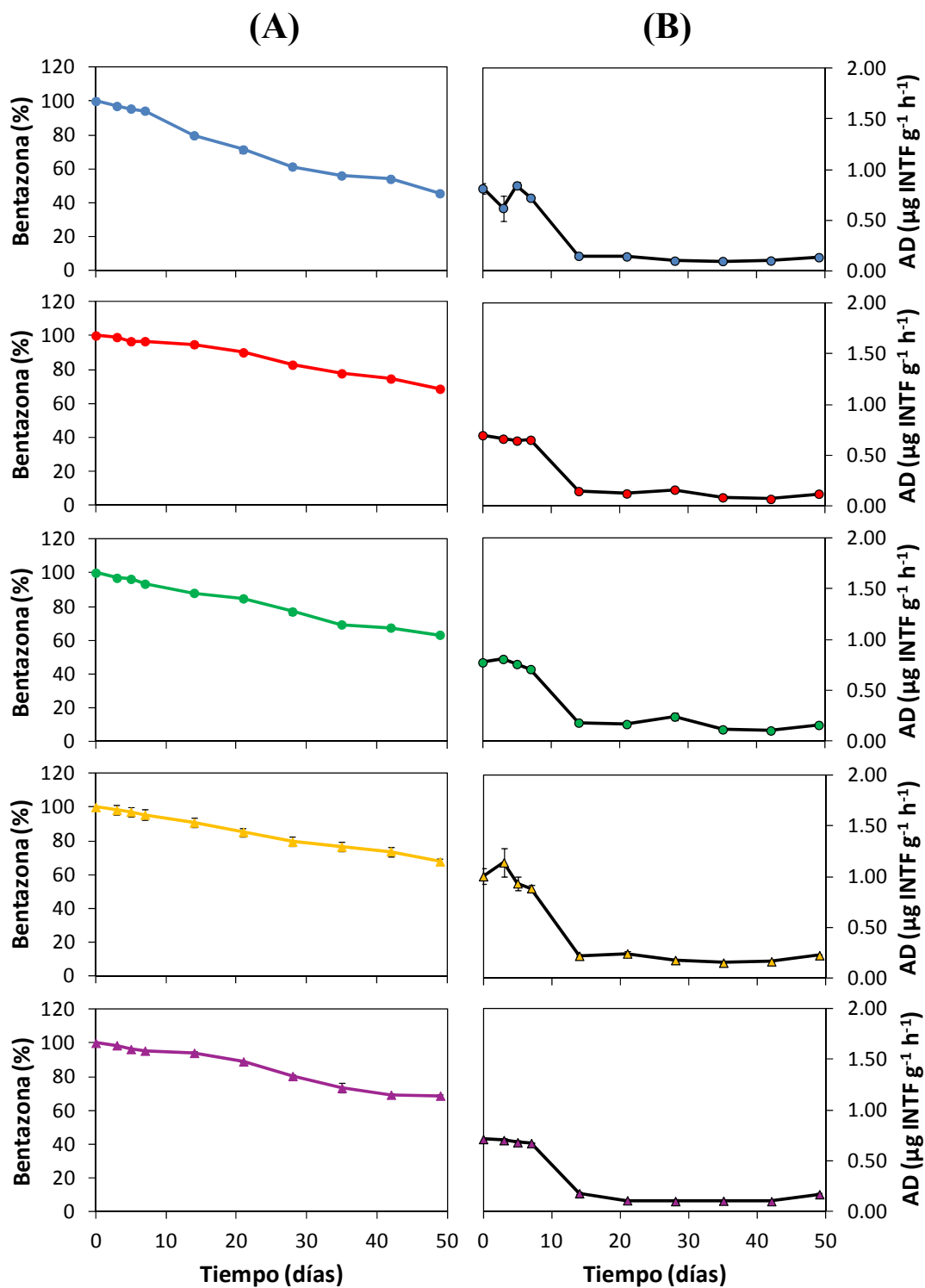


Figura 5.2.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida Bentazona al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

En la Tabla 5.2.2.1 se recogen los valores de AD iniciales (suelo sin herbicida) y para la primera toma de disipación. De la observación de dicha Tabla se desprende que, en aerobiosis, transcurridas dos horas desde la adición de Bentazona se produjo un descenso significativo en los valores de AD correspondientes al año 2011 en todos los tratamientos, excepto en SD7A, donde el descenso no fue significativo, indicando que las comunidades microbianas de la rizosfera asociadas con el cultivo del arroz, independientemente del tipo de manejo, fueron inhibidas por este herbicida tras el primer año de aplicación del mismo. Sin embargo, en el año 2013 la adición de Bentazona se correspondió con un incremento, también significativo, de los valores de AD en todos los tratamientos, sugiriendo una adaptación de los microorganismos al herbicida y un efecto estimulador sobre los mismos, después de su aplicación durante tres años consecutivos. Estos resultados están en consonancia con los descritos por Piutti et al. (2002) en los que la primera adición de Bentazona produjo una reducción de la biomasa microbiana, aunque en suelos con cultivos diferentes al arroz. Estos autores también registraron una recuperación e incremento de la biomasa microbiana transcurridos tres y cinco años de aplicación de Bentazona.

Tabla 5.2.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Actividad Deshidrogenasa antes y después de la aplicación del herbicida Bentazona.

Año	Tratamiento	AD (80) sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (80) con herbicida (2h después de su aplicación) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (1:1.25) sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (1:1.25) con herbicida (2h después de su aplicación) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
2011	SD7A	0.579aB	0.538bcA	1.30bA	1.25cB
	SDA	1.07bB	0.639cA*	1.27bB	1.01bB
	SDI	0.945bB	0.363abA*	1.19bA	0.871bB*
	CTA	0.979bB	0.444abcA*	1.14bB	0.973bB
	CTI	0.642aB	0.269aA*	0.780aA	0.456aA*
2013	SD7A	0.456bA	0.816aB*	1.35cA	0.752dA*
	SDA	0.442abA	0.699aA*	0.722abA	0.334aA*
	SDI	0.629dA	0.776aA*	1.05bcA	0.528cA*
	CTA	0.532cA	1.01bB*	0.583aA	0.393abA*
	CTI	0.383aA	0.715aB*	0.582aA	0.442bcA*

AD (80): Actividad deshidrogenasa en condiciones de aerobiosis (80% de la capacidad de campo).

AD (1:1.25): Actividad deshidrogenasa en condiciones de anaerobiosis (relación suelo-agua 1:1.25).

* Indica diferencias significativas entre antes y después de la aplicación del herbicida ($p < 0.05$).

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Otros autores también han encontrado diferente grado de toxicidad sobre los microorganismos edáficos asociado a la aplicación de Bentazona (Allievi et al., 1996) y otros herbicidas (El-Ghamry et al., 2002; Alvear et al., 2006; Tejada et al., 2010), aunque, en general, con dosis superiores a las utilizadas en este trabajo.

El diferente comportamiento observado en la evolución de AD en 2011 (Figura 5.2.2.1-B) con respecto a 2013 (Figura 5.2.2.2-B) puede explicar, en parte, las diferencias detectadas en la dinámica de disipación de Bentazona en ambos años (Figura 5.2.2.1-A y Figura 5.2.2.2-A). Así, el efecto inhibitor del herbicida en el año 2011 motivó que los valores de AD fueran, en todos los tratamientos, significativamente inferiores a los de 2013 durante la primera semana del experimento. También, en 2011 (Figura 5.2.2.1-B) pudo observarse un valor máximo de AD a los 5 días desde el inicio de la incubación en todos los tratamientos excepto en CTI, situación contraria a la detectada en 2013 con valores máximos de AD registrados desde el inicio de la experiencia y que se mantuvieron durante 7 días. Sin embargo, mientras que en 2011 los valores más bajos de AD comenzaron a detectarse, al menos, transcurridos 28 días, en 2013 dichos valores fueron registrados a los 14 días en todos los tratamientos. Este hecho puede obedecer a un agotamiento más rápido de la fuente de energía y nutrientes en 2013, derivado del menor contenido en carbono orgánico total y soluble observado en este año con respecto a 2011 (Tabla 5.1.1.3).

En la Tabla 5.2.2.2 se muestran los valores de vida media ($t_{1/2}$) para los diferentes tratamientos seleccionados, junto con el factor de ajuste a la cinética de primer orden (R^2) que, en condiciones aeróbicas, fue superior o igual a 0.944 en todos los tratamientos. Es destacable, en primer lugar, que los valores de $t_{1/2}$ en condiciones aeróbicas fueron significativamente ($p < 0.05$) menores en 2011 que en 2013, a pesar del efecto estimulador que la aplicación de Bentazona ocasionó sobre las poblaciones microbianas en este último año. En este sentido, la falta de correlación significativa ($p > 0.05$) entre los valores de $t_{1/2}$ y AD parece indicar que dicho efecto estimulador puede no haber afectado a los grupos de microorganismos capaces de degradar Bentazona. También, la evolución observada en los valores de AD (Figura 5.2.2.1-B y Figura 5.2.2.2-B) parece indicar que, de haberse producido la estimulación sobre los microorganismos degradadores del herbicida, ésta no se hubiera mantenido significativamente en el tiempo. De hecho, mientras que en 2011 el descenso de actividad microbiana se produjo a los 28 días desde el inicio de la incubación,

en 2013 este descenso se registró tan sólo transcurridos 14 días (Figura 5.2.2.1-B y Figura 5.2.2.2-B).

Tabla 5.2.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de disipación del herbicida Bentazona.

Año	Tratamiento	$t_{1/2}$ (80) (Días)	R ²	$t_{1/2}$ snd (Días)	$t_{1/2}$ suelo (Días)	$t_{1/2}$ (1:1.25) (Días)	R ²
2011	SD7A	19.3aA	0.987	198cA	1815bB	257dB	0.640
	SDA	51.1dA	0.967	195cB	214aB	196cB	0.608
	SDI	52.9dA	0.956	152bB	161aB	154bB	0.804
	CTA	38.7bA	0.972	75.0aA	550aB	101aA	0.817
	CTI	45.4cA	0.944	96.1aA	178aA	108aA	0.927
2013	SD7A	42.4aB	0.984	200bA	81.9bA	136bA	0.824
	SDA	91.3dB	0.972	127aA	50.3aA	94.1aA	0.857
	SDI	72.2bB	0.985	122aA	56.4aA	94.6aA	0.884
	CTA	88.9cdB	0.981	136aB	78.4bA	116bA	0.905
	CTI	82.0cB	0.954	129aB	107cA	122bA	0.807

$t_{1/2}$ (80): tiempo de vida media en condiciones de aerobiosis (80% de la capacidad de campo).

$t_{1/2}$ (1:1.25): tiempo de vida media en condiciones de anaerobiosis (relación suelo-agua 1:1.25).

$t_{1/2}$ snd: tiempo de vida media en el agua sobrenadante en el experimento en condiciones anaerobias.

$t_{1/2}$ suelo: tiempo de vida media en el suelo en el experimento en condiciones anaerobias.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Los valores de $t_{1/2}$ en los dos años de estudio oscilaron entre 19.3 y 91.3 días en condiciones de aerobiosis (Tabla 5.2.2.2), rango similar a los revelados en otros estudios, con suelos de diferentes características (European Commission, 2000; Rodríguez-Cruz et al., 2008). En condiciones de laboratorio, Ghafoor et al. (2011), encontraron que la vida media del herbicida Bentazona varió entre 20 y 139 días en 16 suelos diferentes. Sin embargo, estos valores son más elevados que los encontrados por Cañero et al. (2012) en un estudio de degradación del herbicida Bentazona en un suelo de olivar con enmiendas orgánicas. En ambos años, el tratamiento con siembra directa y riego por aspersión con mayor antigüedad (SD7A) presentó los valores de vida media más bajos (Tabla 5.2.2.2). Sin embargo, el orden de disipación de Bentazona en los tratamientos seleccionados fue diferente entre años. Así, mientras que en 2011 el orden de disipación fue SD7A < CTA < CTI < SDA = SDI, en 2013 fue SD7A < SDI < CTI < CTA < SDA. Las diferencias observadas en la velocidad de degradación de Bentazona en cada tratamiento y año podrían ser atribuidas a las diferencias detectadas en los contenidos en COT y/o COS de los mismos (Tabla 5.1.1.3). De hecho, un análisis de correlación reveló que $t_{1/2}$ correlacionó significativamente con COT ($r = -0.689$, $p < 0.001$). Una estimulación de la actividad

microbiana y, en consecuencia, una mayor degradación promovida por el mayor contenido en materia orgánica ha sido previamente descrita para Bentazona (von Gotz y Richter, 1999; Rodríguez-Cruz et al., 2006a) y otros herbicidas (Hiller et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2013b) en diferentes tipos de suelos. Sin embargo, la materia orgánica de los suelos puede tener un efecto contradictorio sobre la degradación de los pesticidas por los microorganismos. De manera que, un mayor contenido en materia orgánica puede provocar una mayor adsorción de los plaguicidas al suelo, haciéndolos menos disponibles para su degradación por los microorganismos (Romero et al., 1996; Jensen et al., 2004; Hiller et al., 2012; Tartaková et al., 2013).

La observación de la Tabla 5.2.2.2. pone de manifiesto que, en ambos años, el orden de desaparición del herbicida en cada uno de los tratamientos no coincidió, plenamente, con el orden establecido en función de su contenido en carbono orgánico total: SD7A>CTI>CTA>SDA=SDI en 2011, y SD7A>CTI>SDI>SDA>CTA en 2013 (Tabla 5.1.1.3). Cabe destacar que en 2011 el valor de $t_{1/2}$ del suelo CTA resultó ser significativamente inferior (1.2 veces) al observado en CTI. Igualmente, en 2013, el tratamiento SDI presentó un valor de $t_{1/2}$ significativamente inferior al de CTI (1.1 veces) (Tabla 5.2.2.2). Sin embargo, los valores de COT en CTI fueron superiores a los de CTA y SDI en 2011 y 2013, respectivamente, sugiriendo que la cantidad total de materia orgánica pudo no ser el único factor determinante en la degradación de Bentazona. En este sentido, se observó una correlación estadísticamente significativa ($p<0.001$) y de carácter positivo ($r= 670$) entre los valores de $t_{1/2}$ y el índice de humificación (IH), poniendo de manifiesto la importancia no sólo de la materia orgánica total, sino que también de la calidad de la misma a la hora de predecir la persistencia del herbicida en cada uno de los tratamientos y manejos considerados. Estos resultados concuerdan con los revelados por Bollag (1992) y Piutti et al. (2002) quienes encontraron una mayor resistencia de Bentazona frente al ataque microbiano, cuando este herbicida se encontró unido a sustancias orgánicas humificadas.

En cualquier caso, en el estudio aeróbico, el suelo manejado con siembra directa y riego por aspersión a medio-largo plazo (SD7A) presentó una vida media 2.4 y 1.9 veces inferior al tratamiento con laboreo convencional inundado (CTI), en los años 2011 y 2013, respectivamente. De modo que, desde un punto de vista medioambiental, la conversión de un suelo de arroz inundado a siembra directa con riego por aspersión resultaría de gran

interés, debido a la reducción del tiempo que el herbicida permanecería en el suelo y, consecuentemente, también el tiempo disponible para la lixiviación.

En las Figuras 5.2.2.3 y 5.2.2.4 se representan las curvas de disipación de Bentazona y la monitorización de AD en condiciones de anaerobiosis. En estas figuras se representan, además de la disipación general del herbicida, la disipación correspondiente al suelo y el sobrenadante acuoso de manera separada. En ambos años del estudio y, en todos los tratamientos la cantidad de herbicida extraída del sobrenadante acuoso fue muy superior a la extraída del suelo, hecho que puede ser atribuido a la elevada solubilidad del herbicida (570 mg L^{-1}) y la baja capacidad de adsorción registrada (0.073 a 0.272 L kg^{-1}), con el consiguiente riesgo medioambiental, de manera que, el herbicida que se encuentra en el sobrenadante, y por tanto no retenido al suelo, podría fácilmente contaminar aguas superficiales y subterráneas. Por otro lado, también en ambos años y en todos los tratamientos, las mayores variaciones en las concentraciones del herbicida sucedieron en el sobrenadante acuoso, mientras que en el suelo permanecieron muy estables, especialmente en el año 2011. En el 2013, se observó cierto trasvase del herbicida desde la fase sólida a la acuosa transcurridos 21 días desde el inicio del experimento, coincidiendo con ligeros incrementos de la concentración de Bentazona en el sobrenadante en el mismo momento (Figura 5.2.2.4-A). Este comportamiento observado en el año 2013 concuerda con la menor capacidad de adsorción (Tabla 5.2.1.1) y mayor porcentaje de desorción (Tabla 5.2.1.3) del herbicida registrado en este año, en relación con los correspondientes a 2011.

La dinámica de la disipación de Bentazona en anaerobiosis resultó ser muy similar en ambos años y en todos los tratamientos (Figura 5.2.2.3-A y 5.2.2.4-A), con un valor medio de Bentazona registrado al final de la experiencia de 76 y 74% en 2011 y 2013, respectivamente. Estos resultados contrastan con los observados en aerobiosis donde se obtuvieron curvas de disipación con mayor pendiente en todos los tratamientos, especialmente en SD7A, y con un valor medio del herbicida de 45 y 63% al final de la experiencia en 2011 y 2013, respectivamente.

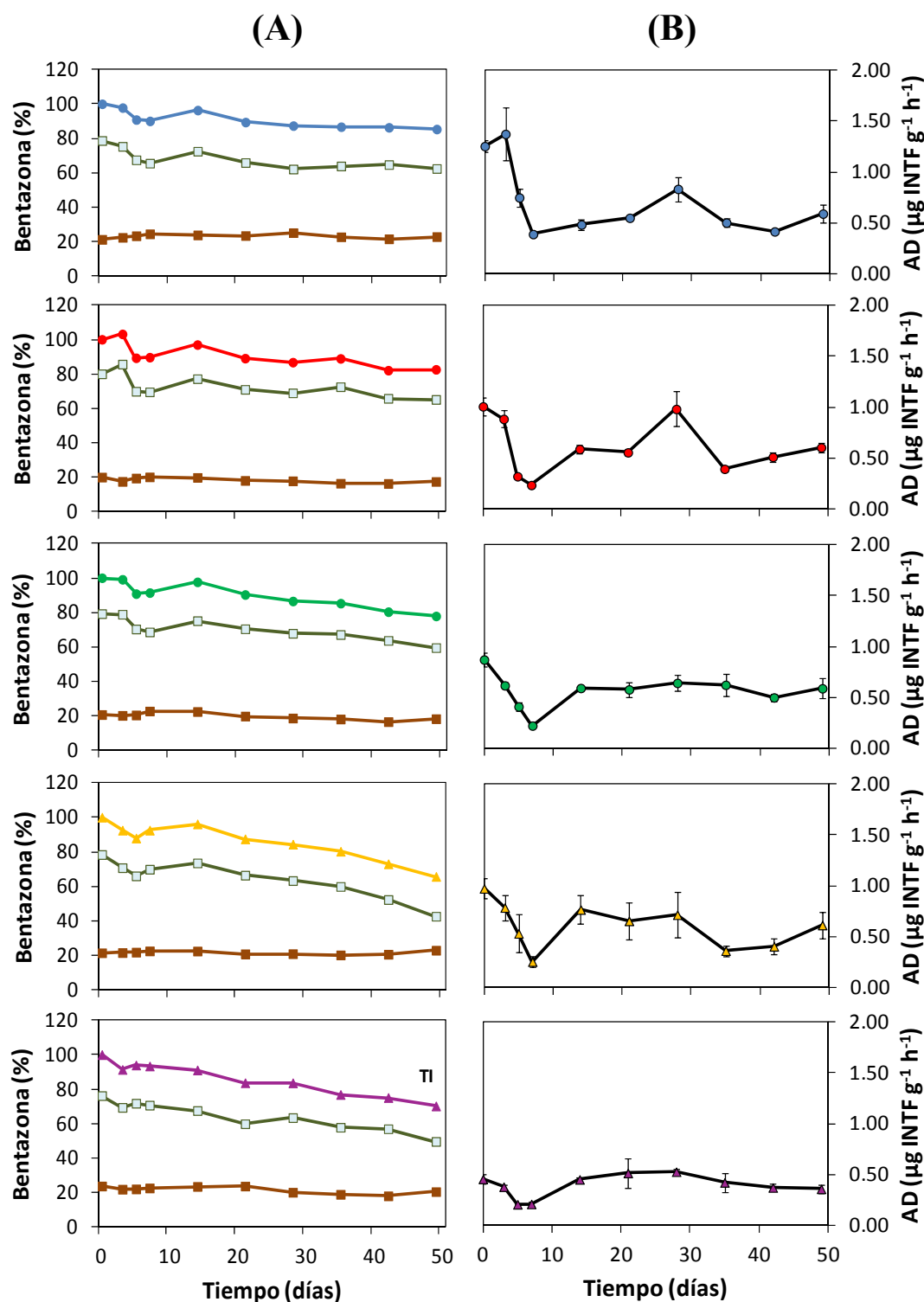


Figura 5.2.2.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida Bentazona al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2011. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—), en sobrenadante acuoso (—■—) y suelo (—■—).

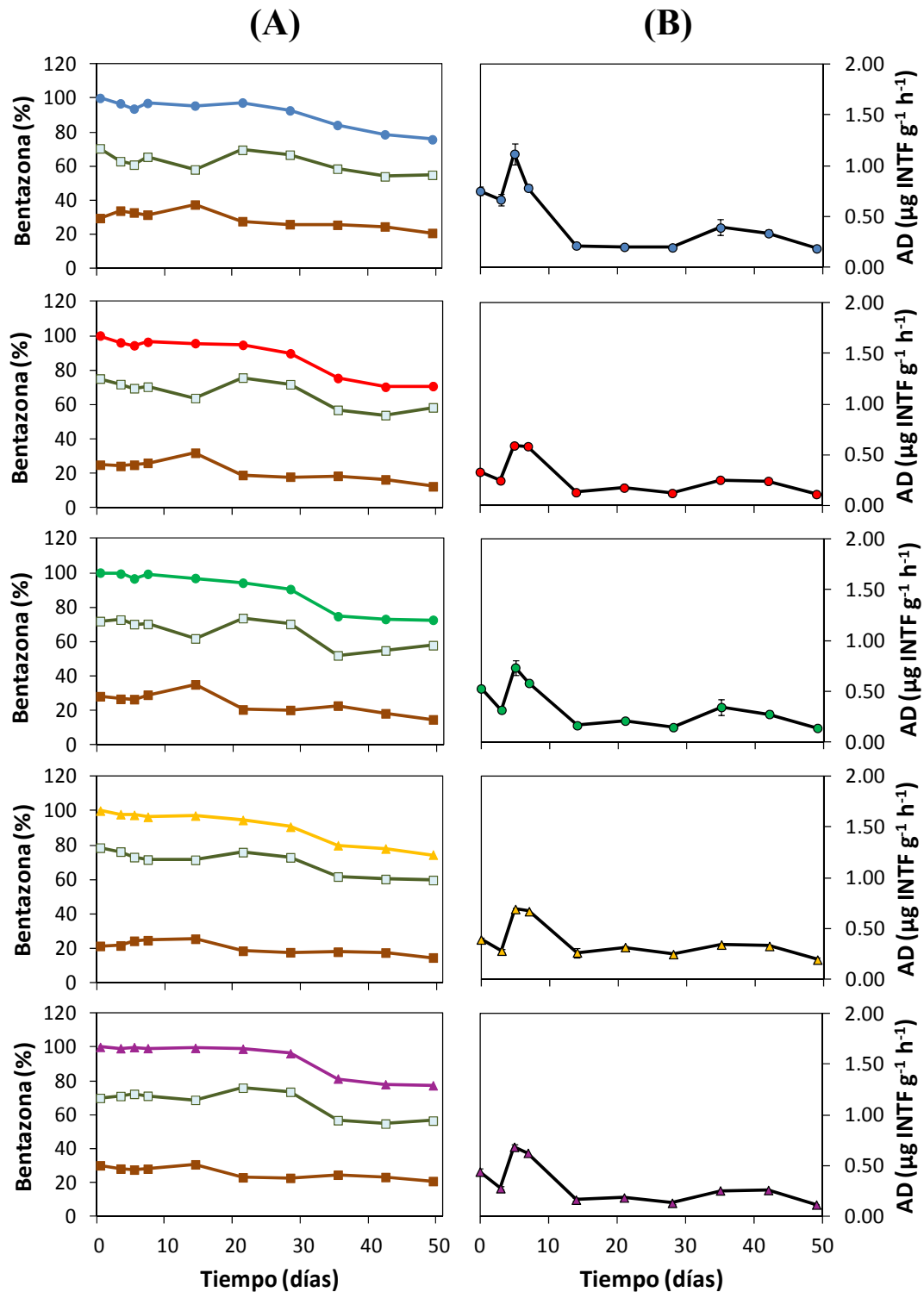


Figura 5.2.2.4. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida Bentazona al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—), en sobrenadante acuoso (—□—) y suelo (—■—).

De la observación de la Tabla 5.2.2.1 se desprende que, independientemente del año considerado, los valores de AD determinados en los suelos con anterioridad a la adición de Bentazona fueron superiores, en todos los tratamientos, en la incubación llevada a cabo en condiciones de anaerobiosis que en aerobiosis indicando que, aunque deshidrogenasas activas pueden utilizar O_2 y otros compuestos como aceptores finales de electrones, los microorganismos en ausencia de oxígeno produjeron mayor actividad deshidrogenasa (Brzezinska et al., 2001). Estos resultados concuerdan con los descritos previamente por diversos autores quienes observaron que los valores de AD en suelos inundados fueron superiores a los obtenidos en los mismos suelos no inundados (Gu et al., 2009; Zhao et al., 2010; Weaver et al., 2012). Por otra parte, es bien conocido que, el potencial redox (Eh) desempeña un importante papel en la regulación de la actividad de los microorganismos, así como de las estructuras de sus comunidades, afectando a las actividades enzimáticas, especialmente AD (Brzezinska et al., 1998; Menon et al., 2005). En este sentido, los resultados indicaron que el incremento observado en los niveles de AD coincidirían con el descenso esperado de los valores de Eh en condiciones de anaerobiosis con respecto a los de aerobiosis. La relación negativa entre AD y Eh ha sido descrita previamente en diversos trabajos de suelos por Wolinska y Bennicelli (2010). No obstante, los incrementos detectados en AD dependieron del tipo de manejo y años de implantación del mismo. Así, mientras que en el año 2011 las condiciones de anaerobiosis incrementaron los valores de AD en 2.2 veces en SD7A y 1.2 veces en el resto de los tratamientos, en el año 2013 dicho incremento fue de 3 veces en SD7A, y 1.6, 1.7, 1.1 y 1.5 veces en SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente.

Transcurridas 2 horas desde la aplicación de Bentazona en la incubación en anaerobiosis se produjo un importante descenso en los valores de AD en los dos años del estudio (Tabla 5.2.2.1) aunque, a diferencia de lo acontecido en condiciones de aerobiosis, no se detectó un efecto estimulador de Bentazona sobre los microorganismos edáficos, sino que se observó un efecto inhibitor del mismo, al menos en algunos grupos de microorganismos, efecto que se constató con un descenso muy significativo de los valores de AD en 2013 (Tabla 5.2.2.1). Estos resultados concuerdan con los encontrados por Allievi et al. (1996) quienes concluyeron que la adición de Bentazona afectó, de forma negativa, a bacterias anaerobias fijadoras de N_2 , grupo de organismos que deberían aparecer, en mayor número, en este estudio llevado a cabo en ausencia de oxígeno que en

presencia del mismo. No obstante, la evolución de los valores de AD durante la incubación anaeróbica en 2011 presentó ciertas diferencias con respecto a lo observado en 2013. Así, mientras que en el primer año el descenso de los valores de AD se mantuvo hasta transcurridos 7 días desde la aplicación del herbicida, en el año 2013 dicho descenso solamente se constató hasta el tercer día de incubación (Figura 5.2.2.3-B y 5.2.2.4-B), indicando un menor impacto negativo del herbicida sobre los microorganismos en 2013 y cierta adaptación de los mismos después de su adición consecutiva durante tres años. Es importante destacar, sin embargo, que mientras en 2011 transcurridos 7 días de incubación la actividad de los microorganismos, reflejado por los valores de AD, se recuperó y se mantuvo relativamente estable hasta el final de la experiencia en cada uno de los tratamientos (Figura 5.2.2.3-B), en 2013 transcurridos 5 días los valores de AD descendieron bruscamente, manteniéndose en valores mínimos hasta transcurridos, aproximadamente, 28 días en los que se apreció una ligera recuperación de los mismos, en todos los tratamientos (Figura 5.2.2.4-B), recuperación que se correspondió con un incremento de la pendiente de la curva de disipación, también en todos los tratamientos (Figura 5.2.2.4-A). Un análisis de la Tabla 5.2.2.2 pone de manifiesto que los valores de $t_{1/2}$ en anaerobiosis fueron muy superiores a los observados en aerobiosis en los dos años de estudio y en todos los tratamientos, incluso en el primer año de la experiencia en el que los valores de AD en anaerobiosis fueron muy superiores a los observados en aerobiosis (Tabla 5.2.2.1), confirmando que las condiciones redox son muy importantes para la degradación del herbicida, proceso en el que se necesitan aceptores de electrones.

Aunque estos resultados son contrarios a los encontrados en estudios previos donde no obtuvieron degradación de Bentazona en suelos bajo condiciones de anaerobiosis (U.S. EPA RED, 1994), son consistentes, sin embargo, con los obtenidos por Knauber et al. (2000) quienes observaron que este herbicida presentó menor persistencia en suelos aerobios que en condiciones anóxicas donde la mineralización alcanzó el 5% con respecto a la obtenida en presencia de oxígeno. Levi et al. (2014) evidenció que la adición de oxígeno estimuló la degradación de Bentazona en sedimentos de acuíferos. Igualmente, van der Pas et al. (1998) obtuvo una moderada transformación de Bentazona en suelos sub-superficiales con potenciales redox elevados, mientras que dicha transformación fue más lenta en los mismos suelos con fuertes condiciones reductoras.

Los resultados presentados en la Tabla 5.2.2.2 ponen de manifiesto que, aunque los procesos de degradación de Bentazona se llevan a cabo, fundamentalmente, en presencia de oxígeno, en suelos inundados la transformación de este herbicida también pudo ocurrir en condiciones de anaerobiosis. En este ambiente, los microorganismos habrían utilizado aceptores de electrones alternativos al oxígeno como nitrato (bacterias nitrato reductoras), sulfato (bacterias sulfato reductoras), Fe (III) (bacterias reductoras del ión férrico), CO₂ (metanógenas) u otros aceptores (Widdel y Rabus, 2001; Lovley, 2003; Díaz, 2004). La presencia de microorganismos con capacidad de utilizar aceptores de electrones alternativos al oxígeno, en suelos sometidos a fluctuaciones entre condiciones aeróbicas y anaeróbicas, como sucede en los arrozales cultivados de forma tradicional con inundación, resulta de gran importancia en la evolución del comportamiento de Bentazona en este tipo de agrosistemas sometidos a diferentes manejos y, en consecuencia, objetivo de estudio en trabajos posteriores.

Aunque los coeficientes de ajustes obtenidos en la estimación de $t_{1/2}$ en anaerobiosis en SD7A y SDA no fueron muy elevados, la Tabla 5.2.2.2 pone de manifiesto que, en ambos años, la persistencia de Bentazona en anaerobiosis fue significativamente mayor en SD7A que en el resto de los tratamientos, contrariamente a lo observado en la incubación llevada a cabo en aerobiosis, a pesar de que los valores más elevados de AD se obtuvieron en el tratamiento de mayor antigüedad en siembra directa y riego por aspersión en ambos años en estas condiciones de humedad (Tabla 5.2.2.1). Esto puede ser atribuido a que los microorganismos del resto de los suelos pudieran estar mejor adaptados a las condiciones de inundación ya que, como se comentó en el capítulo de materiales y métodos, excepto SD7A, los demás tratamientos provenían de un suelo que había sido cultivado durante años mediante el sistema tradicional con inundación. Este sería un importante aspecto a tener en cuenta, ya que la conversión de un campo con riego aeróbico en un arrozal inundado puede ralentizar la degradación de determinados herbicidas, aumentando la vida media y, por consiguiente, el mayor tiempo que el herbicida permanece en el suelo disponible para ser lixiviado a aguas subterráneas. Así, el cambio del suelo SD7A a condiciones anaeróbicas incrementó la vida media de Bentazona en 2.4 y 1.1 veces con respecto al suelo CTI, en el año 2011 y 2013, respectivamente. Además, en 2011, también en anaerobiosis, la persistencia del herbicida fue significativamente mayor en los tratamientos de siembra directa que en los de laboreo convencional, especialmente en los que incorporan riego por

aspersión, con valores de vida media 1.9 veces superior en SDA que en CTA y 1.4 veces superior en SDI que en CTI (Tabla 5.2.2.2). Sin embargo, aunque en 2013 las diferencias en los valores de vida media entre los diferentes tratamientos se atenuaron, exceptuando SD7A, contrario a lo ocurrido en 2011, los tratamientos con siembra directa ofrecieron niveles de persistencia de Bentazona significativamente inferiores (1.2 veces inferiores) a los obtenidos con laboreo tradicional, independientemente del tipo de riego utilizado (Tabla 5.2.2.2).

Estos resultados ponen de manifiesto la complejidad de los procesos de degradación y transformación del herbicida Bentazona en un sistema complejo y heterogéneo como el suelo, donde la disipación del mismo es el resultado de una combinación de factores bióticos y abióticos como el contenido en humedad y oxígeno, carbono orgánico, nutrientes y pH, entre otros. En este sentido, en anaerobiosis también se observó una correlación estadísticamente significativa entre los valores de $t_{1/2}$ y el carbono orgánico edáfico aunque, contrariamente a lo sucedido en aerobiosis, de carácter positivo y mayor con COS ($r=0.667$, $p<0.001$) que con COT ($r=0.494$, $p<0.01$), sugiriendo que en ausencia de oxígeno, los microorganismos podrían haber usado como fuente de carbono, preferentemente, la fracción más lábil de la materia orgánica edáfica y, en menor medida, el herbicida, como indica la correlación también positiva observada entre los valores de AD y COS ($r=0.609$, $p<0.001$). Estos resultados contrastan con los revelados por Thorstensen y Lode (2001) quienes observaron una degradación de Bentazona más rápida en suelos con el mayor contenido en materia orgánica, aunque en experimentos llevados a cabo en condiciones aeróbicas. Sin embargo, Rodríguez-Cruz et al. (2008) observaron que la vida media de Bentazona correlacionó negativamente con la materia orgánica edáfica en aerobiosis. En condiciones anaeróbicas, Leistra et al. (2001) concluyeron que, en suelos con diferentes regímenes de humedad provocados por fluctuaciones del nivel freático, una mayor degradación de Bentazona no siempre se correspondió con un valor mayor de carbono orgánico soluble.

Cabe destacar que, independientemente del tipo de manejo, el orden de disipación de Bentazona en la incubación en anaerobiosis mostró, en general, relación directa con el pH edáfico (Tabla 5.2.2.2 y 5.1.1.3). Así, los valores de $t_{1/2}$ correlacionaron positivamente con los de pH ($r=0.443$, $p<0.05$), justificando ciertas divergencias detectadas en la persistencia del herbicida, como la observada en CTA con respecto a SDA en 2013, donde

los valores de COS y COT fueron significativamente inferiores en el primero de ellos (Tabla 5.1.1.3). Estos resultados son coincidentes con los encontrados por Rodríguez-Cruz et al. (2006a), quienes también obtuvieron una correlación positiva entre la vida media de Bentazona y el pH edáfico. Finalmente, otros autores encontraron que valores bajos de pH edáfico podían afectar negativamente a la degradación de Bentazona (Boivin et al., 2004; Ghafoor et al., 2011; Cañero et al., 2012) y otros herbicidas como MCPA (Hiller et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2013b) o Metribuzina (Maqueda et al., 2009; López-Piñeiro et al., 2013a), evidenciando que este parámetro es un factor clave en la degradación de estos compuestos (Kah et al., 2007), debido al efecto que ejerce sobre la capacidad de adsorción del herbicida al suelo y, en consecuencia, sobre la biodisponibilidad de los mismos para ser degradado por los microorganismos.

5.2.3. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS ALTERADAS

En la Figura 5.2.3.1 se representan las curvas de elución relativa y acumulada de Bentazona para todos los tratamientos y durante el primer y tercer año de estudio. En la Tabla 5.2.3.1 se indican los volúmenes de poro aplicados para que empiece a detectarse el herbicida en los lixiviados (V.P. inicial), cantidad máxima de herbicida lixiviado en un día, total de herbicida lixiviado y extraído, así como la cantidad del mismo adsorbido irreversiblemente y/o mineralizado. Dado que para la realización de este estudio se utilizaron muestras de suelo homogeneizadas, la estructura y otras propiedades físicas del mismo no tuvieron influencia en los resultados, dependiendo la forma específica de las curvas de elución de Bentazona, fundamentalmente, de las propiedades físico-químicas del suelo y del propio compuesto (Beck et al., 1993).

En general, en ambos años las curvas de elución relativa adquirieron forma de campana, existiendo escasa o nula lixiviación de Bentazona en la fase inicial del proceso, debido a que el agua adicionada hasta ese momento no fue suficiente para provocar la lixiviación de este herbicida (Figura 5.2.3.1-A). Una excepción a este hecho lo constituye el tratamiento CTA en 2013, coincidiendo con el manejo que ofrece el valor de K_d más bajo (0.073 L kg^{-1}) (Tabla 5.2.1.1). Una mayor cantidad de agua añadida a las columnas produjo incrementos sustanciales de la cantidad de herbicida en elución, finalizando con un descenso de la misma, una vez que fueron arrastradas todas las moléculas de Bentazona disponibles para la lixiviación. En ambos años, la posición del máximo relativo de las curvas de elución se encuentra próximo a la unidad de volumen de poro (Figura 5.2.3.1-A), indicando la elevada movilidad del herbicida Bentazona y su escasa capacidad de adsorción al suelo (Beck et al., 1993; Cañero et al., 2012), independientemente del tipo de manejo aplicado.

Las curvas de elución acumulada (Figura 5.2.3.1-B) corroboraron que el herbicida Bentazona presentó una elevada movilidad en todos los tratamientos y años superando, en todos los casos, el 60% del total del herbicida aplicado (Tabla 5.2.3.1). En consonancia a estos resultados Cañero et al. (2012) encontraron porcentajes totales de lixiviación de Bentazona próximos al 67% en un suelo de ambiente mediterráneo. Porcentajes de lixiviación próximos al 100% del total aplicado han sido revelados por García-Jaramillo et al. (2014), aunque en un suelo con pH de 8.3 muy superior al de nuestro estudio.

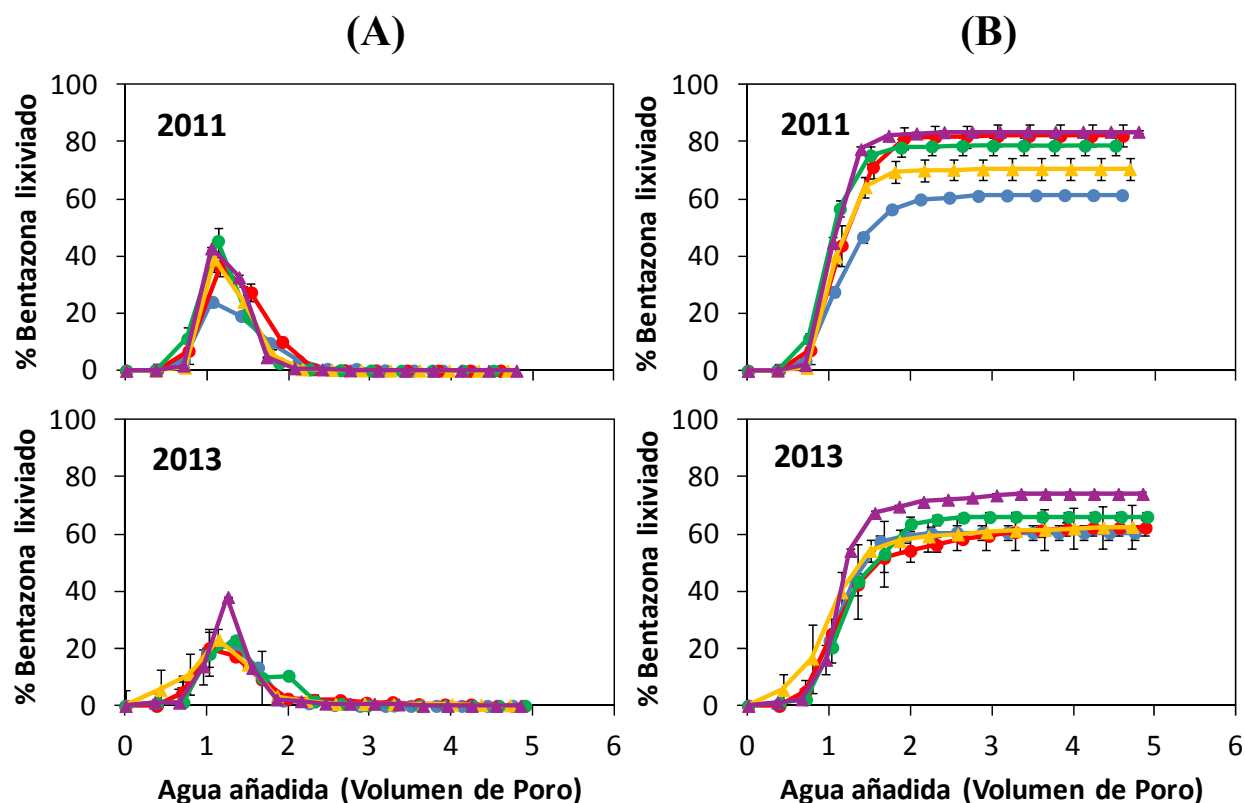


Figura 5.2.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa (A) y acumulada (B) del herbicida Bentazona en columnas alteradas. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

De la observación de la Tabla 5.2.3.1 se desprende que el tratamiento no ejerció una influencia significativa sobre el volumen de poro inicial en 2011, con unos volúmenes muy semejantes y de valor medio de 0.368. En 2013, el tratamiento CTA, presentó un volumen de poro significativamente superior (0.429) al resto de tratamientos debido, probablemente, a que el descenso del contenido de COT en dicho tratamiento redujo su capacidad de retención hídrica y, por consiguiente, se recogió un mayor volumen de agua durante la saturación de las columnas. Resultados similares fueron revelados por Sánchez-Llerena (2014) en los mismos suelos, aunque con el herbicida Bensulfurón-Metil.

Tabla 5.2.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas alteradas del herbicida Bentazona.

Año	Tratamiento	V.P. Inicial	Máxima cant.(mg)	Total lixiviado (%)	Extraído anillos (%)	Ad. irrev.+ miner. (%)
2011	SD7A	0.353aA	0.189aA	61.4aA	0.000aA	38.6
	SDA	0.384aA	0.287bA	82.1cB	0.000aA	17.9
	SDI	0.376aA	0.356bA	78.7bcB	0.000aA	21.3
	CTA	0.361aA	0.306bA	70.5bA	0.000aA	29.5
	CTI	0.364aA	0.336bA	83.3cB	0.000aA	16.7
2013	SD7A	0.375aA	0.168aA	60.7aA	3.57aA	35.7
	SDA	0.385aA	0.158aA	62.3abA	4.62aA	33.1
	SDI	0.387aA	0.180aA	66.1abA	0.934aA	33.0
	CTA	0.429bB	0.182aA	62.6abA	3.51aA	33.9
	CTI	0.359aA	0.298aA	74.1bA	0.000aA	25.9

V.P. Inicial: Volumen de Poro Inicial; Máxima cant. : Máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día; Ad. Irrev+miner.: Herbicida adsorbido irreversiblemente más herbicida mineralizado.
 Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
 Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Desde el primer año del estudio se apreció una influencia significativa del tratamiento sobre la lixiviación acumulada de Bentazona (Figura 5.2.3.1-B; Tabla 5.2.3.1). En el año 2011, el tratamiento CTI presentó los valores más altos de herbicida total lixiviado, aunque con diferencias significativas solamente en los tratamientos SD7A y CTA, que presentaron, con respecto a CTI, una lixiviación del herbicida 1.4 y 1.2 veces inferiores, respectivamente (Tabla 5.2.3.1). En 2013, excepto en los tratamientos SD7A y CTA, las cantidades de herbicida total lixiviadas se redujeron significativamente con respecto a las obtenidas en 2011 (Figura 5.2.3.1-B; Tabla 5.2.3.1). Además, transcurridos tres años desde la implantación de los diferentes tratamientos (año 2013) la cantidad total de herbicida lixiviado fue de media 1.2 veces superior en CTI que en el resto de los tratamientos, aunque solamente se apreció diferencias significativas entre SD7A y CTI. Estos resultados confirman el elevado riesgo de contaminación de aguas subterráneas por Bentazona, especialmente en el tratamiento con laboreo convencional y riego por inundación. El análisis de correlación efectuado pone de manifiesto que la cantidad de Bentazona lixiviada correlacionó negativamente con AH ($r = -0.605$, $p < 0.001$), indicando que la lixiviación de este herbicida dependió, en gran medida, de la materia orgánica transformada en sustancias húmicas, y de su efecto sobre la capacidad de adsorción del mismo. Otros autores también han encontrado una relación inversa entre el contenido de

materia orgánica humificada y la cantidad de herbicida lixiviada, aunque para otros herbicidas como Metribuzina (López-Piñeiro et al., 2013a), MCPA (López-Piñeiro et al., 2013b; Peña, 2013) o Bensulfurón-Metil y Bispyribac-sodio (Sánchez-Llerena, 2014).

Cabe destacar que las diferencias observadas entre las cantidades de Bentazona lixiviadas en los tratamientos con laboreo (CTA y CTI), en ambos años, no pueden ser explicadas atendiendo a los niveles de AH presentes en los mismos. Así, mientras que en ambos tratamientos estos niveles fueron muy similares en cada año (Tabla 5.1.1.3), la cantidad total de herbicida lixiviada en CTI fue un 18.3% superior a la de CTA en los dos años considerados (Tabla 5.2.3.1). Estos resultados son consistentes con los encontrados en el estudio de adsorción-desorción en el que el tratamiento CTI presentó un valor de porcentaje de desorción (%D) 1.6 veces superior al de CTA también en los dos años considerados. De acuerdo con Aylmore y Kookana (1993) los valores más elevados de %D pueden ser atribuidos a una mayor cantidad de sales reflejada, en nuestro caso, en los valores de conductividad eléctrica que fueron, de media 1.6 veces superiores en CTI que los observados en CTA (Tabla 5.1.1.3), corroborando la influencia del contenido en sales de los suelos en los procesos de adsorción-desorción y, consecuentemente en la lixiviación del herbicida Bentazona.

En la Tabla 5.2.3.1 se presenta la cantidad de Bentazona total extraída del suelo y cuantificada una vez finalizado el estudio de lixiviación. De la observación de esta tabla se desprende que, o bien no se detectó herbicida (año 2011), o la cantidad registrada fue inferior al 5% de la dosis aplicada (año 2013) en todos los tratamientos. Se puede, por tanto, asumir que todo el herbicida que no fue lixiviado ha sido degradado o se encuentra fuertemente retenido al suelo, opción esta última poco probable teniendo en cuenta los valores tan bajos de K_d registrados en todos los tratamientos. En este sentido, Huber y Otto (1994), en un estudio de columnas de suelo, encontraron que la vida media de este herbicida varió entre 11 y 12 días. Por otra parte, aunque no existen diferencias significativas en las cantidades de Bentazona residual observadas en las columnas de los diferentes tratamientos, en 2013 y como cabría esperar, dichas cantidades fueron más elevadas en los tratamientos con menores porcentajes de herbicida lixiviado (Tabla 5.2.3.1) y mayor grado de reversibilidad (Tabla 5.2.1.3). De hecho, la cantidad total de herbicida residual en el interior de las columnas correlacionó de forma significativa ($p < 0.01$) y

negativamente con %D ($r = -0.712$), evidenciando el importante papel que desempeña el proceso de desorción en la lixiviación del herbicida.

En la Figura 5.2.3.2 se muestra la distribución del herbicida en las diferentes profundidades estudiadas para cada tratamiento y año 2013 en el que se detectó residuo al finalizar el experimento de lixiviación. Excepto para CTI y SDI, tratamientos en los que la cantidad de Bentazona presente en las columnas fue nula o muy baja ($<1\%$), el herbicida se acumuló en los 10 cm superiores, no apareciendo restos del mismo a profundidades superiores.

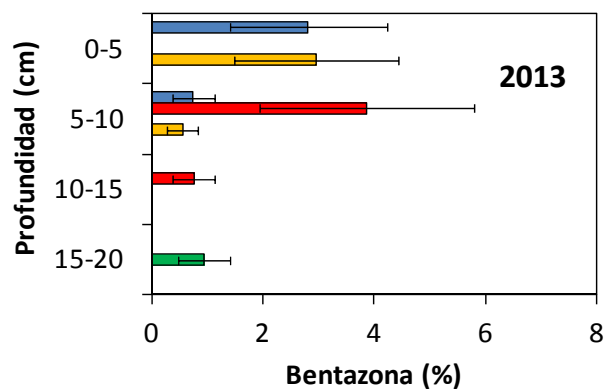


Figura 5.2.3.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de Bentazona extraído a diferentes profundidades en las columnas alteradas de suelo tras el estudio de lixiviación. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

5.2.4. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS INALTERADAS

En la Figura 5.2.4.1 se representan las curvas de elución relativa y acumulada de Bentazona obtenidas en columnas de suelo inalteradas, correspondientes a cada tratamiento y año de estudio. En la Tabla 5.2.4.1 se recogen los valores de volumen de poro inicial, cantidad máxima de herbicida lixiviada, total de herbicida lixiviado y extraído, así como la cantidad del mismo adsorbido irreversiblemente y mineralizado. En estas columnas inalteradas se mantiene la estructura y macroporos y, por tanto, representarían mejor el movimiento del agua y el herbicida en el campo que las columnas empaquetadas con suelo homogeneizado (Landry et al., 2006; López-Piñeiro et al., 2014).

En general, las curvas de elución relativa (Figura 5.2.4.1-A) muestran una distribución más irregular de la lixiviación que la observada en las columnas alteradas (Figura 5.2.3.1-A), que mostraban forma de campana, poniendo de manifiesto la influencia de la estructura y porosidad en el movimiento del herbicida. Como sucedió en el estudio de columnas alteradas, en ambos años, la posición del máximo relativo de las curvas de elución se situó en valores próximos a la unidad de volumen de poro en todos los tratamientos (Figura 5.2.4.1-A), confirmando la elevada movilidad de Bentazona también en suelos no alterados, independientemente del manejo utilizado. En todos los tratamientos, se detectó que la cantidad de Bentazona lixiviada fue relativamente elevada al inicio del experimento. Sin embargo, a diferencia de lo observado en las columnas con suelo homogeneizado, la presencia del herbicida en los lixiviados fue detectada durante más tiempo, especialmente en 2013, confirmando la importancia de propiedades como la estructura y porosidad en este tipo de estudios.

De la observación de las curvas de elución acumulada (Figura 5.2.4.1-B) y de la Tabla 5.2.4.1 se desprende que los diferentes sistemas de manejo implantados como alternativas al tradicional con inundación ejercieron una influencia, estadísticamente significativa, sobre el total de Bentazona lixiviada, también cuando el estudio se llevó a cabo en columnas inalteradas. No obstante, los valores totales de herbicida lixiviado en el estudio con suelos inalterados (Tabla 5.2.4.1) fueron menores que los obtenidos con suelos homogeneizados (Tabla 5.2.3.1), con valores medios de lixiviación 1.9 y 2.8 veces inferiores en 2011 y 2013, respectivamente. De acuerdo con Peña (2013), estos resultados pueden ser atribuibles a que el mantenimiento de la estructura y porosidad en las columnas

inalteradas podría haber retardado el movimiento de Bentazona facilitando, así, la degradación del herbicida con respecto a las columnas alteradas en las que el periodo de permanencia del compuesto fue muy inferior (Figura 5.2.3.1-B). Igualmente, la modificación en la distribución de la materia orgánica en suelos alterados pudo haber facilitado una mayor movilidad de Bentazona con respecto a las inalteradas.

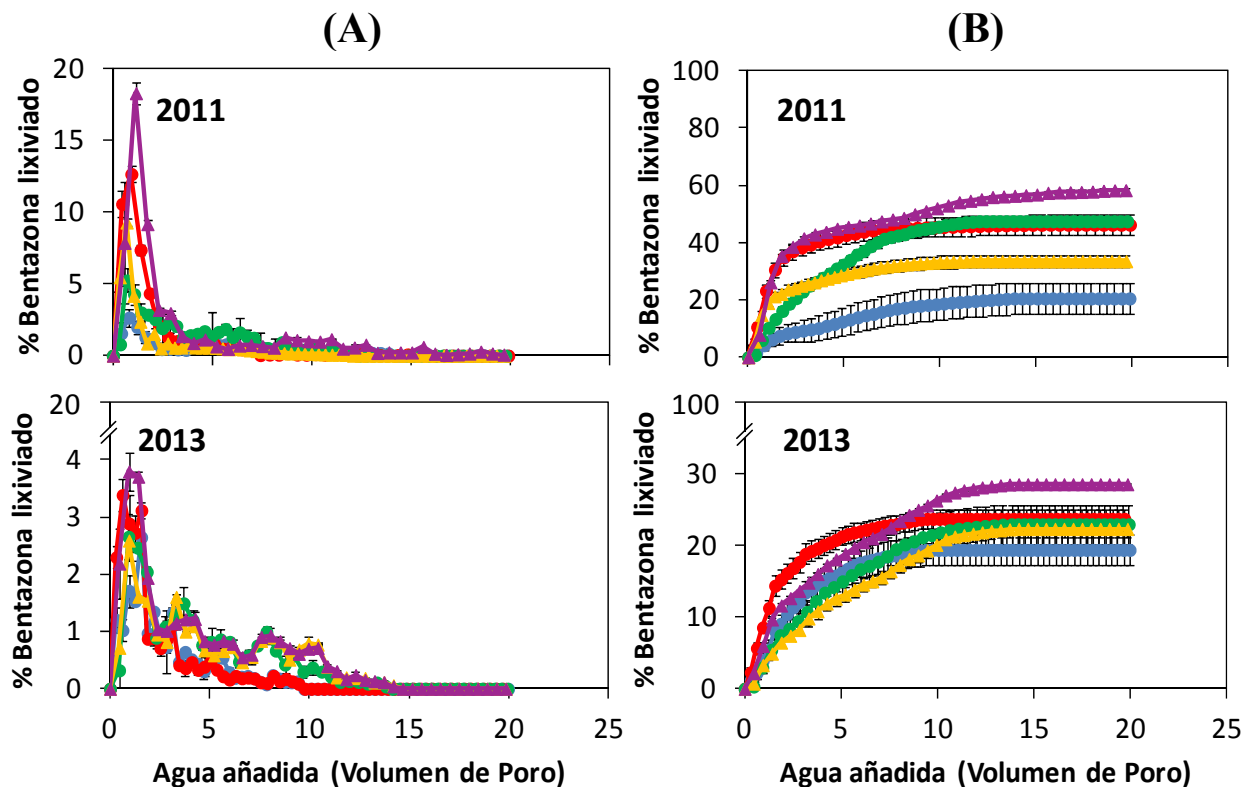


Figura 5.2.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa (A) y acumulada (B) del herbicida Bentazona en columnas inalteradas. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

Desde el primer año de estudio, la implantación de siembra directa y/o riego por aspersión supuso un descenso significativo de la cantidad total de Bentazona lixiviada con respecto a la del tratamiento tradicional con laboreo y riego por inundación (Tabla 5.2.4.1). Así, en 2011, mientras que el 58.3% del herbicida aplicado se recuperó en CTI, solamente 20.5, 46.2, 47.5 y 33.1% del herbicida fue detectado en los lixiviados de SD7A, SDA, SDI y CTA, respectivamente (Tabla 5.2.4.1). En este mismo año, para un mismo método de laboreo, los valores de lixiviados correspondientes a los suelos irrigados por inundación

(SDI y CTI) fueron más elevados que para los irrigados por aspersión, aunque en el caso de siembra directa, las diferencias sólo fueron significativas en el tratamiento con mayor antigüedad. Concretamente CTA lixivió 1.8 veces menos que la cantidad registrada en CTI, y SD7A lixivió 2.3 veces menos que la cantidad observada en SDI.

Tabla 5.2.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas inalteradas del herbicida Bentazona.

Año	Tratamiento	V.P. Inicial	Máxima cant.(mg)	Total lixiviado (%)	Extraído anillos (%)	Ad. irrev.+ miner. (%)
2011	SD7A	0.408aB	0.333aA	20.5aA	7.31aB	72.2
	SDA	0.463aB	1.22abB	46.2cB	5.47aA	48.3
	SDI	0.354aA	0.659abB	47.5cB	4.39aB	48.1
	CTA	0.344aA	0.924abB	33.1bB	4.15aA	62.7
	CTI	0.578aA	1.81bB	58.3dB	4.52aA	37.2
2013	SD7A	0.314aA	0.333aA	19.3aA	3.00aA	77.7
	SDA	0.315aA	0.402aA	23.8aA	6.42bA	69.8
	SDI	0.462bA	0.334aA	23.0aA	2.81aA	74.2
	CTA	0.474bA	0.325aA	22.3aA	5.46bA	72.2
	CTI	0.474bA	0.461aA	28.6bA	3.50aA	67.9

V.P. Inicial: Volumen de Poro Inicial; Máxima cant. : Máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día; Ad. Irrev+miner.: Herbicida adsorbido irreversiblemente más herbicida mineralizado.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$). Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En el año 2013, aunque no se detectó variación significativa entre los tratamientos que incorporaron siembra directa y/o riego por aspersión, la cantidad de Bentazona lixiviada en CTI fue superior en 1.5, 1.2, 1.2 y 1.3 veces a las correspondientes en SD7A, SDA, SDI y CTA, respectivamente (Tabla 5.2.4.1). Aunque el aumento de materia orgánica derivado de la utilización de prácticas de no laboreo podría, en general, traducirse en un incremento de la adsorción y degradación del herbicida, así como en un descenso de la lixiviación, el no laboreo, sin embargo, puede favorecer una mayor conectividad de los macroporos del suelo facilitando, así, la lixiviación del mismo (Larsbo et al., 2009; Alleto et al., 2010). Estas circunstancias explicarían la ausencia de diferencias entre el tratamiento con laboreo tradicional (CTA) y las que implantaron siembra directa (SD7A, SDA y SDI). Cabe destacar que, al igual que sucedió en el estudio de columnas alteradas, en este año se produjo una reducción generalizada de la cantidad total de herbicida lixiviado en todos los tratamientos debido, probablemente, al incremento también generalizado en los valores de

IH (Tabla 5.1.1.3), con un valor medio de 1.7 veces superior en 2013 a los observados en 2011 (Tabla 5.2.4.1).

Al igual que en el estudio de columnas alteradas, se observó una correlación estadísticamente significativa ($p < 0.001$) y de carácter negativo entre la cantidad total de bentazona lixiviada y AH ($r = -0.667$), corroborando la importancia de la materia orgánica transformada en los procesos de lixiviación de este herbicida. No obstante, la baja lixiviación del herbicida observada en CTA en 2011 (Tabla 5.2.4.1) no puede ser atribuida a su contenido en AH, el más bajo de todos los tratamientos (Tabla 5.1.1.3). Una explicación a este hecho se puede encontrar en los resultados obtenidos en los estudios de disipación. En este sentido, exceptuando el tratamiento SD7A, el valor más bajo de $t_{1/2}$ se observó en CTA (Tabla 5.2.2.2), lo que puede haber propiciado una degradación del herbicida más rápida y, en consecuencia, menor aparición del mismo en el lixiviado. Por otra parte, al igual que sucedió en el estudio con suelos homogeneizados, las diferencias observadas en la cantidad de herbicida lixiviado en CTA y CTI en 2013, no pueden ser atribuidas al contenido en AH, significativamente menor en CTA que en CTI (Tabla 5.1.1.3). En consonancia con lo observado en el estudio de columnas alteradas, la mayor proporción de sales en el tratamiento CTI podría haber provocado una mayor desorción del herbicida (Tabla 5.2.1.3) y, en consecuencia, la aparición de una mayor cantidad del mismo en los lixiviados (Tabla 5.2.4.1).

Para cada tratamiento, la cantidad total de herbicida extraído de cada columna una vez finalizado el experimento, y su distribución en cada una de las profundidades consideradas, se muestra en la Tabla 5.2.4.1 y Figura 5.2.4.2, respectivamente. De la observación de la Tabla 5.2.4.1 se desprende que la cantidad de herbicida residual en las columnas inalteradas fue mayor que la registrada en las alteradas en los dos años considerados (Tabla 5.2.3.1) debido, probablemente, a los mayores valores de lixiviación detectados en estas últimas. Además, estos resultados son consistentes con los encontrados por Rodríguez-Cruz et al. (2008) quienes indicaron que la disponibilidad de Bentazona para ser degradada puede ser diferente en suelos homogeneizados e inalterados debido a la conservación de la estructura en los últimos. Beulke et al. (2005) también encontraron que en suelos inalterados los microorganismos se concentran, principalmente, en la superficie de los agregados del suelo, quedando los pequeños poros del interior de los agregados sin

colonizar por los microorganismos y, en consecuencia, resultando el herbicida de la solución retenido en estos poros inaccesible para su degradación.

Aunque las diferencias existentes entre los porcentajes de herbicida extraídos en cada tratamiento solamente resultan estadísticamente significativas en el año 2013, los resultados parecen indicar que, excepto en SD7A, la implantación de siembra directa y riego por aspersión supuso un incremento del herbicida recuperado en las columnas. Así, en 2013, mientras que la retención de Bentazona fue de 6.42 y 5.46% en SDA y CTA, respectivamente, en SDI y CTI, fue de 2.81 y 3.50%, respectivamente. Estos resultados, como sucedió con los de columnas alteradas, concuerdan con los observados en los estudios de adsorción-desorción, en los que SDI y CTI ofrecieron la adsorción más reversible (Tabla 5.2.1.3). De hecho, la cantidad de herbicida retenida en las columnas correlacionó negativamente con %D ($r = -0.386$, $p < 0.05$). Sin embargo, en el tratamiento SD7A la baja cantidad de herbicida retenido (3%) no concuerda con su porcentaje de desorción, el más bajo de todos los tratamientos (Tabla 5.2.1.3). Una explicación a este fenómeno la podemos encontrar en los estudios de disipación, en los que la vida media de Bentazona en SD7A fue 2.2 y 2.1 veces inferior a la de SDA y CTA, respectivamente (Tabla 5.2.2.2).

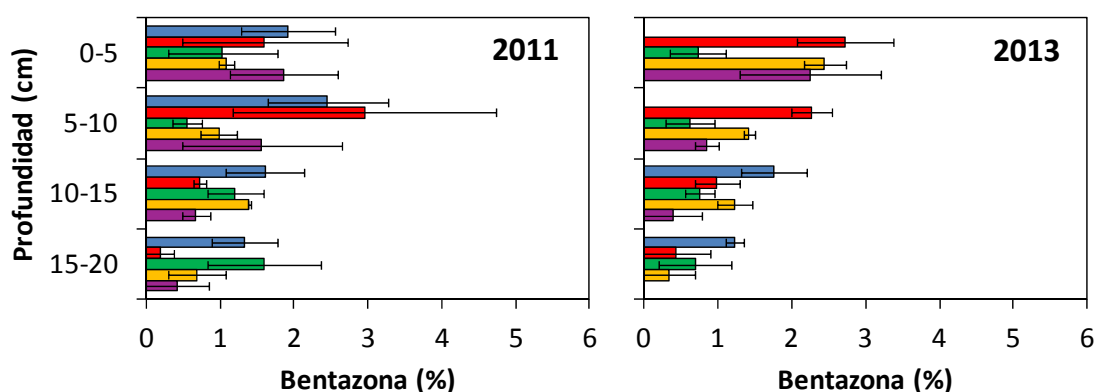


Figura 5.2.4.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de Bentazona extraído a diferentes profundidades en las columnas inalteradas de suelo tras el estudio de lixiviación. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

Como cabría esperar, en el año 2013, año en el que se recuperó Bentazona en las columnas de los dos tipos de estudios de lixiviación efectuados, la distribución del herbicida en el perfil de las inalteradas (Figura 5.2.4.2) fue muy diferente a la de las alteradas (Figura 5.2.3.2), debido a que en las últimas el efecto de la estructura y de la estratificación de la materia orgánica, entre otros, no son considerados. De la observación de la Figura 5.2.4.2 se desprende que en 2011 un mayor porcentaje del herbicida se concentró en superficie (0-10 cm de profundidad) en todos los tratamientos excepto en CTA en el que la distribución del herbicida fue uniforme, y en SDI en el que la concentración del mismo fue ligeramente superior de 10-20 cm de profundidad, coincidiendo con el tratamiento que presentó el valor significativamente más bajo de K_d (Tabla 5.2.1.1).

En 2013, la mayor cantidad de herbicida fue recuperada de 0-10 cm en todos los tratamientos excepto en SD7A en el que no se detectó herbicida a esta profundidad, y en SDI en el que la distribución de Bentazona fue uniforme entre las cuatro profundidades consideradas (Figura 5.2.4.2). Destacar que, el no detectar herbicida en SD7A en los primeros 10 cm de la columna, nuevamente, podría estar relacionado con el bajo valor de $t_{1/2}$ observado en este tratamiento (Tabla 5.2.2.2). Este comportamiento sugiere que el herbicida en SD7A solamente persistiría en profundidades superiores a 10 cm, coincidiendo con aquellas en las que las columnas presentaron un menor contenido en materia orgánica y, previsiblemente, una menor actividad de los microorganismos, también de los degradadores de Bentazona.

5.2.5. MOVILIDAD Y PERSISTENCIA EN CAMPO

Con el objetivo de estudiar el efecto que los diferentes sistemas de cultivo implantados ejercieron sobre la persistencia y movilidad de Bentazona, se realizó un estudio en condiciones reales de campo durante los meses de Junio y Julio de 2012 y 2013. El herbicida se aplicó en cada una de las parcelas experimentales a una dosis de 2 kg ha^{-1} , similar a la utilizada en los estudios de la dinámica del herbicida en laboratorio. La cantidad acumulada de agua aportada en los diferentes sistemas de riego, así como las temperaturas máximas y mínimas registradas durante el experimento de campo se muestran en la Figura 5.2.5.1. Se puede apreciar en la misma, una importante diferencia entre las cantidades de agua aplicadas en los tratamientos de aspersión (SD7A, SDA y CTA) en 2013 con respecto a las de 2012. Esta diferencia responde a que el experimento en 2012 comenzó en Junio, mientras que en 2013 se inició en Julio, mes que presentó una mayor evotranspiración que el anterior. Esta circunstancia no afectó a los tratamientos de inundación (SDI y CTI), ya que el aporte de agua a los mismos tuvo como objetivo mantener la cota de agua a una altura constante.

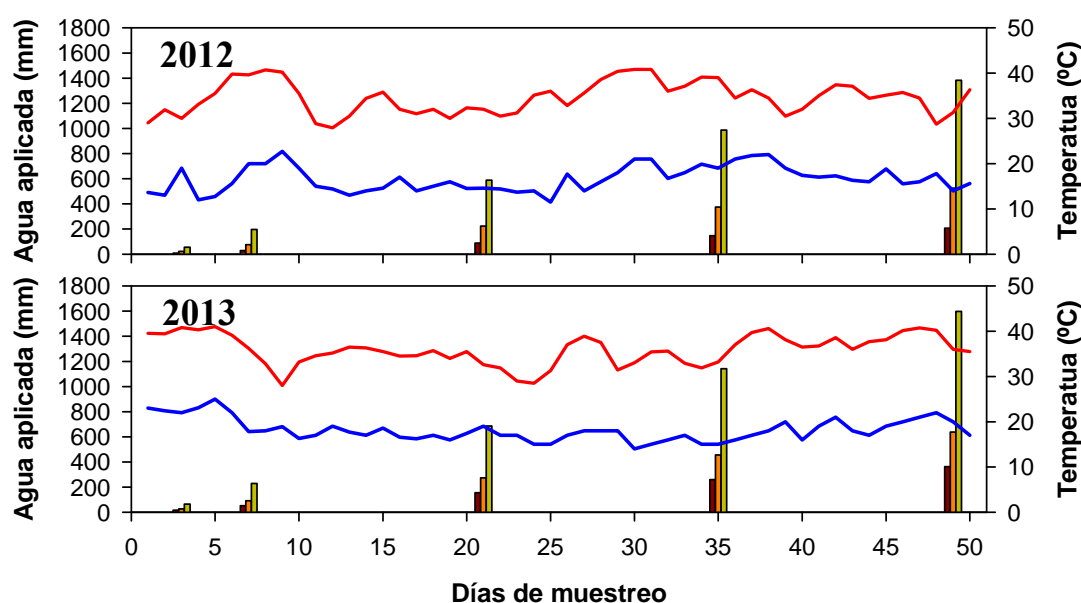


Figura 5.2.5.1. Cantidad acumulada de agua aportada a las parcelas experimentales y temperaturas máximas y mínimas registradas durante el periodo de muestreo para Bentazona. Tratamientos: Aspersión (■), SDI (■) y CTI(■); Temperatura máxima (—) y Temperatura mínima (—).

En la Figura 5.2.5.2 y 5.2.5.3 se encuentran representados los residuos de Bentazona extraídos de los diferentes tratamientos durante los años 2012 y 2013, respectivamente, a diferentes profundidades y días después de la aplicación del herbicida. Estas figuras muestran que en el primer muestreo (2 horas) se encontró Bentazona a 10 cm de profundidad, independientemente del tipo de riego o manejo aplicado. Igualmente, excepto en SD7A en el año 2012, en todos los tratamientos el herbicida se movilizó hasta 60 cm de profundidad transcurridos, solamente, 2 días desde la aplicación, y hasta 100 cm de profundidad transcurridos 7 días, corroborando la elevada movilidad de Bentazona, también en condiciones reales de campo (Figura 5.2.5.2 y Figura 5.2.5.3). Estas figuras también muestran que, al inicio del experimento, la mayor cantidad de Bentazona fue extraída de 0-5 cm en el tratamiento SD7A, confirmando las observaciones obtenidas en los estudios de adsorción en el que dicho tratamiento presentó los valores de K_d más elevados (Tabla 5.2.1.1). Este resultado coincide con el obtenido por Larsbo et al. (2009), aunque en sistemas no irrigados, quienes también revelaron que la adsorción fue más fuerte y, consecuentemente, la movilidad de Bentazona e isotroturon fue más baja en sistemas de mínimo laboreo donde el contenido de carbono orgánico fue también más alto. En todos los tratamientos la concentración de Bentazona en las diferentes profundidades descendió desde el inicio hasta el final del experimento. No obstante, la implantación de diferentes sistemas de manejo y de aportación de agua, así como la forma de aplicarla (aspersión o inundación) afectó de forma significativa a la movilidad de Bentazona (Figura 5.2.5.2 y Figura 5.2.5.3).

En 2012, aunque en todos los tratamientos se apreció un descenso de la cantidad de Bentazona extraída en la superficie del perfil (0-5 cm) transcurridos 2 días desde su aplicación y con respecto al muestreo inicial (2 horas), este descenso fue más significativo en los manejos que incorporaron riego por inundación, especialmente en el que no experimentó laboreo (SDI). Así, mientras que en SD7A, SDA y CTA este descenso fue de 33, 34 y 28%, respectivamente, en CTI y SDI alcanzó un 37 y 63%, respectivamente. Igualmente, cabe destacar que durante los 7 primeros días del experimento la cantidad de Bentazona extraída a profundidades superiores a 30 cm fue más elevada en SDI que en CTI (Figura 5.2.5.2), reflejando una mayor movilidad del herbicida en el tratamiento con siembra directa, a pesar de que la cantidad acumulada de agua aportada durante este periodo fue 2.6 veces menor en SDI (75 mm) que en CTI (196 mm) (Figura 5.2.5.1). Estos

resultados, contradictorios a los revelados por otros autores que obtuvieron una mayor movilidad de diversos pesticidas conforme aumentó la cantidad de agua de riego aplicada (Troiano et al., 1993; Flury et al., 1995; Delgado-Moreno et al., 2003; Zhang y Wang, 2007), pueden ser atribuibles a la aparición de flujos preferenciales en el tratamiento de siembra directa (Rosenbom et al., 2014).

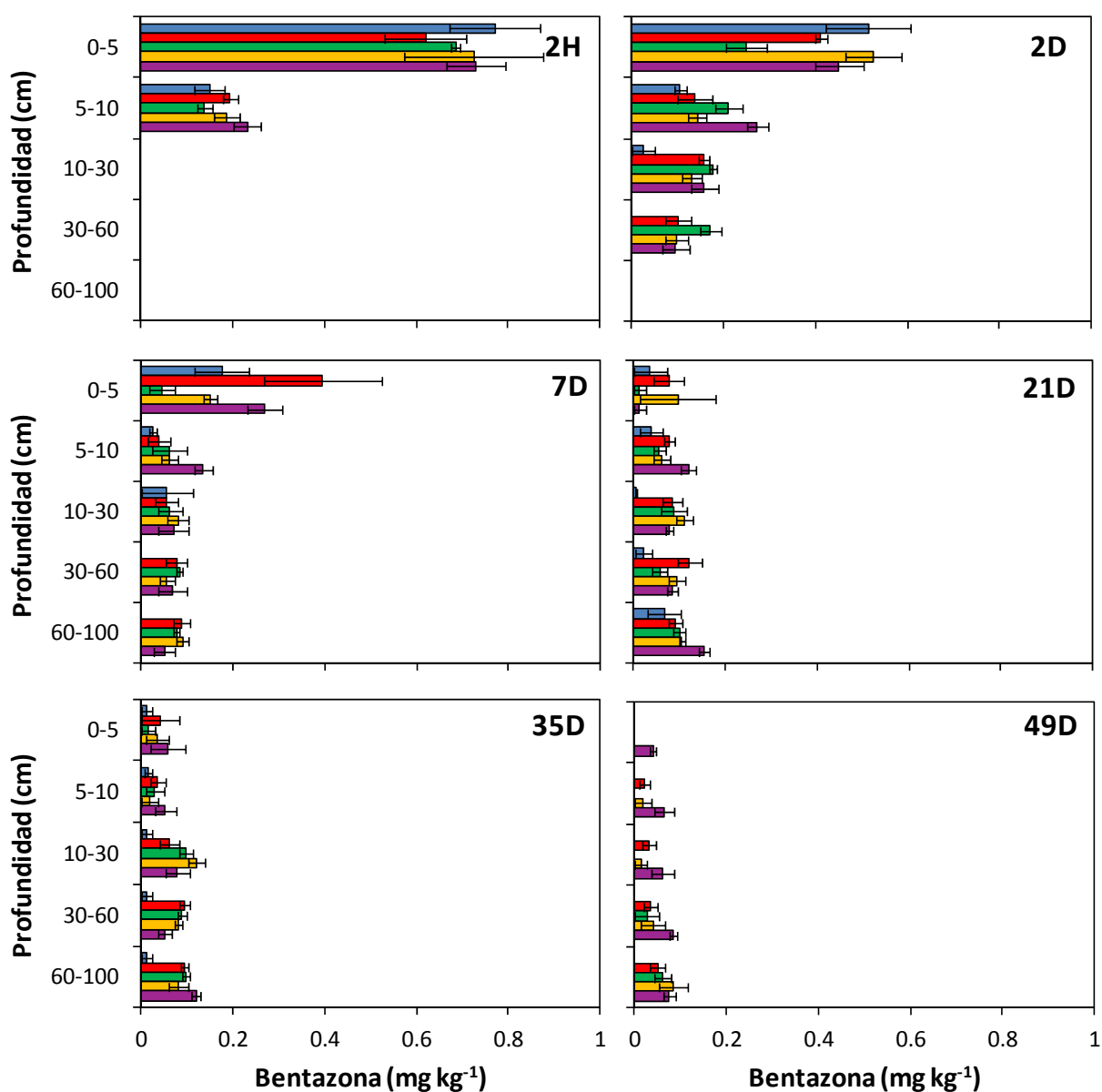


Figura 5.2.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de Bentazona extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2012. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI (■).

En este sentido, el laboreo convencional habría destruido la red de macroporos que conecta el suelo a diferentes profundidades impidiendo, así, la aparición de flujos preferenciales en CTI y, en consecuencia, reduciendo la movilidad de Bentazona en este tratamiento con respecto a SDI (Strudley et al., 2008; Larsbo et al., 2009). Por otra parte, transcurridos 21 días y hasta el final del experimento, la cantidad de herbicida extraído en CTI fue, en general, superior a la obtenida en SDI, especialmente a profundidades superiores a 30 cm (Figura 5.2.5.2). Este hecho puede ser atribuido a la mayor persistencia de Bentazona en la superficie del perfil (0-10 cm) correspondiente a CTI y, consecuentemente, a una mayor cantidad del mismo disponible para ser transportado en profundidad.

En consonancia con lo observado en los manejos con riego por inundación, en los tratamientos con aspersión la cantidad de Bentazona extraída en la zona más profunda del perfil fue, también, más elevada con siembra directa (SDA) que con laboreo convencional (CTA) durante gran parte del experimento (Figura 5.2.5.2), a pesar de que la cantidad total de agua aplicada fue idéntica en ambos casos (206 mm, Figura 5.2.5.1). Estos resultados parecen confirmar la existencia de flujo preferencial en los tratamientos no labrados, independientemente del tipo de riego aplicado. Una excepción a este fenómeno lo constituye el tratamiento de siembra directa de mayor antigüedad (SD7A) en el que se registró el menor movimiento en profundidad de Bentazona durante todo el experimento (Figura 5.2.5.2), sugiriendo que el transporte del herbicida a través de los macroporos que contribuyen al flujo preferencial podría haber sido contrarrestado por la mayor capacidad de adsorción que presenta este tratamiento (Tabla 5.2.1.1). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en los experimentos de lixiviación en columnas alteradas (Figura 5.2.3.1) e inalteradas (Figura 5.2.4.1) en los que el tratamiento SD7A mostró la menor cantidad de Bentazona lixiviada. A los 35 días después de la aplicación del herbicida, prácticamente no se cuantificó Bentazona en SD7A debido, probablemente, a una mayor degradación por los microorganismos del suelo, motivada por el mayor contenido en materia orgánica (Qiu et al., 2009).

En la campaña de 2013 (Figura 5.2.5.3) la movilidad de Bentazona en SD7A fue superior a la registrada en 2012 (Figura 5.2.5.2). Así, transcurridos 2 días desde la aplicación del herbicida, la cantidad del mismo extraído a una profundidad mayor de 10 cm fue 12 veces superior en 2013 (0.29 mg kg^{-1}) que en 2012 (0.024 mg kg^{-1}). Igualmente,

transcurridos 7 días, no se detectó herbicida a una profundidad superior a 30 cm en 2012 (Figura 5.2.5.2), mientras que en 2013 (Figura 5.2.5.3) lo hizo en la totalidad del perfil (0-100 cm), con una cantidad de Bentazona extraída a una profundidad mayor de 10 cm 6 veces inferior en 2012 (0.056 mg kg^{-1}) que en 2013 (0.328 mg kg^{-1}), mayoritariamente localizado, en este año, a una profundidad superior a 60 cm.

El diferente comportamiento de Bentazona en SD7A puede ser el resultado de un incremento significativo de COS en 2013, especialmente a partir de los 10 cm de profundidad (Tabla 5.1.1.1 y Tabla 5.1.1.2), junto con un descenso, también significativo, en K_d en el mismo año con respecto a 2012 (Tabla 5.2.1.1). En el resto de tratamientos la tendencia observada en la movilidad de Bentazona en 2013 (Figura 5.2.5.3) fue similar a la de 2012 (Figura 5.2.5.2). No obstante, la mayor cantidad de agua aplicada en 2013 (Figura 5.2.5.1) hizo que las diferencias fueran menos evidentes entre sistemas con distintos manejos, difuminando el efecto que el laboreo ejerció en 2012 sobre la movilidad del herbicida. No obstante, destacar que transcurridos 7 días desde el inicio de la experiencia, los tratamientos regados por aspersión (SDA y CTA) fueron los que presentaron mayor cantidad de Bentazona a la profundidad de 0-5 cm. Así, con respecto a SDI el suelo SDA presentó 2.5 veces más herbicida. Del mismo modo, dentro de los suelos manejados con laboreo, CTA presentó 2.8 veces más herbicida que CTI, indicando la importancia relativa que juega el tipo de riego aplicado y la mayor cantidad de agua aportada (Figura 5.2.5.1) en la movilidad de los herbicidas. Transcurridos 35 días desde la aplicación del herbicida, apenas quedó Bentazona en las diferentes profundidades debido a que, gran parte, habría sido degradado y/o lixiviado hacia capas más profundas, encontrándose los valores más elevados a las profundidades de 30-60 y de 60-100 cm. En este sentido, Rodríguez-Cruz et al. (2006a) observaron que las tasas de degradación de los herbicidas de su estudio, entre los que se incluye Bentazona, disminuyeron con la profundidad del suelo. Este hecho provocaría que, una vez el herbicida fuera arrastrado a capas más profundas por el agua de riego, su tasa de degradación disminuyera, aumentando su vida media en el suelo y, por consiguiente, aumentando el riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

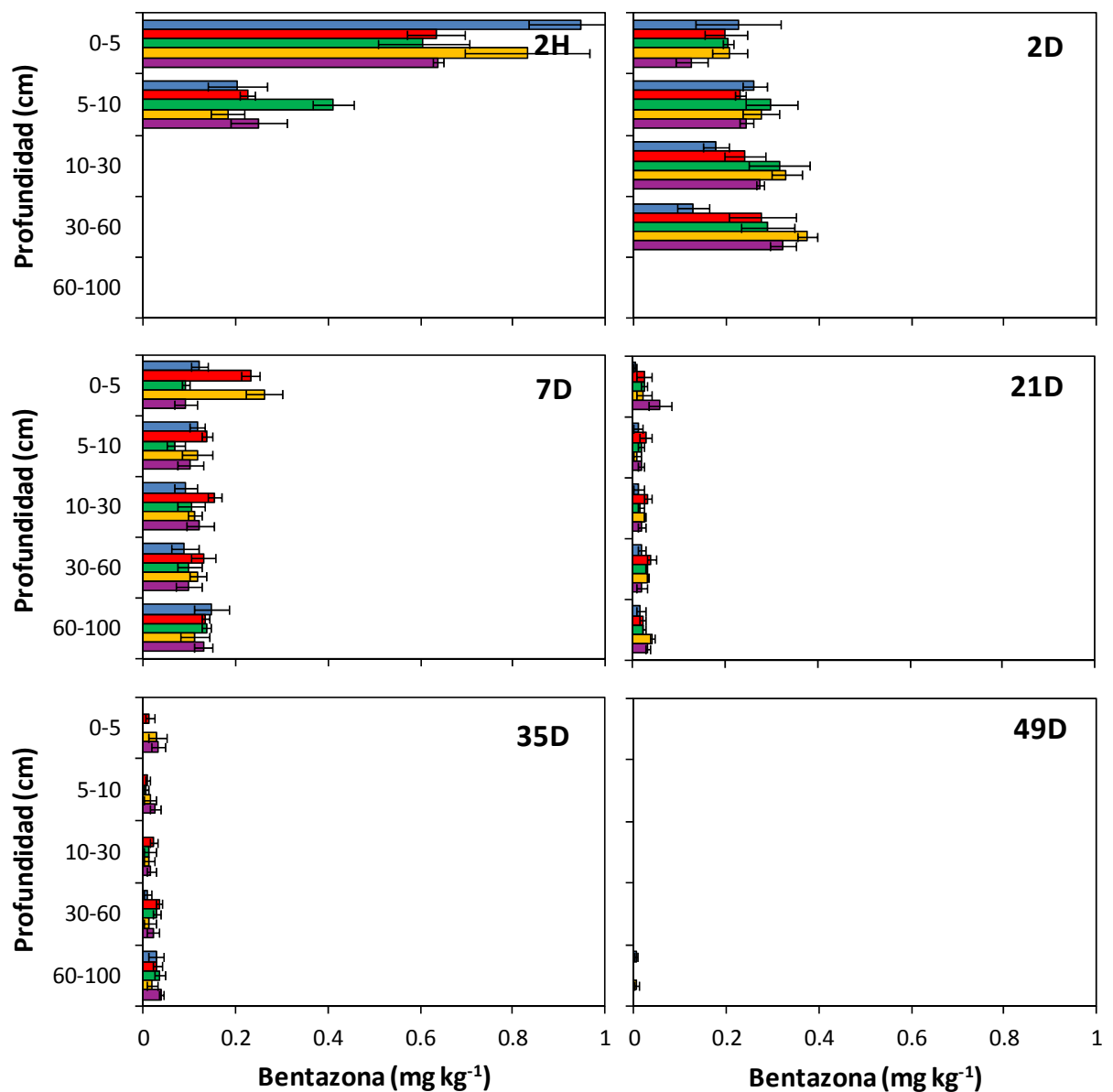


Figura 5.2.5.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de Bentazona extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

La Tabla 5.2.5.1 muestra la vida media ($t_{1/2}$) de Bentazona estimada en condiciones de campo, así como el coeficiente de ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden. En general, se obtuvo un buen ajuste de los datos en 2012 y 2013 ($R^2=0.818-0.977$), a pesar del elevado número de factores que podrían haberlos afectados (Guzzella et al., 2000). Los valores de $t_{1/2}$ estimados oscilaron entre 7.42 y 26.2 días y 6.28 y 11.1 días

en 2012 y 2013, respectivamente. Estos valores fueron similares a los descritos previamente en diferentes estudios de campo llevados a cabo en suelos de diferentes países y características (European Commission, 2000), en los que $t_{1/2}$ varió entre 4 y 21 días. Sin embargo, Ross et al. (1989) obtuvieron valores de $t_{1/2}$ ligeramente inferiores a los más bajos de nuestro estudio (5 días), también en estudios de campo, aunque en experimentos llevados a cabo, exclusivamente, en arrozales con cultivo tradicional inundado y ubicados en California.

Tabla 5.2.5.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la disipación en campo del herbicida Bentazona.

Tratamiento	2012		2013	
	$t_{1/2}$ (Días)	R^2	$t_{1/2}$ (Días)	R^2
SD7A	7.42aA	0.940	6.28aA	0.977
SDA	16.9bB	0.977	10.0bA	0.913
SDI	15.4bB	0.818	8.69abA	0.914
CTA	18.2bB	0.899	6.64aA	0.942
CTI	26.2cB	0.824	11.1bA	0.891

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

De la observación de la Tabla 5.2.5.1 se desprende que, en todos los tratamientos, las vidas medias resultaron muy inferiores a las obtenidas en condiciones de laboratorio, aunque únicamente pueden compararse de forma directa la extracción llevada a cabo en 2013 (Tabla 5.2.2.2). Las diferencias cuantitativas observadas entre los valores de $t_{1/2}$ de Bentazona estimados a partir del ensayo de laboratorio y de campo pueden ser atribuibles a que las primeras se llevaron a cabo en condiciones estáticas, distintas de los flujos dinámicos característicos en campo (Müller et al., 2003). Además, hay que considerar que los valores de $t_{1/2}$ obtenidos en campo no reflejan únicamente los procesos de degradación del herbicida, sino que también otros procesos que pueden hacer que el herbicida escape de la monitorización. En este sentido, Ross et al. (1989) identificaron a la percolación profunda como una de las vías de pérdida de Bentazona, junto con la degradación microbiana, a la hora de evaluar la disipación de este herbicida en condiciones de campo de arrozales cultivados de forma tradicional con inundación. Por último, las elevadas temperaturas registradas durante el experimento en condiciones de campo (Figura 5.2.5.1) pueden también explicar la menor persistencia del herbicida en campo que en laboratorio, donde el estudio se llevó a una temperatura de 20 °C.

Los valores de $t_{1/2}$ estimados en campo (Tabla 5.2.5.1) indican que la implantación de diferentes sistemas de producción en el cultivo del arroz afectó, significativamente ($p < 0.05$), a la persistencia de Bentazona en los dos años del estudio. Con respecto al cultivo del arroz tradicional, la implantación del riego por aspersión y/o siembra directa, especialmente en el tratamiento con mayor antigüedad, supuso un descenso significativo de la vida media de Bentazona con un valor de $t_{1/2}$ en CTI 3.5, 1.6, 1.7 y 1.4 veces superior al observado en SD7A, SDA, SDI y CTA, respectivamente, en la campaña 2012 (Tabla 5.2.5.1). De manera similar, el valor más elevado de vida media en 2013 se obtuvo en CTI, aunque con menores diferencias entre tratamientos a las observadas en 2012. Así, en el último año los valores de $t_{1/2}$ en CTI fueron 1.8, 1.1, 1.3 y 1.7 veces superior a los de SD7A, SDA, SDI y CTA, respectivamente (Tabla 5.2.5.1). Estos resultados sugieren que, desde un punto de vista medioambiental, la conversión de un suelo con laboreo tradicional y riego por inundación a siembra directa con riego por aspersión resultaría muy beneficiosa, debido a que el herbicida permanecería menos tiempo en el suelo y, consecuentemente, estaría menos disponible para su lixiviación hacia aguas subterráneas.

Los resultados relativos a la persistencia de Bentazona estimada en campo (Tabla 5.2.5.1) son coherentes con los cambios que la implantación de siembra directa y/o riego por aspersión supuso en determinadas propiedades edáficas, principalmente de 0-10 cm (Tabla 5.1.1.1). Así, $t_{1/2}$ correlacionó negativamente con COT ($r = -0.439$, $p < 0.05$) y AH ($r = -0.809$, $p < 0.001$) confirmando que, al igual que sucedió en las experiencias de laboratorio, el contenido en materia orgánica, especialmente la que se encuentra más humificada, también afectó al comportamiento de Bentazona en campo, contribuyendo a una desaparición más rápida del mismo en el perfil del suelo. En este sentido, las correlaciones observadas entre AD y COT ($r = 0.771$, $p < 0.001$), AH ($r = 0.836$, $p < 0.001$) de 0-10 cm y $t_{1/2}$ ($r = -0.687$, $p < 0.001$), sugieren que la mayor disponibilidad de carbono orgánico en los manejos con siembra directa y/o aspersión, podrían haber promovido un incremento en la actividad de los microorganismos edáficos, también de aquellos con capacidad degradadora de Bentazona y, consecuentemente, una menor persistencia en los tratamientos de los manejos mencionados (Tabla 5.2.5.1).

Finalmente, excepto en el tratamiento SD7A, las vidas medias estimadas en 2013 fueron, de media, 2 veces inferiores a las obtenidas en 2012. Este hecho coincide con el incremento significativo detectado en los niveles de COT, AH (Tabla 5.1.1.1) y AD (Tabla

5.1.3.1) en 2013 con respecto a los obtenidos en 2012, sugiriendo que una mayor actividad microbiana en el último año del estudio, habría también contribuido a la obtención de valores de vida media más bajos (Tabla 5.2.5.1). Además, la mayor cantidad de agua aplicada en todos los tratamientos en 2013 (Figura 5.2.5.1) habría facilitado un mayor arrastre y movimiento vertical de Bentazona a través del perfil en 2013 (Figura 5.2.5.3) que en 2012 (Figura 5.2.5.2), favoreciendo la desaparición del herbicida del perfil del suelo más rápidamente en el último año, y corroborando la importancia que el proceso de lixiviación adquiere en la estimación de la persistencia del compuesto en condiciones de campo.

5.3. DINÁMICA DEL HERBICIDA

MCPA

5.3. DINÁMICA DEL HERBICIDA MCPA

5.3.1. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

En la Figura 5.3.1.1 se encuentran representadas las isothermas de adsorción para el herbicida MCPA para los tres años y tratamientos estudiados. Según la clasificación de Giles et al. (1960), todas las isothermas representadas son de tipo L, como indican los valores de n_f por debajo de la unidad (Tabla 5.3.1.1). Como ya se ha comentado para el herbicida Bentazona, estas isothermas muestran la dificultad del herbicida para encontrar sitios de adsorción vacantes a medida que se incrementa la concentración del mismo de manera que, una mayor concentración inicial, hará descender la cantidad de herbicida adsorbido (Kersten et al., 2014). Estos resultados están en consonancia con los obtenidos previamente por otros autores (Paszko, 2011; Cabrera et al., 2011; Hiller et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2013b).

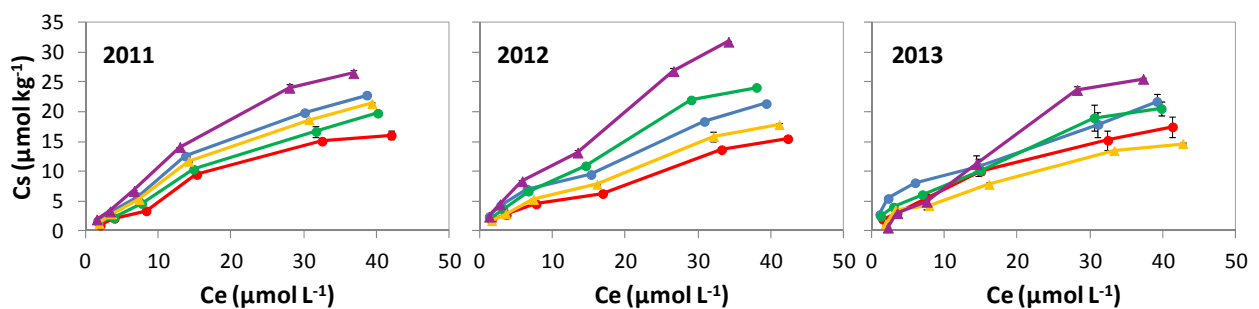


Figura 5.3.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isothermas de adsorción del herbicida MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

En la Tabla 5.3.1.1 se recogen los principales parámetros de adsorción derivados del ajuste de los valores de adsorción a la ecuación de Freundlich. Cabe destacar que los valores de ajuste obtenidos para la adsorción (R^2) fueron superiores a 0.929, indicando que las isothermas de adsorción se ajustaron perfectamente a la mencionada ecuación. Los valores de K_d en este estudio oscilaron entre 0.404 y 0.976, indicando la baja adsorción de este herbicida, típica de herbicidas ácidos. Valores de K_d próximos a los del presente trabajo fueron obtenidos por diversos autores en diferentes tipos de suelos. Así, Hiller et al. (2009) en suelos de Eslovaquia obtuvieron valores de K_d que oscilaron entre 0.360 y 1.10. Igualmente, Alister et al. (2011a) en suelos de Chile obtuvieron valores de K_d

comprendidos entre 0.110 y 1.53. También López-Piñeiro et al. (2013b) obtuvieron valores de K_d entre 0.294 y 0.433 en suelos de ambiente mediterráneo con un COT que varió entre 6.7 y 13.4 g kg⁻¹. Sin embargo, Jacobsen et al. (2008) obtuvieron valores de K_d muy superiores a los de nuestro estudio en suelos de Alemania (1.30-9.27), aunque con niveles de COT también muy superiores (16-64 g kg⁻¹).

Tabla 5.3.1.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de adsorción del herbicida MCPA.

Año	Tratamiento	n_f	R^2	K_d
2011	SD7A	0.851aC	0.991	0.690dA
	SDA	0.964aB	0.978	0.456aAB
	SDI	0.889aB	0.987	0.546bA
	CTA	0.934aB	0.986	0.640cB
	CTI	0.877aA	0.990	0.846eB
2012	SD7A	0.621aB	0.987	0.615cA
	SDA	0.668bA	0.980	0.404aA
	SDI	0.775dB	0.997	0.719dB
	CTA	0.740cA	0.994	0.490bA
	CTI	0.785dA	0.995	0.976eC
2013	SD7A	0.532aA	0.975	0.650cA
	SDA	0.695bcA	0.994	0.511abB
	SDI	0.631abA	0.991	0.605bcA
	CTA	0.745cA	0.941	0.424aA
	CTI	1.26dB	0.929	0.791dA

n_f : intensidad de adsorción; K_d : coeficiente de distribución a la concentración de 25 μ M

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

La baja adsorción de MCPA, como sucede en otros herbicidas ácidos, es debido a la forma aniónica que la molécula del mismo presenta cuando el pH del suelo es superior a 5, como es el caso de este estudio (Tabla 5.1.1.3) (Hiller et al., 2010). Según Trigo et al. (2014) cuando el pH de la solución está entre 6.5-6.7 más de un 98% de las moléculas son aniónicas. Es bien conocido que, las formas aniónicas de ácidos orgánicos están, generalmente, débilmente retenidas por la mayoría de los suelos, debido a que son repelidas por las predominantes cargas negativas de los minerales de arcilla o de la materia orgánica de los suelos (Hiller et al., 2008, 2010), incluso por las cargas negativas de la superficie de enmiendas orgánicas como el biochar (Trigo et al., 2014). Este hecho fue también observado por otros autores (Iglesias et al., 2009; Nielsen et al., 2011). Por otro lado, Prates Ramalho et al. (2013) encontraron que las moléculas de MCPA ionizadas interactuaban con más fuerza con la superficie adsorbente que las moléculas neutras.

De la observación de la Figura 5.3.1.1 y de los valores de K_d de la Tabla 5.3.1.1 se desprende que el tratamiento CTI fue el que presentó mayor capacidad de adsorción en los tres años, debido a sus menores valores de pH (próximos a 5, Tabla 5.1.1.3) y relativos valores altos de COT. Al igual que ocurría con el herbicida Bentazona, el suelo CTA pasó de ocupar una posición intermedia en el primer año, a ser el de menor adsorción en el año 2013 (Tabla 5.3.1.1), debido al aumento progresivo de pH sufrido con el transcurso del tiempo (Tabla 5.1.1.3). Con el transcurso de los años, SDI pasó a ocupar una posición más cercana al suelo CTI, debido al descenso progresivo de pH y al aumento en COT (Tabla 5.1.1.3).

El segundo tratamiento, por detrás de CTI, con mayor capacidad de adsorción fue SD7A, coincidiendo con el que presentó valores de COT más elevados. Mayores valores de adsorción del herbicida MCPA atribuidos al incremento en materia orgánica de los suelos han sido descritos también por otros autores (Hiller et al., 2009, 2010; López-Piñeiro et al., 2013b, 2014), confirmando que la materia orgánica es uno de los componentes principales responsables de la adsorción del herbicida MCPA. Tartaková et al. (2013) también observaron un incremento en la adsorción del herbicida MCPA (2.53 veces) en suelos enmendados con biochar. Sin embargo, la desorción del herbicida en este caso fue tan solo 1.17 veces menor que en el suelo sin enmendar.

Los cambios ocasionados en las propiedades físico-químicas de los suelos, debido a la implantación de los diferentes sistemas de manejo, provocaron una modificación en la adsorción de este herbicida. Así, con el transcurso de los tres años, el tratamiento con siembra directa y riego por aspersion (SDA) aumentó su capacidad de adsorción 1.2 veces con respecto al tratamiento labrado de forma convencional (CTA). Esta diferencia podría atribuirse al aumento de pH (6.25) y a la disminución del COT (7.03 mg kg^{-1}) que sufrió CTA en 2013, con respecto al menor valor de pH (5.22) y mayor COT (7.68 mg kg^{-1}) presentado por el tratamiento SDA. Sin embargo, en los suelos regados por inundación, el tratamiento labrado (CTI) siempre presentó mayor capacidad de adsorción con respecto al tratamiento manejado con siembra directa (SDI), presentando valores de K_d que fueron 1.5, 1.4 y 1.3 veces superiores a los de SDI, en los años 2011, 2012 y 2013, respectivamente. Resultados que podrían deberse, como ya se ha comentado anteriormente, al menor pH (5.34) y mayor contenido en COT (8.60 mg kg^{-1}) del tratamiento CTI respecto al SDI (pH=5.44 y COT= 8.22 mg kg^{-1}) (Tabla 5.1.1.3).

El estudio de correlación realizado para MCPA puso de manifiesto la significativa ($p < 0.01$) y negativa ($r = -0.653$) relación entre la capacidad de adsorción de este herbicida, expresada como K_d , y el pH de los suelos. En este sentido, son numerosos los autores (Jacobsen et al., 2008; Alister et al., 2011b; Paszko, 2011; Hiller et al., 2012; López-Piñeiro et al., 2013b; Kersten et al., 2014) que han puesto de manifiesto que la adsorción del herbicida MCPA aumentó cuando decreció el pH. Como se comentó en el apartado 3.4.1.1, en los procesos de adsorción-desorción, entre otros muchos factores, el pH edáfico ejerce un importante efecto sobre estos procesos, siendo determinante para la adsorción del herbicida MCPA en los suelos estudiados. De manera que, el suelo CTI, fue el que presentó un mayor valor de K_d para los tres años, coincidiendo con el tratamiento que presentó el valor de pH más bajo. Estudios de modelización de la adsorción del herbicida MCPA dependiente del pH (Paszko, 2014), pusieron de manifiesto una menor adsorción del herbicida a medida que aumentaba el pH del suelo ($r = -0.561$, $p < 0.0001$) indicando, además, que la adsorción de formas aniónicas y neutras de MCPA por la materia orgánica de los suelos, fue el mecanismo predominante de adsorción. También, Haberhauer et al. (2001), en un experimento de campo de larga duración (40 años) basado en la utilización de distintas enmiendas y cambios en las prácticas agrícolas, concluyeron que el origen y las características de la materia orgánica del suelo podían ser cruciales en la adsorción de MCPA. Estos autores también indicaron que el incremento observado en la adsorción del herbicida fue debido a un incremento en el contenido en carbono y a un descenso en el pH del suelo. Según Nielsen et al. (2011) cuando el pH de los suelos está por encima del valor de pK_a del MCPA (3.07), este se disocia, y llega a convertirse en un ion cargado negativamente, existiendo una correlación negativa entre la cantidad de herbicida adsorbido y el pH del suelo.

Por otro lado, de acuerdo con Thorstensen et al. (2001), un pH edáfico cercano a la neutralidad puede hacer decrecer la adsorción debido a la repulsión electrostática entre las partículas de suelo cargadas negativamente y el herbicida aniónico. De manera que, a medida que disminuye el pH, más especies moleculares se forman, y la adsorción es mayor. Esto es debido a que especies moleculares menos solubles se unen a la fracción lipofílica del complejo de la materia orgánica del suelo más fácilmente que las especies aniónicas más solubles, las cuáles son repelidas por los coloides del suelo con carga negativa (Frissel y Bolt, 1962; Weber, 1970, 1994).

En la Figura 5.3.1.2 se muestran las isoterms de desorción del herbicida MCPA para los tres años de estudio, y a diferentes concentraciones (5, 20 y 50 μM). Destacar que, en la mayor parte de los casos, las ramas de desorción transcurren por encima de las de adsorción, indicando que el proceso fue irreversible. En el tratamiento SD7A las ramas de adsorción-desorción se encuentran más distantes que en el resto, indicando que se trata del manejo en el que MCPA fue más irreversible. Este hecho es atribuible al mayor contenido en materia orgánica presente en este tratamiento (Tabla 5.1.1.3), que hizo que el herbicida estuviera más fuertemente retenido y, por tanto, fuera más difícil su liberación. Este proceso de irreversibilidad, debido al incremento en materia orgánica, también ha sido observado por otros autores (López-Piñeiro et al., 2013b, 2014). Por otro lado, y al igual que ocurría con el herbicida Bentazona, se observa que tras cada etapa de desorción, se produce una reducción en los tramos de la isoterma debido a que disminuyen las moléculas de herbicida débilmente retenidas, y quedan aquellas más fuertemente adsorbidas, haciendo más difícil su liberación. En este sentido, Hiller et al. (2009) observaron que un 77.5% del herbicida adsorbido fue desorbido a la concentración inicial más elevada (56.6 mg L^{-1}). Por otro lado, el porcentaje de desorción que obtuvieron a la concentración más baja del estudio (5.7 mg L^{-1}) fue menor (46.1%), debido al limitado número de sitios de alta energía de adsorción disponibles, que son ocupados primero a bajas concentraciones del soluto, mientras que a elevadas concentraciones del mismo, un mayor número de moléculas son retenidas en sitios de baja energía de adsorción, con lo que la desorción resulta más fácil. Resultados similares han sido también descritos por Drori et al. (2005).

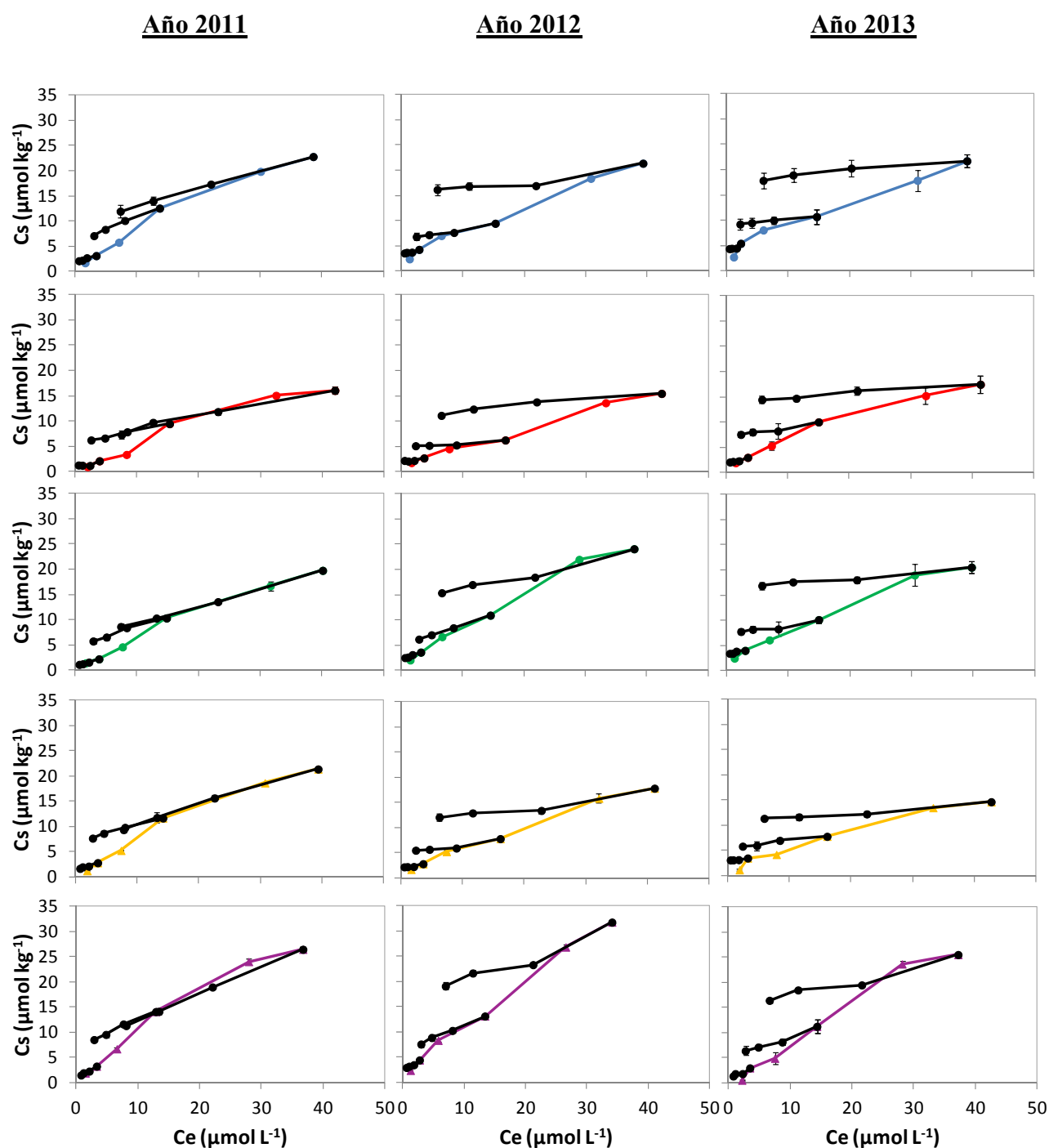


Figura 5.3.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las isotermas de adsorción-desorción del herbicida MCPA. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—); isotermas de desorción (—●—).

En la Tabla 5.3.1.2 se encuentran recogidos los principales parámetros de desorción del herbicida MCPA (n_{fdes} , K_{fdes} y %D), para el punto de concentración inicial de 50 μ M, en todos los tratamientos, y los tres años de estudio. Los valores de ajuste a la ecuación de Freundlich (R^2) fueron superiores a 0.902, indicando que las isothermas de desorción se ajustaron adecuadamente a este modelo. Los valores de K_{fdes} variaron entre 3.12 y 15.5, siendo muy superiores a los de K_f de la adsorción (datos no mostrados), y corroborando la irreversibilidad del proceso de adsorción-desorción.

Tabla 5.3.1.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de desorción del herbicida MCPA para el punto de concentración inicial de 50 μ M.

Año	Tratamiento	n_{fdes}	K_{fdes}	R^2	%D
2011	SD7A	0.339aC	6.00aA	0.994	47.7aB
	SDA	0.431aC	3.12aA	0.977	54.7aC
	SDI	0.398aC	3.81aA	0.984	56.4aC
	CTA	0.482aB	3.45aA	0.996	56.2aB
	CTI	0.518aB	3.77aA	0.993	57.3aB
2012	SD7A	0.035aA	15.3cB	0.902	24.4aAB
	SDA	0.176bB	8.01aB	0.999	28.1abB
	SDI	0.153bB	11.6abcB	0.992	36.2bcB
	CTA	0.080abA	10.5abB	0.966	32.3abcA
	CTI	0.178bA	13.7bcB	0.953	39.9cA
2013	SD7A	0.103bB	14.8aB	0.999	17.8aA
	SDA	0.087abA	12.2aC	0.917	17.4aA
	SDI	0.050aA	15.5aB	0.966	17.8aA
	CTA	0.056aA	10.2aB	0.963	22.5abA
	CTI	0.144bA	12.3aB	0.925	35.7bA

n_{fdes} : intensidad de desorción; K_{fdes} : capacidad de desorción; %D: porcentaje de desorción

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Del análisis de la Tabla 5.3.1.2 se desprende que el tratamiento SD7A presentó los mayores valores de K_{fdes} y los menores porcentajes de desorción, en los tres años de estudio, hecho atribuible a su mayor contenido en materia orgánica. A su vez, el tratamiento CTI presentó los mayores porcentajes de desorción. De forma general, y con el transcurso de los años, los valores de n_f disminuyeron, de igual forma que los valores de K_{fdes} aumentaron. Con respecto a 2011, en el año 2013 se registró un aumento en el valor de K_{fdes} de 2.5, 3.9, 4.1, 3.0 y 3.3 veces en los suelos SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente. Así mismo, los porcentajes de desorción descendieron con el transcurso de los años, lo cual resulta beneficioso dado que una menor cantidad de herbicida sería

liberada y, en consecuencia, menos disponible para participar en procesos como lixiviación y/o escorrentía.

Derivado de la antigüedad en el manejo, los suelos con implantación de siembra directa (SDA y SDI) aumentaron los valores de K_{fdes} en mayor medida que lo hicieron aquellos labrados de forma convencional (CTA y CTI), hecho que se tradujo en menores porcentajes de desorción en los primeros. De manera que, con respecto a CTA, SDA presentó un porcentaje de desorción de 1.3 veces inferior, que puede ser atribuido al menor valor de pH en SDA (5.22) frente al de CTA (6.25) (Tabla 5.1.1.3) y al mayor contenido en COT presente en SDA (7.68 mg kg⁻¹) frente al de CTA (7.03 mg kg⁻¹). Del mismo modo, el porcentaje de desorción en SDI fue 2 veces inferior al de CTI.

Los altos valores obtenidos en los porcentajes de desorción de MCPA durante el experimento de adsorción/desorción (Tabla 5.3.1.2) podrían ser conectados con una débil interacción entre el herbicida y los componentes del suelo (materia orgánica y partículas de arcilla) y su alta solubilidad (825 mg L⁻¹). El estudio de correlación mostró una significativa y negativa relación entre los valores del porcentaje de desorción y AH ($r = -0.336$, $p < 0.05$) e IH ($r = -0.397$, $p < 0.05$), así como una significativa y positiva relación entre los valores de K_{fdes} y AH ($r = 0.296$, $p < 0.05$) y AF ($r = 0.317$, $p < 0.05$). En este sentido, una correlación negativa entre los porcentajes de desorción de este herbicida y las sustancias húmicas fue también observada por Alister et al. (2011a). Del mismo modo, una significativa correlación negativa entre la desorción de MCPA e IH ($r = -0.650$, $p < 0.01$) fue también observada por López-Piñeiro et al. (2013b), confirmando que la desorción de este herbicida estuvo más influenciada por la calidad y madurez de la materia orgánica, que por la cantidad de la misma (Haberhauer et al., 2001). La correlación negativa observada en el presente trabajo entre adsorción y pH indicó que el descenso observado en el pH de los suelos SDA y SDI en el año 2013, provocó un menor porcentaje de desorción de MCPA. Así mismo, el aumento del pH observado en CTA contribuyó a incrementar el porcentaje de desorción para este herbicida.

Al comparar las tendencias descritas en la adsorción-desorción de los herbicidas empleados en este trabajo (Bentazona y MCPA) pudo observarse que, ambos componentes, presentaron isotermas de tipo L y una baja capacidad de adsorción, típica de herbicidas ácidos, aunque MCPA presentó valores de K_d superiores a los de Bentazona, es

decir, una adsorción ligeramente superior. Aunque la adsorción de ambos herbicidas estuvo afectada por el contenido en COT y pH del suelo, mientras que para Bentazona COT tuvo un mayor peso en la adsorción del mismo, dentro de los valores de pH estudiados, en MCPA el factor principal responsable de su adsorción fue el pH. En cualquier caso, los valores más elevados de adsorción se obtuvieron en SD7A y CTI para ambos herbicidas, observándose que las distintas prácticas de manejo del suelo ejercieron una importante influencia en la adsorción de los dos compuestos. Así, el laboreo en los suelos CTA y CTI provocó un descenso en la adsorción de los herbicidas, motivado por el descenso en COT y el aumento de pH. En ambos compuestos se produjo el fenómeno de histéresis, indicando la irreversibilidad del proceso de adsorción.

En lo que respecta a los valores de K_{fdes} , mientras que para Bentazona se observó un descenso generalizado en los mismos con el transcurso de los años, provocando un aumento de %D, en MCPA se produjo un incremento de los valores de K_{fdes} , con la consiguiente reducción de %D. Por ello, transcurridos tres años desde el inicio del experimento, los valores de desorción para ambos herbicidas fueron muy similares. En cualquier caso, y para ambos compuestos, el mayor %D se observó en CTI y el menor en SD7A. Finalmente, en el caso de Bentazona la desorción se mostró afectada, principalmente, por el contenido en COT y/o COS, mientras que en MCPA la desorción dependió más de la calidad y madurez de la materia orgánica.

5.3.2. DISIPACIÓN

En las Figuras 5.3.2.1 y 5.3.2.2 se encuentran representadas las curvas de disipación del herbicida MCPA realizadas al 80% de la capacidad de campo (aerobiosis), junto con sus correspondientes curvas de actividad deshidrogenasa realizadas en las mismas condiciones, para todos los tratamientos y los dos años de estudio (2011 y 2013). Por otro lado, en las Figuras 5.3.2.3 y 5.3.2.4 se recogen las curvas de disipación para este herbicida realizadas a una relación suelo:agua de 1:1.25 (p:v) (anaerobiosis), distinguiendo por un lado, el herbicida extraído en el sobrenadante acuoso y por otro lado, el extraído en el suelo, junto con sus correspondientes curvas de actividad deshidrogenasa.

El análisis de las Figuras 5.3.2.1 a 5.3.2.4 pone de manifiesto la elevada velocidad de disipación de este herbicida donde, en general, transcurridos 28 días desde el inicio del experimento, apenas se contabilizó herbicida, excepto en los tratamientos SDI y CTI en condiciones aeróbicas en el año 2013, confirmando que se trata de un compuesto que puede ser rápidamente degradado por los microorganismos edáficos (Hiller et al., 2010, 2012). Del mismo modo, se aprecia que el suelo con mayor antigüedad en el manejo de siembra directa y riego por aspersión (SD7A) mostró una disipación ligeramente superior a la del resto. Este hecho puede ser atribuido a una mayor actividad de las poblaciones microbianas en este tratamiento, coincidiendo con los valores más elevados de COT observados en el mismo (Tabla 5.1.1.3). Resultados similares han sido previamente descritos por Hiller et al. (2010) y López-Piñeiro et al. (2013b), en estudios en los que una mayor disipación del herbicida coincidió con un incremento en el contenido en materia orgánica de los suelos. En este sentido, y como norma general, se observó que los mayores valores de AD se obtuvieron en los 10 primeros días del experimento, periodo en el que MCPA desapareció casi en su totalidad, encontrándose los picos más elevados de AD en el tratamiento SD7A, debido a la mayor actividad microbiana motivada por su contenido más elevado en materia orgánica (López-Piñeiro et al., 2013b).

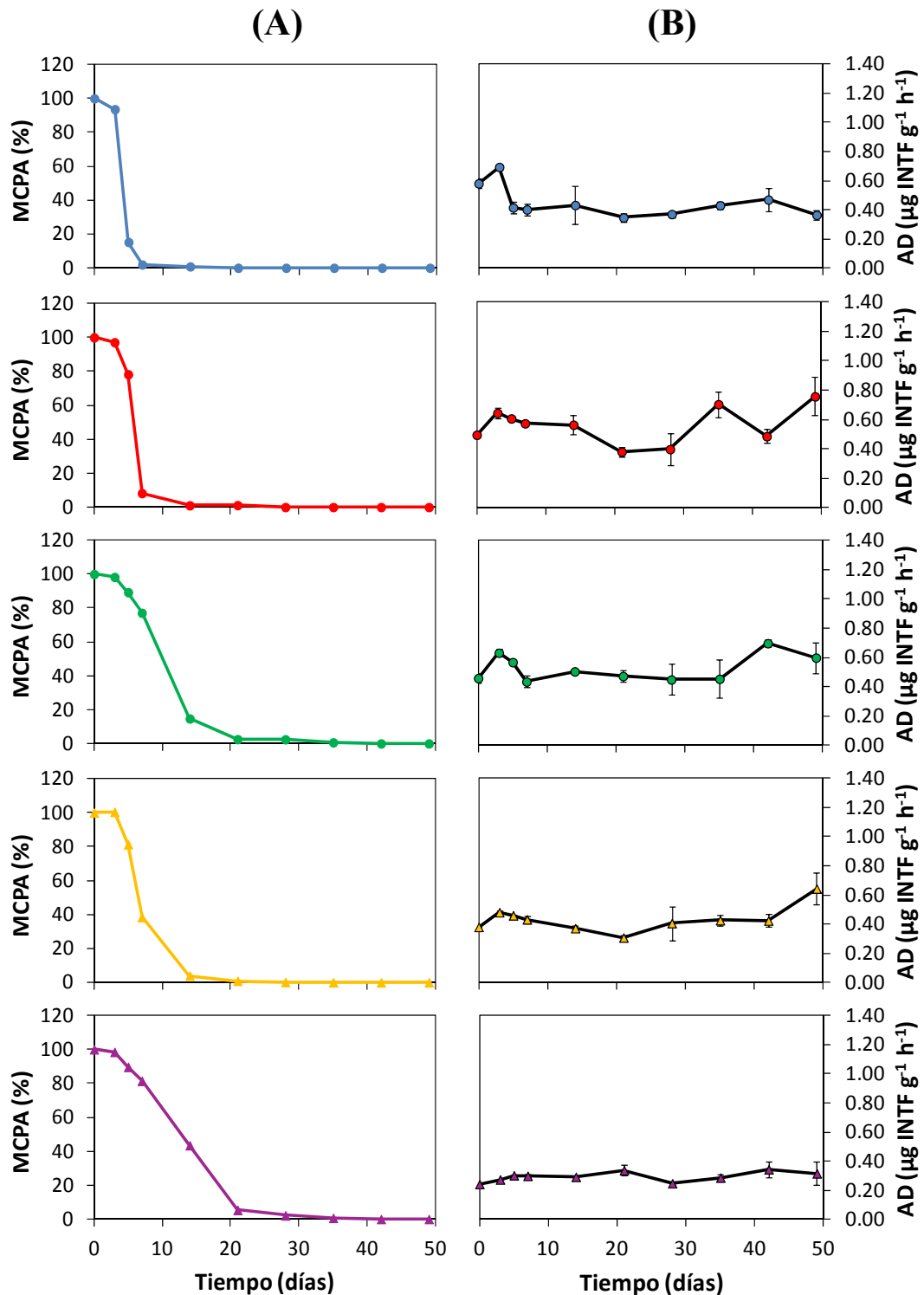


Figura 5.3.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida MCPA al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2011. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (●), SDA (●), SDI (●), CTA (▲) y CTI (▲).

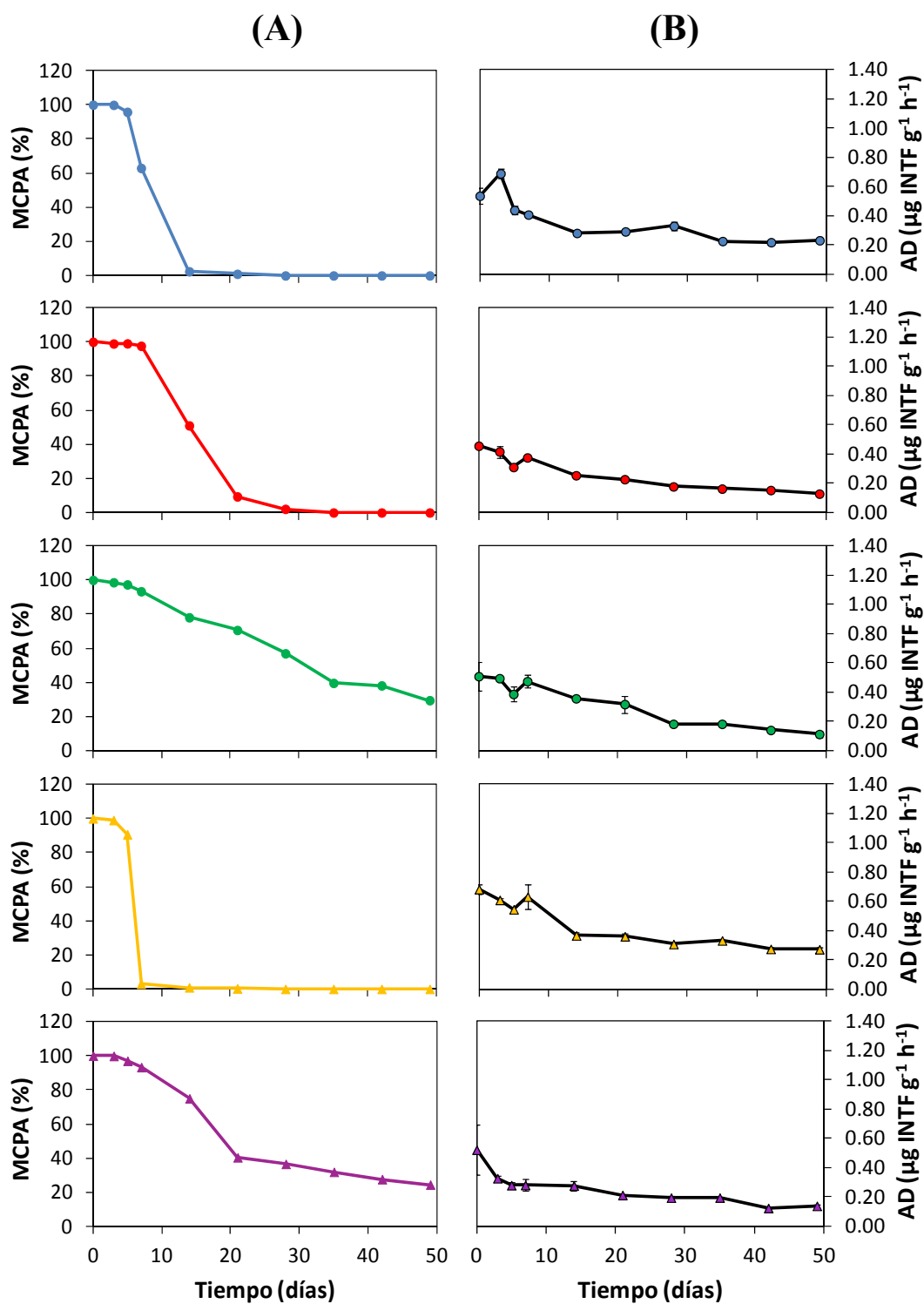


Figura 5.3.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida MCPA al régimen de humedad del 80% de la capacidad de campo en el año 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

Aunque la dinámica de disipación de MCPA en el año 2011 en condiciones aeróbicas (Figura 5.3.2.1-A) resultó ser muy similar entre los tratamientos seleccionados, con una elevada velocidad de desaparición del herbicida, como muestran las elevadas pendientes de las curvas de disipación, se observaron ciertas diferencias entre tratamientos. Así, mientras que en SD7A transcurridos 7 días desde el inicio del experimento la cantidad de MCPA presente fue mínima, en SDI y CTI el herbicida persistió durante 28 días, a partir de los cuales la cantidad del mismo fue prácticamente nula.

Transcurridos tres años desde el inicio de los experimentos (año 2013) se observó un ligero descenso de las pendientes de las curvas de disipación en los suelos SD7A y SDA, de modo que el herbicida no desapareció por completo hasta alcanzar 21 y 28 días, respectivamente (Figura 5.3.2.2-A). Este descenso en las pendientes de las curvas se acentuó en los suelos con riego por inundación (SDI y CTI) en los que después de 49 días desde el inicio del ensayo, aún quedó aproximadamente un 25-30% de la cantidad de MCPA inicial. Por el contrario, en el suelo CTA la disipación se produjo más rápidamente en el año 2013 que en 2011 debido, probablemente, al incremento de pH (Tabla 5.1.1.3) y a la influencia del mismo sobre las poblaciones de los microorganismos.

En la Tabla 5.3.2.1 se encuentran recogidos los valores de AD para todos los tratamientos, en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, para los dos años de estudio, antes y después de la aplicación del herbicida (2 horas después). Un incremento en la actividad microbiana del suelo es probable que incremente la tasa de degradación de pesticidas (Bending et al., 2006). En este sentido, de acuerdo con Crespín et al. (2001), MCPA puede ser utilizado por las bacterias del suelo como fuente de carbono y ser transformado en un primer paso en 4-cloro-2-metilfenol. De la observación de la Tabla 5.3.2.1 se desprende que, en el año 2011 en aerobiosis, transcurridas dos horas desde la adición de MCPA se produjo un descenso significativo en los valores de AD en todos los tratamientos, excepto en SD7A, sugiriendo que los microorganismos del suelo habrían sido inhibidos por este herbicida (Tejada et al., 2010) tras el primer año de aplicación del mismo. Este descenso varió desde 2.1 veces en SDI hasta 2.7 veces en CTI. La ausencia de un efecto tóxico en SD7A podría ser atribuido al efecto amortiguador de la materia orgánica en este tratamiento, en el que se registraron los valores más elevados de este constituyente (Tabla 5.1.1.3). En este sentido, Perucci et al. (2000) también observaron que los efectos adversos de la aplicación de herbicidas sobre los microorganismos del suelo fueron atenuados con la

aplicación de enmiendas orgánicas. En un estudio llevado a cabo por Tejada et al. (2010) se observó que al final del periodo de incubación (60 días) en todos los suelos, tras la aplicación de MCPA, la actividad deshidrogenasa decreció significativamente, reflejando el efecto adverso del herbicida sobre esta actividad enzimática. Sin embargo, estos autores revelaron que el descenso en AD fue menos acusado cuando al suelo original se le aplicaron bioestimulantes. Por otro lado, López-Piñeiro et al. (2013b) observaron que la utilización de enmiendas orgánicas incrementó los valores de AD debido a que los sustratos orgánicos añadidos pueden constituir una fuente de energía fácilmente disponible para los microorganismos. Es por ello que, en el suelo SD7A, el mayor contenido en materia orgánica (Tabla 5.1.1.3) pudo actuar como estimulante de la actividad de los microorganismos, evitando una bajada de AD (Tabla 5.3.2.1).

Tabla 5.3.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la Actividad Deshidrogenasa antes y después de la aplicación del herbicida MCPA.

Año	Tratamiento	AD (80) sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (80) con herbicida (2h después de su aplicación) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (1:1.25) sin herbicida ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	AD (1:1.25) con herbicida (2h después de su aplicación) ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
2011	SD7A	0.579aB	0.581dA	1.30bA	1.18dB*
	SDA	1.07bB	0.495cA*	1.27bB	0.706cA*
	SDI	0.945bB	0.459cA*	1.19bA	0.594bA*
	CTA	0.979bB	0.380bA*	1.14bB	0.337aA*
	CTI	0.642aB	0.242aA*	0.780aA	0.338aA*
2013	SD7A	0.456bA	0.537aA	1.35cA	0.705abA*
	SDA	0.442abA	0.456aA	0.722abA	0.592aA
	SDI	0.629dA	0.509aA	1.05bcA	0.890bA
	CTA	0.532cA	0.682aB*	0.583aA	0.588aB
	CTI	0.383aA	0.522aA	0.582aA	0.584aB

AD (80): Actividad deshidrogenasa en condiciones de aerobiosis (80% de la capacidad de campo).

AD (1:1.25): Actividad deshidrogenasa en condiciones de anaerobiosis (relación agua-suelo 1:1.25).

* Indica diferencias significativas entre antes y después de la aplicación del herbicida ($p < 0.05$).

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En el año 2013 la adición de MCPA provocó un ligero incremento en los valores de AD en los suelos SD7A, SDA, CTA y CTI, aunque sólo fue significativo en el tratamiento CTA (Tabla 5.3.2.1), sugiriendo una cierta adaptación de los microorganismos al herbicida, y un efecto estimulador sobre los mismos, después de su aplicación durante tres años consecutivos, al igual que sucedió con el herbicida Bentazona (Tabla 5.2.2.1). Sin embargo, en el suelo SDI se produjo un descenso en AD de 1.2 veces el valor inicial,

aunque sin diferencias significativas, hecho que podría estar en consonancia con el menor contenido en COS observado en este suelo (Tabla 5.1.1.3).

En el año 2011 se apreció que la actividad microbiana, reflejada por los valores de AD, aumentó ligeramente 3 días después desde el inicio del experimento (Figura 5.3.2.1-B), lo que podría indicar que los microorganismos del suelo comienzan a utilizar el herbicida como fuente de carbono, tras superar el efecto tóxico provocado tras la inmediata aplicación del mismo (Tabla 5.3.2.1). Esta mayor AD en los primeros días es coherente con la mayor disipación del herbicida observada en este tiempo (Figura 5.3.2.1-A). Posteriormente, AD disminuyó, y se mantuvo baja durante 21-28 días debido, probablemente, a la escasa cantidad de herbicida disponible para su utilización. Transcurridos aproximadamente 28 días desde el inicio del experimento, se observó un ligero aumento de esta actividad, que podría deberse a que los microorganismos empezarían a utilizar fuentes de carbono distintas al herbicida, como la procedente de la materia orgánica. No obstante, destacar que los valores de AD no fueron tan elevados como cabría esperar, teniendo en cuenta la elevada velocidad con la que el herbicida MCPA desapareció.

En el año 2013 se observó un incremento de AD al inicio del experimento únicamente en SD7A (Figura 5.3.2.2-B), coincidiendo con el tratamiento en el que el suelo presentó el mayor contenido en materia orgánica (Tabla 5.1.1.3) y, en consecuencia, pudo haber provocado una mayor estimulación de los microorganismos edáficos. Por el contrario, excepto para CTA, en el resto de tratamientos se observó un descenso progresivo en los valores de AD desde el inicio de la experiencia, acentuándose a los 5 días. Este descenso pudo estar relacionado con el paulatino agotamiento de las fuentes de energía y nutrientes en el suelo. En CTA se observaron mayores valores de AD que para el resto de tratamientos durante todo el experimento, hecho que puede obedecer al mayor valor de pH de este suelo y su efecto positivo sobre los microorganismos (Tabla 5.1.1.3).

En la Tabla 5.3.2.2 se recogen los valores de vida media ($t_{1/2}$) para este herbicida en condiciones aeróbicas y anaeróbicas diferenciando, en este último caso, la vida media obtenida en suelo y en el sobrenadante acuoso para todos los tratamientos, y en los dos años estudiados. También se muestran los correspondientes coeficientes de ajuste (R^2) a la cinética de primer orden que, en condiciones aeróbicas, fue superior o igual a 0.808 en

todos los tratamientos. Destacar, en primer lugar, que los valores de $t_{1/2}$ en condiciones aeróbicas fueron significativamente ($p < 0.05$) menores en 2011 que en 2013, a pesar del efecto estimulador que la aplicación de MCPA ocasionó sobre las poblaciones microbianas en este último año. Estos resultados podrían estar conectados con el descenso en COS observado en todos los tratamientos en 2013 con respecto a 2011 (Tabla 5.1.1.3), como se desprende de la significativa ($p < 0.01$) y negativa correlación ($r = -0.591$) encontrada entre los valores de $t_{1/2}$ y COS.

Tabla 5.3.2.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de disipación del herbicida MCPA.

Año	Tratamiento	$t_{1/2}$ (80) (Días)	R^2	$t_{1/2}$ snd (Días)	$t_{1/2}$ suelo (Días)	$t_{1/2}$ (1:1.25) (Días)	R^2
2011	SD7A	1.78aA	0.834	0.698aA	3.14aA	1.99aA	0.792
	SDA	2.64bA	0.844	2.24bA	2.67aA	2.03aA	0.848
	SDI	4.39cA	0.942	0.624aA	4.58aA	2.97bA	0.769
	CTA	2.85bA	0.949	0.693aA	2.59aA	1.86aA	0.842
	CTI	4.44cA	0.952	2.07bA	3.27aA	2.62abA	0.885
2013	SD7A	2.63aB	0.908	1.39abB	2.60bA	2.08bcA	0.838
	SDA	4.87bB	0.907	1.93bcA	2.42abA	1.85abA	0.871
	SDI	26.8dB	0.953	1.48abB	2.83bcA	2.28cdA	0.777
	CTA	2.13aA	0.808	0.974aB	2.00aA	1.54aA	0.799
	CTI	21.1cB	0.924	2.21cA	3.11cA	2.49dA	0.911

$t_{1/2}$ (80): tiempo de vida media en condiciones de aerobiosis (80% de la capacidad de campo).

$t_{1/2}$ (1:1.25): tiempo de vida media en condiciones de anaerobiosis (relación suelo-agua 1:1.25).

$t_{1/2}$ snd: tiempo de vida media en el agua sobrenadante en el experimento en condiciones anaerobias.

$t_{1/2}$ suelo: tiempo de vida media en el suelo en el experimento en condiciones anaerobias.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En los dos años de estudio los valores de $t_{1/2}$ en condiciones de aerobiosis oscilaron entre 1.78 y 26.8 días (Tabla 5.3.2.2). Valores similares a estos fueron obtenidos por Hiller et al. (2010 y 2012) quienes observaron que $t_{1/2}$ varió entre 2.2 y 11.7 días en diferentes suelos agrícolas de Eslovaquia. También, López-Piñeiro et al. (2013b) obtuvieron valores de $t_{1/2}$ que variaron entre 1.99 y 35 días en suelos de ambiente mediterráneo originales y enmendados con residuos de almazaras. La rápida disipación de este herbicida ha sido también descrita por Thorstensen y Lode (2001) en estudios donde después de 84 días de incubación solamente fueron contabilizadas cantidades de MCPA inferiores al 0.1% con respecto a la adicionada inicialmente. Jacobsen et al. (2008) encontraron valores de mineralización del herbicida MCPA, en todos los perfiles de los suelos de su estudio, muy superiores a los de otros herbicidas analizados (Metribuzina, metiltriazinamina y glifosato).

En condiciones aeróbicas, en el año 2011, el tratamiento SD7A presentó el menor valor de vida media, y en el año 2013 presentó el segundo valor más bajo. Este hecho puede ser atribuible a la mayor activación de la flora microbiana motivada por el mayor contenido en carbono orgánico total y/o soluble (Tabla 5.1.1.3). En este sentido, el orden observado en la disipación de MCPA (Tabla 5.3.2.2) coincidió con el seguido por el contenido de COS (Tabla 5.1.1.3). Una menor degradación de MCPA debido a un menor contenido en materia orgánica del suelo y a valores de pH más bajos fue también observada por López-Piñeiro et al. (2013b). Resultados similares fueron descritos por Hiller et al. (2010) quienes revelaron que la degradación de este herbicida fue menor en suelos con valores de pH bajos y escasos contenidos en COT, condiciones menos favorables para la actividad microbiana y, por tanto, para su degradación (Kah et al., 2007).

La mayor persistencia en 2011 se obtuvo en los tratamientos con riego por inundación (SDI y CTI) (Tabla 5.3.2.2) con valores de $t_{1/2}$ que, de media, fueron 1.8 veces inferiores a los de con riego por aspersión. Estos resultados podrían ser atribuibles a la falta de adaptación de los microorganismos a condiciones aeróbicas, después de estar sometidos durante un largo periodo de tiempo (>10 años) a condiciones anaeróbicas.

En 2013 la tendencia mostrada por los valores de $t_{1/2}$ en cada tratamiento fue similar a la de 2011 aunque con cifras que, en general, indican una mayor persistencia del herbicida con el transcurso del tiempo, especialmente en los sistemas con inundación. De la observación de la Tabla 5.3.2.2 se desprende que en este año los valores de vida media más bajos se obtuvieron, nuevamente, en los tratamientos con aspersión. Destaca, sin embargo, la elevada persistencia mostrada por MCPA en los tratamientos con inundación (SDI y CTI), con valores de $t_{1/2}$ 5.4 veces superiores a los observados en los de riego por aspersión, confirmando la falta de adaptación de los microorganismos anaeróbicos a las condiciones aeróbicas en las que se llevó a cabo el experimento. En estas condiciones, las principales bacterias que habrían participado en la degradación del MCPA habrían sido *Sphingobium herbidovorans*, *Delftia acidovorans*, *Cupriavidus basilensis*, *Cupriavidus pinatubonensis* y *Sphingomonas* sp. (Qiu et al., 2014).

A pesar de la significativa correlación mostrada con anterioridad entre el contenido en COS y los valores de vida media, el orden seguido en los valores de $t_{1/2}$ para este año

2013 (Tabla 5.3.2.2): CTA=SD7A<SDA<CTI<SDI, no coincidió, en su totalidad, con el seguido por los valores de COS: SD7A>SDA>CTA>CTI>SDI, indicando que otros parámetros edáficos pueden también haber influenciado en la disipación de este herbicida. En este sentido, la correlación existente entre $t_{1/2}$ y el pH edáfico ($r = -0.441$, $p < 0.05$) confirma la importancia de esta propiedad en los procesos de disipación del herbicida explicando, así, el mayor valor de vida media obtenido en SDA (pH=5.22) con respecto al de CTA (pH=6.25). De manera similar, López-Piñeiro et al. (2013b) también encontraron una correlación negativa ($r = -0.738$, $p < 0.01$) entre la vida media del MCPA y el pH de diferentes suelos característicos de ambiente mediterráneo.

De la observación de las Figuras 5.3.2.3-A y 5.3.2.4-A se desprende que una gran parte del herbicida se encontró en el sobrenadante acuoso representando, aproximadamente, un 30-40% la cantidad del mismo retenido al suelo, hecho que puede ser atribuido a la elevada solubilidad del herbicida (825 mg L^{-1}), así como a su baja capacidad de adsorción (0.424 a 0.846 L kg^{-1}) mostrando, además, una mayor de disipación en el sobrenadante que en el suelo (Tabla 5.3.2.2). En este caso, la degradación fue muy rápida, impidiendo que apenas hubiera intercambios de herbicida del sobrenadante con el suelo y viceversa. Aunque la persistencia del herbicida fuera baja, la escasa adsorción del mismo por el suelo puede presentar un elevado riesgo medioambiental, debido a la facilidad con que el compuesto podría ser arrastrado hacia aguas superficiales y/o subterráneas. Por otro lado, destacar que, a diferencia de lo ocurrido en el experimento en aerobiosis (Figura 5.3.2.1-A y 5.3.2.2-A), en ausencia de oxígeno las diferencias entre las curvas de disipación de los suelos manejados con inundación (SDI y CTI) y las de aspersión (SD7A, SDA y CTA) se redujeron debido, probablemente, a que con el transcurso de los años se ha podido producir una selección de microorganismos, de manera que, en los suelos regados por inundación existiría una mayor cantidad de anaerobios, que actuarían mejor cuando el experimento se realizara en estas condiciones.

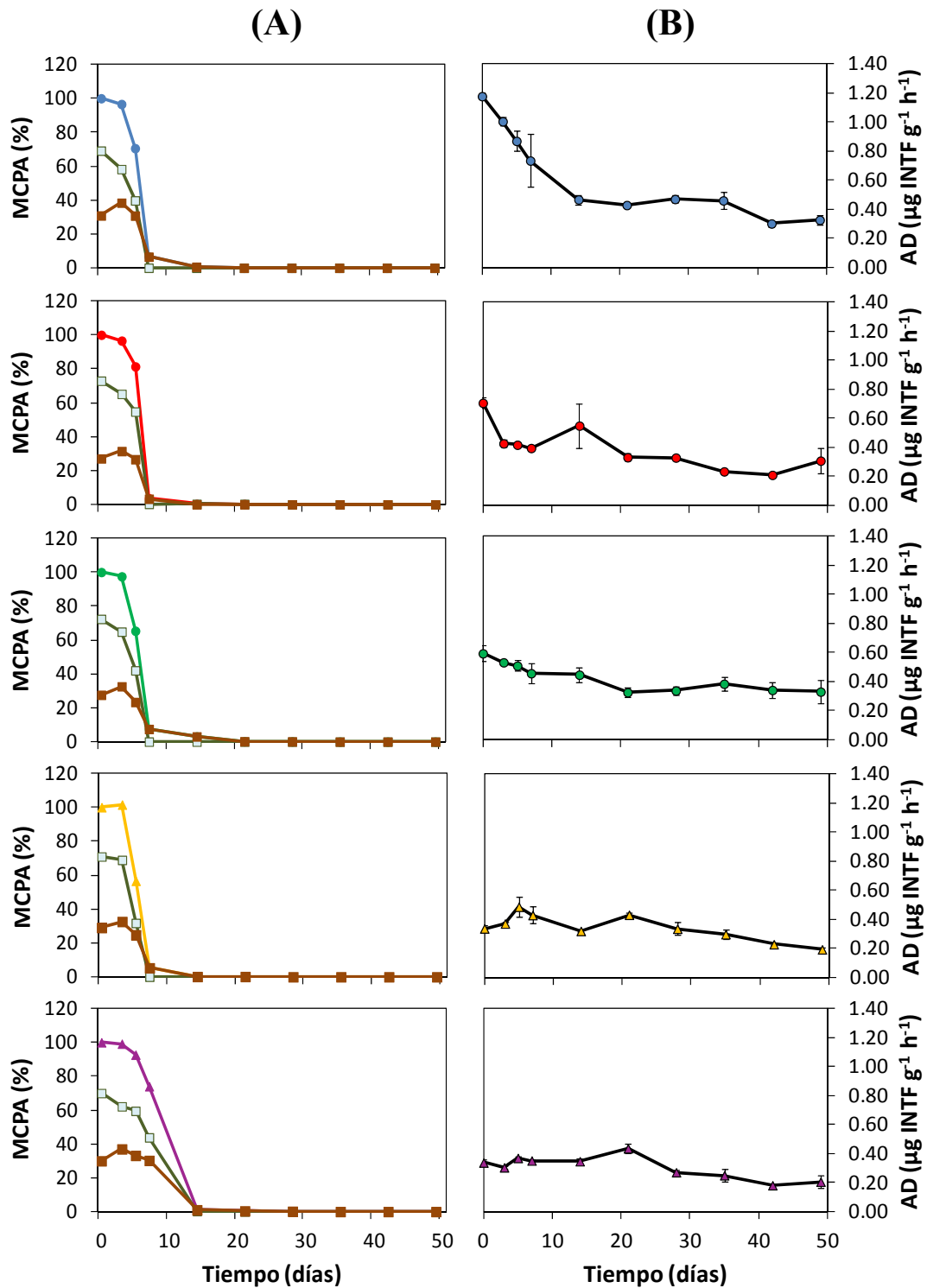


Figura 5.3.2.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida MCPA al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2011. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—), en sobrenadante acuoso (—□—) y suelo (—■—).

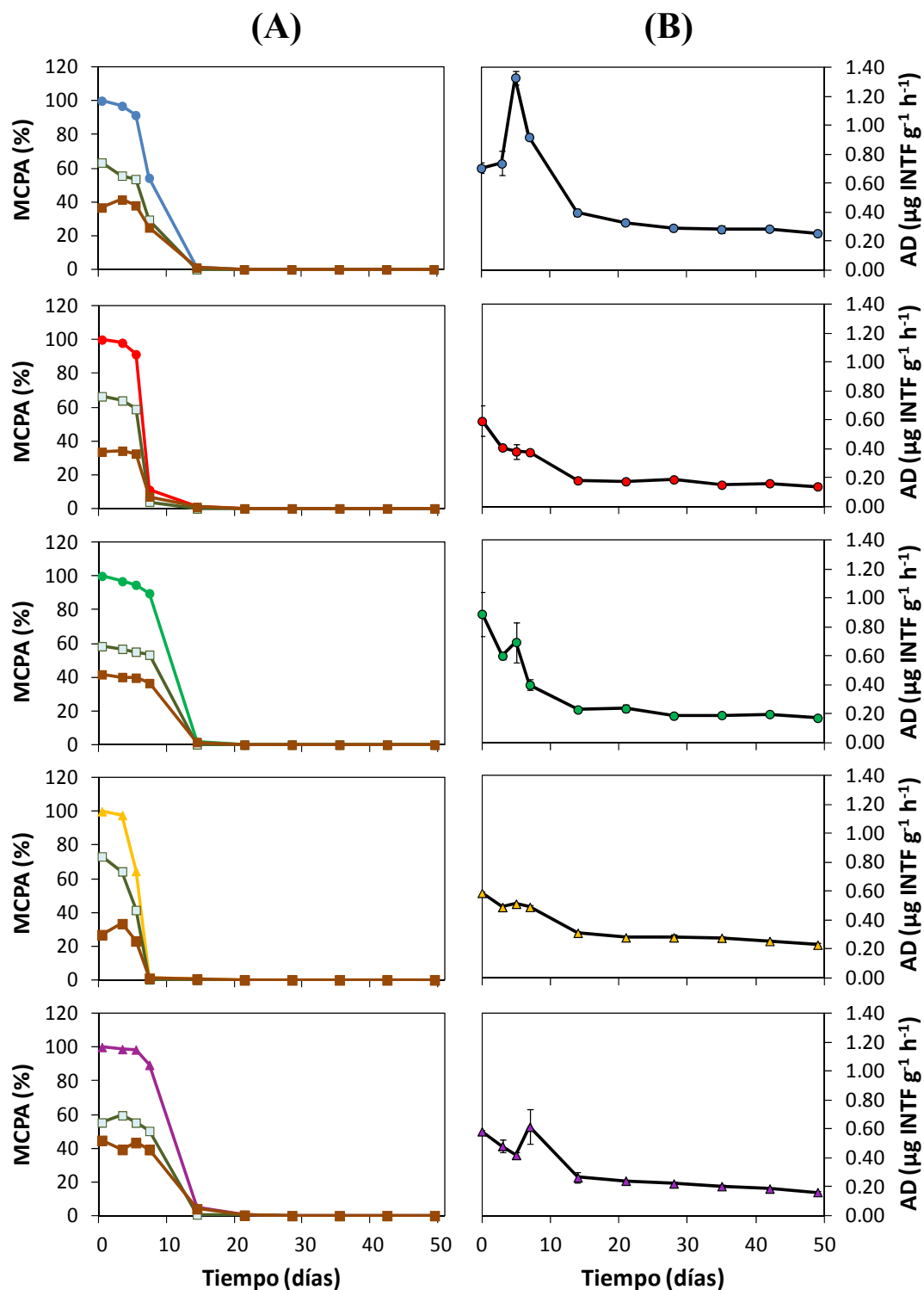


Figura 5.3.2.4. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la dinámica de disipación (A) y actividad deshidrogenasa (B) del herbicida MCPA al régimen de humedad de 1:1.25 (suelo:agua, p:v) en el año 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—), en sobrenadante acuoso (—■—) y suelo (—■—).

La dinámica de la disipación de MCPA en anaerobiosis resultó ser muy similar en ambos años y en todos los tratamientos (Figura 5.3.2.3-A y 5.3.2.4-A), en los que transcurridos 21 días desde el inicio del ensayo, prácticamente todo el herbicida desapareció. La Figura 5.3.2.4-A refleja en 2013 un mayor descenso de la vida media del herbicida (mayor pendiente de la recta de disipación) en los tratamientos manejados con inundación (SDI y CTI) cuando se someten a condiciones anaeróbicas (1:1.25), que cuando lo hacen en condiciones aeróbicas (menor pendiente de la recta de disipación) (Figura 5.3.2.2-A). Así, mientras que en condiciones anaeróbicas las cantidades del herbicida recuperadas a los 21 días fueron nulas, en condiciones aeróbicas transcurridos 49 días de experimento aún se detectaron un 25-30% de la cantidad inicial del herbicida en el suelo.

De la observación de la Tabla 5.3.2.1 se desprende que, independientemente del año considerado, los valores de AD fueron, en general, superiores en condiciones de anaerobiosis que en aerobiosis debido a que, como ya se ha comentado en el caso de Bentazona, los microorganismos en ausencia de oxígeno pueden producir mayor actividad deshidrogenasa (Brzezinska et al., 2001). En condiciones de anaerobiosis (Tabla 5.3.2.1), en el año 2011, se observó un descenso de AD tras la aplicación del herbicida, debido al efecto tóxico del mismo sobre los microorganismos del suelo, como ha sido también observado por otros autores como Alvear et al. (2006). Este descenso osciló entre 1.8 y 3.4 veces en SDA y CTA, respectivamente. En el año 2013, se produjo también un descenso en AD en los tratamientos SD7A, SDA y SDI, aunque sólo fue significativo para el primero de ellos, disminuyendo desde 1.2 (SDA) a 1.9 (SD7A) veces el valor inicial sin herbicida. En cambio, en los suelos CTA y CTI no existieron diferencias significativas entre los valores de AD antes y después de la aplicación del herbicida. Tejada et al. (2010) concluyeron que el herbicida MCPA causó un efecto negativo en la actividad enzimática del suelo. Sin embargo, este herbicida no causó cambios en la comunidad bacteriana del mismo. Algunos autores sugieren que el impacto de los herbicidas en la comunidad microbiana edáfica puede variar dependiendo del tipo de compuesto, rango de aplicación, tipo de suelo, condiciones de incubación, etc. (Chowdhury et al., 2008). Weaver et al. (2007) observaron un ligero incremento en el número de bacterias después de la aplicación de 2,4 D, posiblemente debido a que este herbicida pueda ser usado como fuente de energía por bacterias oportunistas. Por otro lado, Yousaf et al. (2013) en un experimento donde analizaron el efecto de cinco pesticidas sobre la actividad microbiana en dos suelos

diferentes, observaron que mientras que MCPA no causó efecto tóxico en los microorganismos edáficos, el resto de los compuestos estudiados tuvieron un efecto inhibitorio sobre la actividad microbiana. La diferencia de lo acontecido en el año 2013 en condiciones anaeróbicas con respecto al efecto estimulador del herbicida en condiciones aeróbicas (Tabla 5.3.2.1), podría haberse debido al efecto negativo del herbicida sobre algunos grupos de microorganismos (Allievi et al., 1996), como bacterias anaerobias fijadoras de nitrógeno que serían más abundantes en condiciones anaeróbicas.

En 2011 en condiciones anaeróbicas (Figura 5.3.2.3-B) SD7A mostró el mayor valor de AD, con cifras muy elevadas en los primeros días, donde se produjo la desaparición total del herbicida (Figura 5.3.2.3-A) reduciéndose, posteriormente, debido, probablemente, al agotamiento de las fuentes de energía y nutrientes. Esta mayor AD es consistente con el mayor contenido en COT y/o COS de este suelo. En el suelo SDA se observó que el efecto tóxico tras la aplicación del herbicida se mantuvo hasta transcurridos 7 días, momento a partir del cual se produjo un ligero incremento, para posteriormente bajar y mantenerse estable hasta el final de la experiencia. Una tendencia similar a la observada en SD7A pudo observarse en SDI, con valores de AD que comenzaron elevados y se redujeron con el tiempo. En los suelos CTA y CTI el efecto tóxico del herbicida se mantuvo hasta transcurridos 3 días, donde posteriormente se observó un ligero incremento.

En el año 2013, un mayor valor de AD también se observó en el suelo SD7A (Figura 5.3.2.4-B) en el que tras el efecto tóxico de la aplicación del herbicida, a los 5 días, se observó un pico de mayor actividad, que podría atribuirse a que los microorganismos estuvieran comenzando a consumir el herbicida, tras un periodo de adaptación debido a la toxicidad del mismo. Como se ha comentado para el año 2011, esta mayor actividad de este suelo con respecto al resto, podría obedecer al mayor contenido en COT y/o COS del mismo (Tabla 5.1.1.3). Un aumento de AD se observó también en los suelos SDI y CTI a los 5 y 7 días, respectivamente, probablemente debido a las mismas causas comentadas anteriormente y relacionadas con el empleo del herbicida como fuente de carbono tras un periodo de adaptación debido a la toxicidad del mismo. Posteriormente, los valores de AD descendieron en todos los tratamientos y se mantuvieron estables hasta el final de la experiencia, coincidiendo con un agotamiento natural de los nutrientes.

En la Tabla 5.3.2.2 se encuentran también recogidos los valores de vida media en condiciones de anaerobiosis junto con sus coeficientes de ajuste (R^2) a la cinética de primer orden que, aunque en estas condiciones de humedad fueron inferiores a los obtenidos en aerobiosis, fueron aceptables con valores superiores o igual a 0.769. Los valores de vida media en condiciones de anaerobiosis para ambos años estuvieron comprendidos entre 1.54 y 2.97 días. Para ambos años, los menores valores de $t_{1/2}$ se encontraron en los suelos con riego por aspersión (SD7A, SDA y CTA), con diferencias significativas respecto a los suelos inundados (SDI y CTI). Aunque hay que destacar que estas diferencias se redujeron con respecto a las obtenidas en condiciones aeróbicas. Como se ha comentado anteriormente, este hecho podría ser atribuido a la mayor cantidad de microorganismos anaerobios en los suelos inundados, que habrían potenciado la degradación del herbicida cuando fueron sometidos a inundación. El menor valor de $t_{1/2}$ observado en el suelo CTA en el año 2013, es atribuido al mayor valor de pH, que habría favorecido la actividad de los microorganismos, como se desprende de la negativa correlación ($r = -0.405$, $p < 0.05$) obtenida entre este parámetro y el pH edáfico en estas condiciones.

Con respecto a SDA, el mayor valor de $t_{1/2}$ observado en SD7A en 2013 es coherente con su mayor capacidad de adsorción (Tabla 5.3.1.1), derivado de su mayor contenido en COT (Tabla 5.1.1.3), lo que habría reducido la disponibilidad del herbicida para ser degradado. Este efecto contradictorio de la materia orgánica sobre la vida media del herbicida MCPA ha sido también observado por otros autores. Así, Tartaková et al. (2013) observaron que la aplicación de biochar a un suelo incrementó la vida media MCPA de 5.2 a 21.5 días, debido a una mayor adsorción del herbicida provocada por la adición de biochar, que redujo la cantidad del mismo en la solución del suelo, donde se encuentra más disponible para la degradación por parte de los microorganismos. Un retardo en la degradación de MCPA, tras la adición de dos tipos diferentes de biochar, fue también observado por Muter et al. (2014). López-Piñeiro et al. (2013b) también revelaron efectos contradictorios de las enmiendas orgánicas sobre la persistencia de este herbicida, en función del estado de compostaje de las mismas. Así, mientras que la aplicación de alperujo fresco incrementó, significativamente, los valores de $t_{1/2}$, indistintamente del suelo seleccionado, la aplicación de alperujo compostado o envejecido de forma natural en campo ocasionó descensos significativos en dichos valores.

Al comparar los resultados obtenidos en la disipación de los herbicidas del presente trabajo se pone de manifiesto que Bentazona mostró una vida media muy superior a la de MCPA, en todos los tratamientos y en los dos años de estudio. Además, mientras que en Bentazona los valores de $t_{1/2}$ en aerobiosis fueron muy inferiores a los obtenidos en anaerobiosis, en el caso de MCPA no se obtuvieron diferencias tan elevadas. Por otro lado, mientras que para MCPA SD7A presentó menores valores de $t_{1/2}$ que el suelo CTI en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, para Bentazona este tratamiento obtuvo el valor de $t_{1/2}$ más bajo en aerobiosis, pero el más elevado en anaerobiosis, poniendo de relieve la complejidad de los procesos de degradación y transformación de los herbicidas en el sistema edáfico, en el que diversos factores bióticos y abióticos afectan a sus dinámicas.

Resulta interesante destacar que, para ambos herbicidas y en los dos años del estudio, en el experimento realizado en condiciones anaeróbicas (relación suelo agua: 1:1.25), en todos los tratamientos se observó que la cantidad de herbicida extraída del sobrenadante acuoso fue muy superior a la extraída del suelo. Estos resultados ponen de manifiesto el elevado riesgo medioambiental que supone la aplicación de estos herbicidas en los arrozales con manejo tradicional (inundado), en los que una gran parte de los mismos se encontrarían en el agua y, en consecuencia, podrían contaminar fácilmente tanto aguas superficiales (en el momento del vaciado de las parcelas), como subterráneas. No obstante, señalar también que en estas condiciones, en general, la disipación de ambos herbicidas fue más rápida que la observada en los herbicidas retenidos en el suelo. En cualquier caso se observó que, en el estudio aeróbico, el suelo manejado con siembra directa y riego por aspersión a medio-largo plazo (SD7A) presentó una vida media inferior al tratamiento con laboreo convencional inundado, para ambos herbicidas de modo que, desde un punto de vista medioambiental, la conversión de un suelo de arroz inundado a siembra directa con riego por aspersión resulta muy interesante, dado que se puede reducir la persistencia de los herbicidas estando, por tanto, menos tiempo disponibles para potencialmente contaminar suelos y aguas.

Por lo que respecta a la actividad deshidrogenasa, en presencia tanto de Bentazona como de MCPA se observaron valores de AD en anaerobiosis mayores que en aerobiosis. Los resultados obtenidos en aerobiosis indicaron que el empleo continuado de ambos herbicidas provocó cierta adaptación de los microorganismos a dichos compuestos provocando, con el transcurso de los años, un efecto estimulador sobre los mismos. Por el

contrario, en anaerobiosis el efecto tóxico de ambos herbicidas continuó durante los tres años del experimento.

5.3.3. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS ALTERADAS

En la Figura 5.3.3.1 se encuentran representadas las curvas de elución relativa y acumulada del herbicida MCPA en columnas de suelo empaquetadas a mano, para todos los tratamientos y dos años de estudio. Igualmente, en la Tabla 5.3.3.1 están recogidos los principales parámetros del estudio de lixiviación en columnas alteradas para este herbicida, como son: volumen de poro para el inicio de la lixiviación, máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día, porcentaje de herbicida total lixiviado, cantidad de herbicida extraído del interior de la columna tras la finalización del experimento de lixiviación y la cantidad de herbicida adsorbido irreversiblemente y/o mineralizado. De la observación de las curvas de elución relativa (Figura 5.3.3.1-A) se desprende que, en general, adquirieron forma de campana, con escasa o nula lixiviación de MCPA en la primera fase del proceso, debido a que la cantidad de agua adicionada hasta ese momento no fue suficiente para provocar la lixiviación del herbicida. A medida que fue transcurriendo el experimento se observó un incremento importante en la cantidad de MCPA lixiviado, terminando con un descenso en la cantidad del mismo en la fase final, una vez que todas las moléculas disponibles para la lixiviación fueron arrastradas.

Además, las curvas de elución acumulada (Figura 5.3.3.1-B) y la Tabla 5.3.3.1 revelaron que el herbicida MCPA presentó una elevada movilidad en el suelo, con valores de herbicida total lixiviado que, en algunos casos, fueron superiores al 80% de la cantidad inicial aplicada. Este resultado es coherente con la elevada solubilidad de este herbicida (825 mg L^{-1}) y la baja capacidad de adsorción mostrada por estos suelos (0.424 a 0.846 L kg^{-1}) (Tabla 5.3.1.1). En lo que respecta al volumen de poro para el inicio de la lixiviación (Tabla 5.3.3.1), parámetro que hace referencia a la cantidad de agua que es necesaria aplicar a la columna para que esta comience a lixiviar herbicida, los valores oscilaron entre 0.342 y 1.44 , para los dos años, cifras frecuentemente obtenidas en compuestos de alta movilidad (López-Piñeiro et al., 2014).

Por otra parte, al finalizar el experimento de lixiviación, la cantidad de MCPA retenida en todas las columnas fue muy pequeña o nula (Tabla 5.3.3.1), confirmando la escasa vida media de este herbicida (Tabla 5.3.2.2). Resultados similares fueron observados por Cabrera et al. (2011), quienes obtuvieron valores de lixiviación total del herbicida, también en columnas alteradas, de hasta un 94%, y no detectando herbicida en el

interior de la columna una vez finalizado su estudio. Valores elevados de lixiviación para este herbicida fueron también registrados en diferentes tipos de suelos por otros autores como por Haberhauer et al. (2002) (>70%) y López-Piñeiro et al. (2013b) (56.8-79.4%).

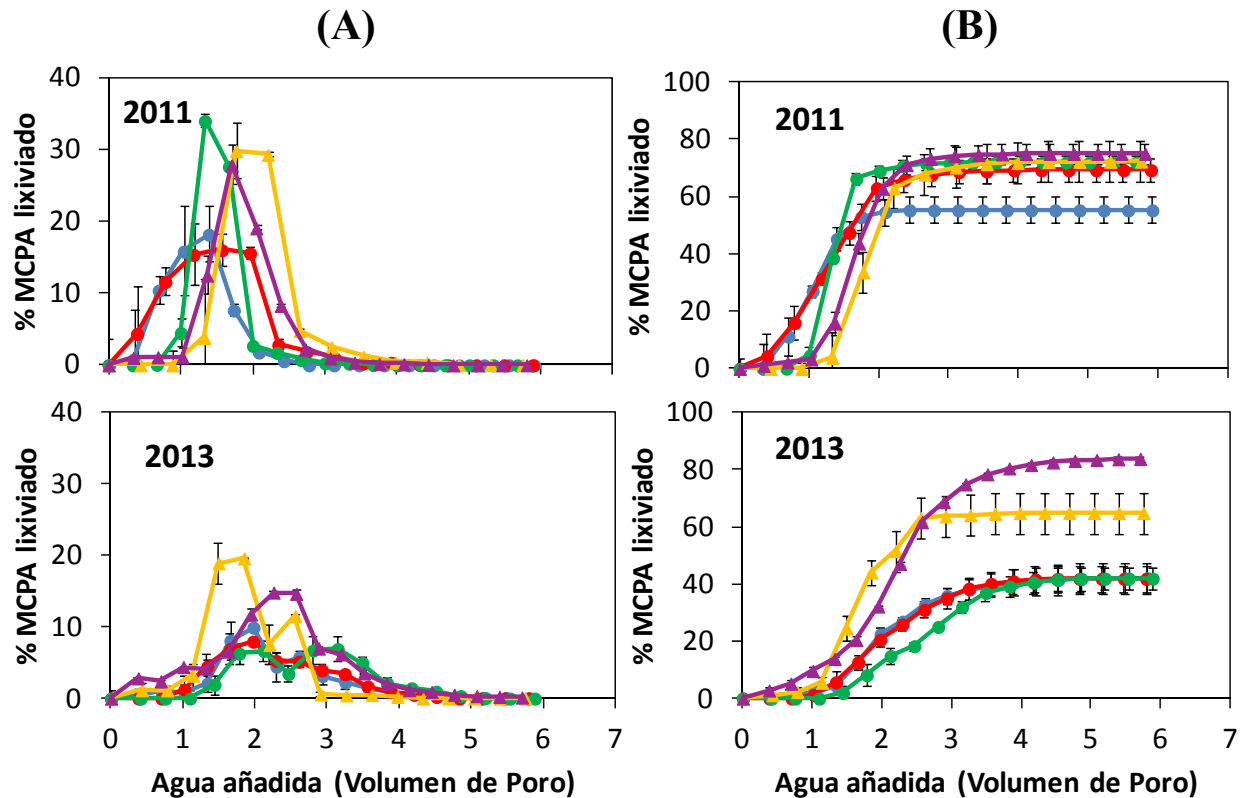


Figura 5.3.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa (A) y acumulada (B) del herbicida MCPA en columnas alteradas. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

De la Figura 5.3.3.1-B se desprende que la mayor parte de MCPA fue lixiviada en los 5 primeros días (año 2011), confirmando así su elevada movilidad, y finalizando el experimento transcurridos 18 días desde su inicio. Estos resultados revelaron la necesidad urgente de realizar estudios dirigidos a evitar la lixiviación de este herbicida, como los llevados a cabo por Garrido et al. (2014) en los que se proponen formulaciones para una liberación controlada de MCPA, y que podrían ser considerados en futuros estudios en los diferentes sistemas de manejo contemplados en el cultivo del arroz.

Tabla 5.3.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas alteradas del herbicida MCPA.

Año	Tratamiento	V.P. Inicial	Máxima cant.(mg)	Total lixiviado (%)	Extraído anillos (%)	Ad. irrev.+ miner. (%)
2011	SD7A	0.348aA	0.107abB	55.3aB	0.000aA	44.7
	SDA	0.393aA	0.094aA	69.3abB	0.000aA	30.7
	SDI	0.668aA	0.200bB	71.9bB	0.000aA	28.1
	CTA	1.33bB	0.176abB	72.3bA	0.000aA	27.7
	CTI	0.342aA	0.164abB	74.9bA	0.000aA	25.1
2013	SD7A	0.382aB	0.058abA	42.1aA	0.856abB	57.1
	SDA	1.02bB	0.047abA	41.8aA	0.746aB	57.5
	SDI	1.44cB	0.041aA	41.9aA	2.92bB	55.2
	CTA	0.426aA	0.115cA	64.8bA	0.672aA	34.5
	CTI	0.376aA	0.087bcA	83.8cB	1.85abB	14.4

V.P. Inicial: Volumen de Poro Inicial; Máxima cant. : Máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día; Ad. Irrev+miner.: Herbicida adsorbido irreversiblemente más herbicida mineralizado.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

De manera similar a lo observado en Bentazona, desde el inicio del experimento (2011) se apreció una influencia significativa del sistema de manejo sobre la lixiviación acumulada de MCPA (Figura 5.3.3.1 y Tabla 5.3.3.1). Contrariamente a lo que cabría esperar atendiendo a los valores de K_d , en ambos años CTI, tratamiento con mayor valor de K_d (Tabla 5.3.1.1), presentó los valores más elevados de lixiviación del herbicida, con diferencias significativas en 2013 con el resto de los tratamientos (porcentaje de herbicida lixiviado en CTI 2 veces superior a los obtenidos en SD7A, SDA y SDI, y 1.3 veces superior al de CTA), pero solamente con SD7A en 2011 (porcentaje de herbicida lixiviado en CTI 1.4 veces superior al de SD7A). Estos resultados confirman el elevado riesgo de contaminación de aguas subterráneas por MCPA, especialmente en el sistema tradicional con laboreo e inundación. El análisis de correlación efectuado puso de manifiesto que la cantidad de MCPA lixiviado correlacionó negativamente con AH ($r = -0.608$, $p < 0.001$) e IH ($r = -0.477$, $p < 0.01$), indicando que la lixiviación de este herbicida dependió, en mayor medida, de la calidad de la materia orgánica y de su efecto sobre los procesos de adsorción-desorción de los mismos (López-Piñeiro et al., 2013b). En este sentido, el análisis de correlación efectuado entre la cantidad de MCPA lixiviada y los principales parámetros del estudio de adsorción-desorción, indicó que la cantidad de MCPA lixiviada correlacionó positivamente con %D ($r = 0.642$, $p < 0.001$), y negativamente con K_{fdes}

($r = -0.547$, $p < 0.01$), corroborando la influencia de los procesos de adsorción-desorción en la lixiviación de MCPA, como ha sido previamente descrito por diversos autores (Hiller et al., 2010; Cabrera et al., 2011; López-Piñeiro et al., 2013b; Pasko et al., 2014).

Un análisis más detallado de los resultados obtenidos en 2013 (Tabla 5.3.3.1) indica que los tratamientos con siembra directa (SD7A, SDA y SDI), con un porcentaje medio de lixiviación de MCPA de 41.9%, lixiviaron 1.8 veces menos herbicida que los de laboreo convencional (CTA y CTI), en los que el porcentaje medio de lixiviación fue superior al 74%. Destacar, también, que la implantación de siembra directa en los sistemas con aspersión (SDA) redujo 1.6 veces la cantidad de MCPA lixiviado con respecto al laboreo tradicional (CTA). Estos resultados están en consonancia con la mayor cantidad de AH (Tabla 5.1.1.3) observada en SDA (1.14 g kg^{-1}) con respecto a CTA (0.908 g kg^{-1}). Igualmente, la implantación de siembra directa en los sistemas con inundación (SDI) redujo 2 veces la cantidad de MCPA lixiviado con respecto al laboreo tradicional (CTI), coincidiendo también con el aumento detectado en AH, superior en SDI (1.10 g kg^{-1}) que en CTI (0.984 g kg^{-1}) (Tabla 5.1.1.3). La mayor cantidad de herbicida lixiviado en un día se produjo en el tratamiento CTA, con diferencias significativas con el resto, en consonancia con su menor valor de AH (Tabla 5.1.1.3).

Teniendo en cuenta la baja vida media presentada por MCPA (Tabla 5.3.2.2) y baja capacidad de adsorción (Tabla 5.3.1.1) se puede asumir que todo el herbicida que no fue lixiviado habría sido degradado por los microorganismos edáficos. En este sentido, la cantidad de herbicida que habría sido mineralizada fue elevada en ambos años, aunque con valores máximos superiores al 57% en 2013 en SD7A, SDA y SDI, coincidiendo con los tratamientos que ofrecieron una menor lixiviación (Tabla 5.3.3.1).

En la Figura 5.3.3.2 se representan los porcentajes de MCPA extraído en las diferentes profundidades de las columnas alteradas, para todos los tratamientos y tercer año de estudio, año en el que solamente fue detectado el herbicida. De la Figura 5.3.3.2 se desprende, en primer lugar, que SDI fue el único tratamiento que presentó herbicida a las cuatro profundidades analizadas, hecho atribuido a que se trata del manejo que combina menor nivel de lixiviación (Tabla 5.3.3.1) con mayor vida media (Tabla 5.3.2.2). En general, como cabría esperar considerando la elevada movilidad del herbicida, las cantidades más elevadas del mismo se encontraron retenidas en la última sección de la

columna (15-20 cm), registrándose los porcentajes más elevados en SDI y CTI, tratamientos en los que la vida media fue muy superior (Tabla 5.3.2.2).

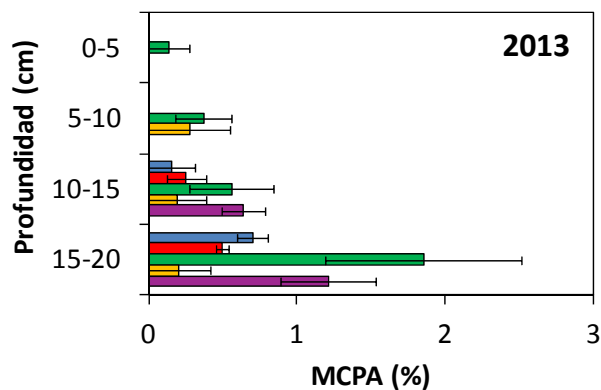


Figura 5.3.3.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas alteradas de suelo tras el estudio de lixiviación. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

5.3.4. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS INALTERADAS

En la Figura 5.3.4.1 están representadas las curvas de elución relativa y acumulada para el herbicida MCPA en columnas inalteradas, para todos los tratamientos y años de estudio (2011 y 2013). De la misma forma, en la Tabla 5.3.4.1 se encuentran recogidos los principales parámetros del experimento de lixiviación para este tipo de columnas. De la observación de las curvas de elución relativa (Figura 5.3.4.1-A) se desprende que las cantidades de herbicida lixivias en la etapa inicial del experimento fueron relativamente altas, disminuyendo paulatinamente según transcurre el mismo, debido a que la cantidad de herbicida disponible para la lixiviación se va reduciendo. En este tipo de columnas, la lixiviación fue igual de rápida que en las alteradas, hecho atribuido a la elevada solubilidad de este herbicida, que le confirió una gran movilidad. En este sentido, los valores del volumen de poro (Tabla 5.3.4.1) variaron entre 0.337 y 0.545, cifras similares a las observadas por López-Piñeiro et al. (2014) para este herbicida en este tipo de columnas, aunque en suelos con características diferentes. Destacar los mayores valores de lixiviado relativo en los tratamientos SDI y CTI en el año 2011, poniendo de manifiesto la influencia de los procesos de adsorción-desorción en la lixiviación de este herbicida de manera que, el mayor porcentaje de desorción presentado por estos suelos (Tabla 5.3.1.2), hizo que existiera mayor cantidad de MCPA disponible para la lixiviación. En este tipo de columnas los máximos relativos de las curvas de elución se situaron en valores de entre uno y dos de volumen de poro en todos los tratamientos (Figura 5.3.4.1-A), confirmando la elevada movilidad de MCPA también en columnas no alteradas, independientemente del manejo utilizado.

Por otro lado, analizando las curvas de elución acumulada (Figura 5.3.4.1-B) y la Tabla 5.3.4.1, se observa que, al igual que ocurría con el herbicida Bentazona, las cantidades de MCPA lixivias en este tipo de columnas fueron inferiores a las obtenidas en el experimento con columnas alteradas (Tabla 5.3.3.1). Como ya se ha comentado, esto puede ser atribuido a que en las últimas el tamizado y homogenización de los suelos modifica ciertas propiedades físicas que afectan a la movilidad de los herbicidas como estructura y porosidad, así como ciertas propiedades fisico-químicas como la distribución de la materia orgánica a través del perfil del suelo. Es por ello, que los resultados obtenidos en el estudio con columnas inalteradas reflejarán de forma más real el proceso de movilización del herbicida en el perfil del suelo. No obstante, la dificultad en la obtención

de las mismas promueve el uso generalizado de las columnas alteradas en los estudios de lixiviación (Peña, 2013). En este sentido, los suelos con estructura sin alterar pueden presentar mayores sitios de adsorción para el herbicida (Peña, 2013), haciendo que el mismo esté menos disponible para la lixiviación.

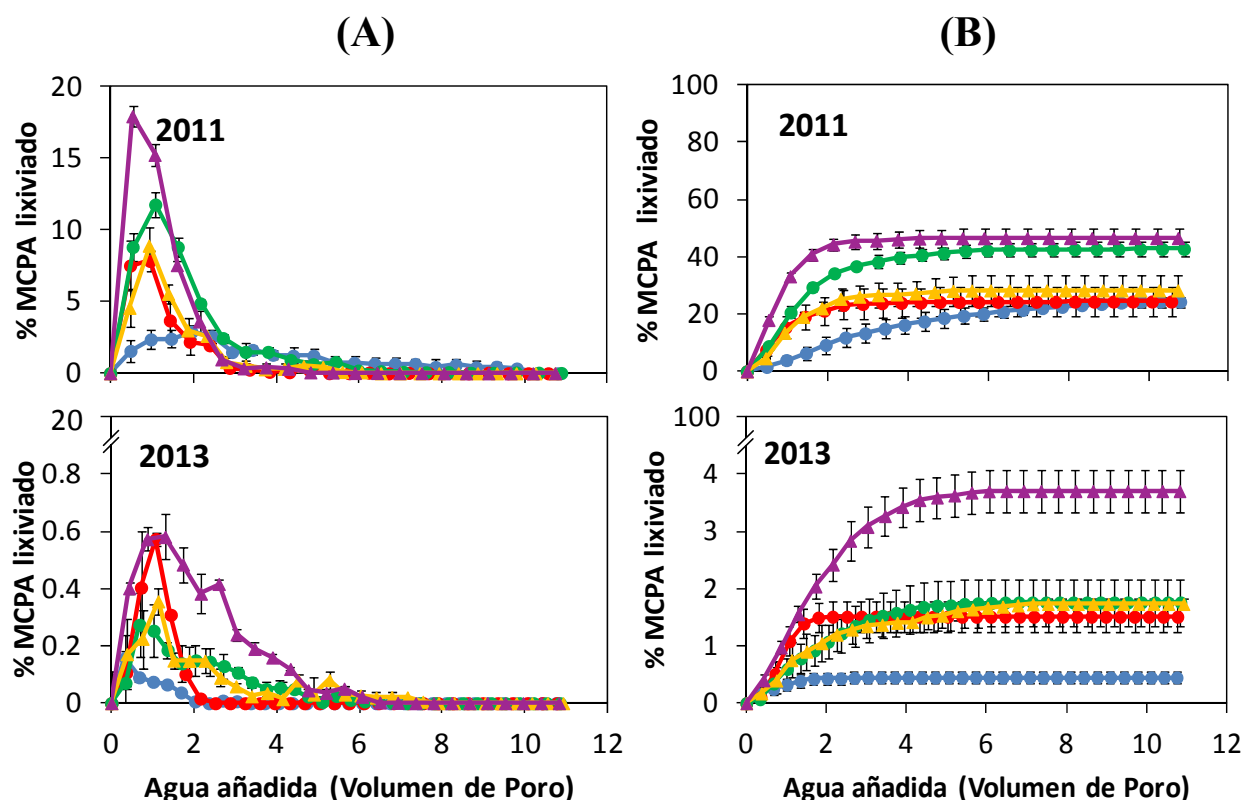


Figura 5.3.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en las curvas de elución relativa (A) y acumulada (B) del herbicida MCPA en columnas inalteradas. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

De la observación de las curvas de elución acumulada (Figura 5.3.4.1-B) y de la Tabla 5.3.4.1 se desprende que los diferentes sistemas de manejo afectaron al total de MCPA lixiviado, también cuando el estudio se llevó a cabo en columnas inalteradas. Así, los porcentajes totales de herbicida lixiviado en este tipo de columnas para los dos años oscilaron entre 0.450 y 45.6% de la cantidad inicial aplicada, rango que incluye a las cantidades observadas por López-Piñeiro et al. (2014) para este herbicida en este tipo de columnas (0.73-24.2%). Además, se observó una disminución en las cantidades lixiviadas con el transcurso de los años (Tabla 5.3.4.1), que puede ser atribuido al incremento de los

valores de AH (Tabla 5.1.1.3) señalando, nuevamente, el importante papel que las características de la materia orgánica ejerce en la lixiviación de este herbicida (Haberhauer et al., 2001). No obstante, al igual que sucedió con el estudio de columnas alteradas, los menores y mayores valores del herbicida total lixiviado se obtuvieron en SD7A y CTI, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los descritos por Hiller et al. (2010) quienes encontraron mayor lixiviación de MCPA en el suelo con menor contenido en carbono orgánico y, por tanto, menor capacidad de adsorción y menor tasa de degradación. Al igual que ocurrió en el experimento con columnas alteradas, se observó una correlación entre la cantidad de MCPA lixiviado en este tipo de columnas y AH ($r = -0.466$, $p < 0.01$) e IH ($r = -0.659$, $p < 0.001$), corroborando la importancia de la materia orgánica humificada en los procesos de lixiviación de este herbicida. Del mismo modo, el análisis de correlación llevado a cabo entre los principales parámetros del estudio de adsorción-desorción y los de lixiviación en columnas inalteradas, puso de manifiesto una relación directa entre el porcentaje total de herbicida lixiviado y los valores de %D ($r = 0.859$, $p < 0.001$), y una relación inversa con los valores de K_{fdes} ($r = -0.829$, $p < 0.001$).

Tabla 5.3.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en los parámetros de lixiviación en columnas inalteradas del herbicida MCPA.

Año	Tratamiento	V.P. Inicial	Máxima cant.(mg)	Total lixiviado (%)	Extraído anillos (%)	Ad. irrev.+ miner. (%)
2011	SD7A	0.491aB	0.272aB	24.3aB	13.7aB	62.0
	SDA	0.481aB	0.738aB	24.4aB	6.86aB	68.7
	SDI	0.545aB	1.11abB	42.7bB	7.94aA	49.4
	CTA	0.467aB	0.839abB	28.3aB	5.77aA	65.9
	CTI	0.537aA	1.69bB	46.5bB	7.40aA	46.1
2013	SD7A	0.337aA	0.015aA	0.450aA	0.000aA	99.5
	SDA	0.359aA	0.054bA	1.51aA	0.000aA	98.5
	SDI	0.340aA	0.026abA	1.76aA	23.5bA	74.7
	CTA	0.377aA	0.034abA	1.73aA	6.69aA	91.6
	CTI	0.433aA	0.055bA	3.71bA	10.6abA	85.7

V.P. Inicial: Volumen de Poro Inicial; Máxima cant. : Máxima cantidad de herbicida lixiviado en un día; Ad. Irrev+miner.: Herbicida adsorbido irreversiblemente más herbicida mineralizado.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

En el año 2011, los menores porcentajes de herbicida lixiviado fueron observados en los tratamientos SD7A, SDA y CTA. Así, con respecto a SD7A, el tratamiento de laboreo convencional inundado (CTI) presentó una cantidad total de MCPA lixiviado 1.9

veces superior (Tabla 5.3.4.1), motivado por el menor valor de AH en CTI (0.627 g kg^{-1}) que en SD7A (1.60 g kg^{-1}) (Tabla 5.1.1.3). Dentro de los tratamientos manejados con siembra directa (SD7A, SDA y SDI), el tratamiento inundado (SDI) lixivió 1.8 veces más que la media de los otros dos tratamientos. Algo similar se observó en los suelos labrados de forma convencional (CTA y CTI), donde el manejo con riego por inundación (CTI) lixivió 1.6 veces más herbicida que el manejo con riego por aspersion (CTA). La mayor lixiviación de MCPA observada en los suelos inundados (SDI y CTI) podría ser también atribuida a los mayores valores de vida media presentados por estos suelos (Tabla 5.3.2.2), de manera que una mayor persistencia del herbicida facilitaría su mayor lixiviación.

En general, el año 2013 las tendencias observadas fueron semejantes a las de 2011 (Tabla 5.3.4.1), con menor valor de herbicida lixiviado en el suelo SD7A, aunque sin diferencias significativas con el resto, salvo con CTI que presentó el mayor valor, coincidiendo con su bajo contenido en AH (Tabla 5.1.1.3) y su mayor porcentaje de desorción (Tabla 5.3.1.2). Los valores de MCPA adsorbido irreversiblemente y/o mineralizado fueron muy elevados, destacando los observados en los manejos con riego por aspersion (SD7A, SDA y CTA) en los que se obtuvieron cifras para este parámetro superiores al 90%, indicando la rápida velocidad con la que el herbicida fue transformado (Tabla 5.3.2.2) y, en consecuencia, la escasa cantidad del mismo disponible para ser lixiviado. A nivel de campo, estos resultados podrían ser muy beneficiosos de manera que, la rápida degradación del herbicida podría suponer que, en la práctica, difícilmente el herbicida pudiera alcanzar las aguas subterráneas. En este sentido, destacar que en SD7A, donde la acumulación de materia orgánica fue relativamente elevada, la cantidad lixiviada de MCPA se redujo hasta un 87% con respecto a CTI. Estudios dirigidos a incrementar la materia orgánica de los suelos, como los llevados a cabo por López-Piñeiro et al. (2014), también encontraron un fuerte descenso en la lixiviación de este herbicida en experimentos con columnas inalteradas, cuando los suelos fueron enmendados con residuos de almazaras.

En la Tabla 5.3.4.1 también se encuentran recogidas las cantidades totales de MCPA extraído de cada columna una vez finalizado el experimento de lixiviación, y en la Figura 5.3.4.2 se encuentran representados los porcentajes de herbicida retenido en las mismas a las distintas profundidades. Destacar, en primer lugar, que los porcentajes de este herbicida encontrados en este tipo de columnas inalteradas son ligeramente superiores a los

registrados en las alteradas debido, principalmente, a la menor lixiviación ocurrida en las primeras. Analizando la Tabla 5.3.4.1 se observa que, en el año 2011, se encontró MCPA en todos los tratamientos, siendo en SD7A donde la cantidad extraída del mismo fue mayor, debido a que fue el que presentó una elevada capacidad de adsorción (Tabla 5.3.1.1) y la menor lixiviación. Por otro lado, hay que resaltar que, en el año 2013, aunque también se encontró herbicida retenido en el suelo CTA, las mayores cantidades del mismo se observaron en los suelos con riego por inundación (SDI y CTI) (Tabla 5.3.4.1), hecho que puede ser atribuido a una menor adaptación de los microorganismos degradadores de MCPA de estos suelos a las condiciones de realización del estudio, mostrando una actividad limitada, como así sugieren los mayores valores de vida media observados en estos suelos (Tabla 5.3.2.2).

Como cabría esperar, la distribución del herbicida en el perfil de las columnas inalteradas (Figura 5.3.4.2) fue muy diferente a la observada en las alteradas (Figura 5.3.3.2), debido a que en las últimas el efecto de la estructura y de la estratificación de la materia orgánica, entre otros, no son considerados. Así, en 2011, mientras que en el experimento con columnas alteradas no se obtuvo cantidad alguna de MCPA retenido, en las inalteradas se observó herbicida en todos los tratamientos, en la mayor parte de ellos (SD7A, SDI, CTA y CTI) en las cuatro profundidades. En este sentido, los suelos manejados con siembra directa, además, presentaron valores de MCPA ligeramente superiores en los primeros centímetros, mientras que en los suelos con laboreo tradicional (CTA y CTI) la cantidad del mismo retenido fue mayor en los últimos centímetros de las columnas, indicando la importancia del mantenimiento de la estructura del suelo en la estimación de la movilidad de este herbicida.

En el año 2013 MCPA fue detectado, mayoritariamente, en la profundidad de 0-5 cm, salvo en el suelo CTA donde la distribución fue más uniforme. Una explicación a este hecho la podemos encontrar en la menor degradación que el herbicida habría experimentado en la zona superficial de las columnas de estos suelos, en mayor medida expuesta al aire y a la presencia de oxígeno, de manera que los microorganismos anaerobios, presumiblemente mayoritarios en estos suelos, habrían reducido su actividad. Esta situación no habría sucedido a mayor profundidad donde las condiciones anóxicas predominantes habrían favorecido la actividad de dichos microorganismos.

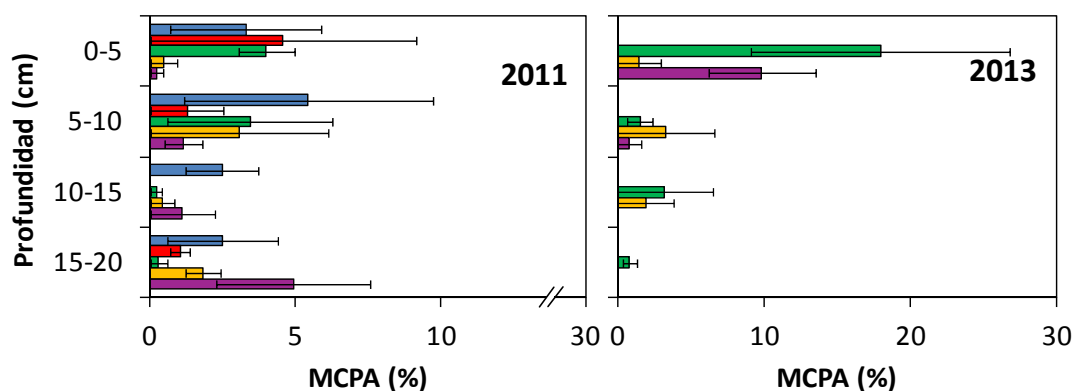


Figura 5.3.4.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el porcentaje de MCPA extraído a diferentes profundidades en las columnas inalteradas de suelo tras el estudio de lixiviación. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos:

SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

De la comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación llevados a cabo con Bentazona y MCPA se desprende que, en los estudios con suelos homogeneizados, las cantidades totales lixiviadas de ambos herbicidas fueron elevadas, como cabría esperar considerando la solubilidad de los mismos (570 y 825 mg L^{-1} para Bentazona y MCPA, respectivamente). La lixiviación en las columnas alteradas para ambos herbicidas fue muy superior a la observada en las inalteradas, debido al mantenimiento de la estructura del suelo en las últimas. Finalmente, independientemente del tipo de columna empleada, el tipo de manejo utilizado en el cultivo afectó, significativamente, a la lixiviación de Bentazona y MCPA, observándose un descenso en las cantidades lixiviadas en los sistemas con cierta antigüedad en la siembra directa, con respecto a las registradas en el sistema con laboreo tradicional e inundación.

5.3.5. MOVILIDAD Y PERSISTENCIA EN CAMPO

Con el objetivo de estudiar el efecto que los diferentes sistemas de manejo del cultivo ejercieron sobre la persistencia y movilidad del herbicida MCPA, se realizó también un estudio en condiciones reales de campo durante los meses de Junio y Julio de 2012 y 2013. El herbicida se aplicó en cada una de las parcelas experimentales a una dosis de 1.5 kg ha^{-1} , similar a la utilizada en los estudios de la dinámica del herbicida en laboratorio. La cantidad acumulada de agua aportada en los diferentes sistemas de riego, así como las temperaturas máximas y mínimas registradas durante el experimento de campo se muestra en la Figura 5.3.5.1. Como ya se ha comentado con anterioridad, la mayor cantidad de agua aplicada en 2012 con respecto a 2013 en los tratamientos de riego por aspersión, fue debida a la mayor evotranspiración registrada en 2013, que hizo que hubiese que aumentar la cantidad de agua para mantener el suelo en un estado óptimo de humedad (70% de la capacidad de campo).

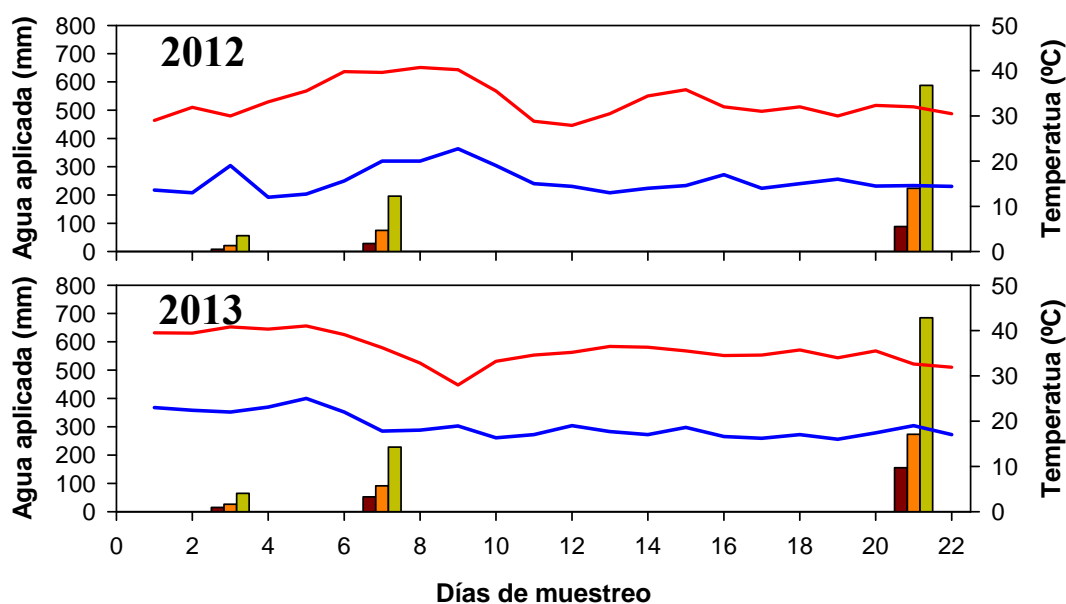


Figura 5.3.5.1. Cantidad acumulada de agua aportada a las parcelas experimentales y temperaturas máximas y mínimas registradas durante el periodo de muestreo para MCPA. Tratamientos: Aspersión (■), SDI (■) y CTI(■); Temperatura máxima (—) y Temperatura mínima (—).

En las Figuras 5.3.5.2 y 5.3.5.3 se encuentran representadas las cantidades del herbicida MCPA que fueron extraídas de los diferentes tratamientos, a las diferentes

profundidades, durante su seguimiento en campo en los años 2012 y 2013, respectivamente. Observando dichas figuras se desprende que, en el primer muestreo (2 horas), se encontró MCPA a 10 cm de profundidad, independientemente del tipo manejo. Igualmente, transcurridos tan sólo 2 días desde la aplicación del mismo, se observó herbicida hasta 60 cm en algunos tratamientos, reflejando la elevada movilidad presentada por este herbicida (López-Piñeiro et al., 2014). Por otro lado, la rápida disipación observada en el mismo (Tabla 5.3.2.2), motivó que MCPA solamente fuera detectado hasta los 21 días desde el inicio de la aplicación, y en cantidades muy pequeñas. En todos los tratamientos la concentración de MCPA a diferentes profundidades descendió desde el inicio hasta el final del experimento. No obstante, la implantación de los diferentes sistemas de manejo, así como la cantidad de agua aportada (Figura 5.3.5.1) afectaron, de forma significativa, a la movilidad del herbicida (Figura 5.3.5.2 y Figura 5.3.5.3).

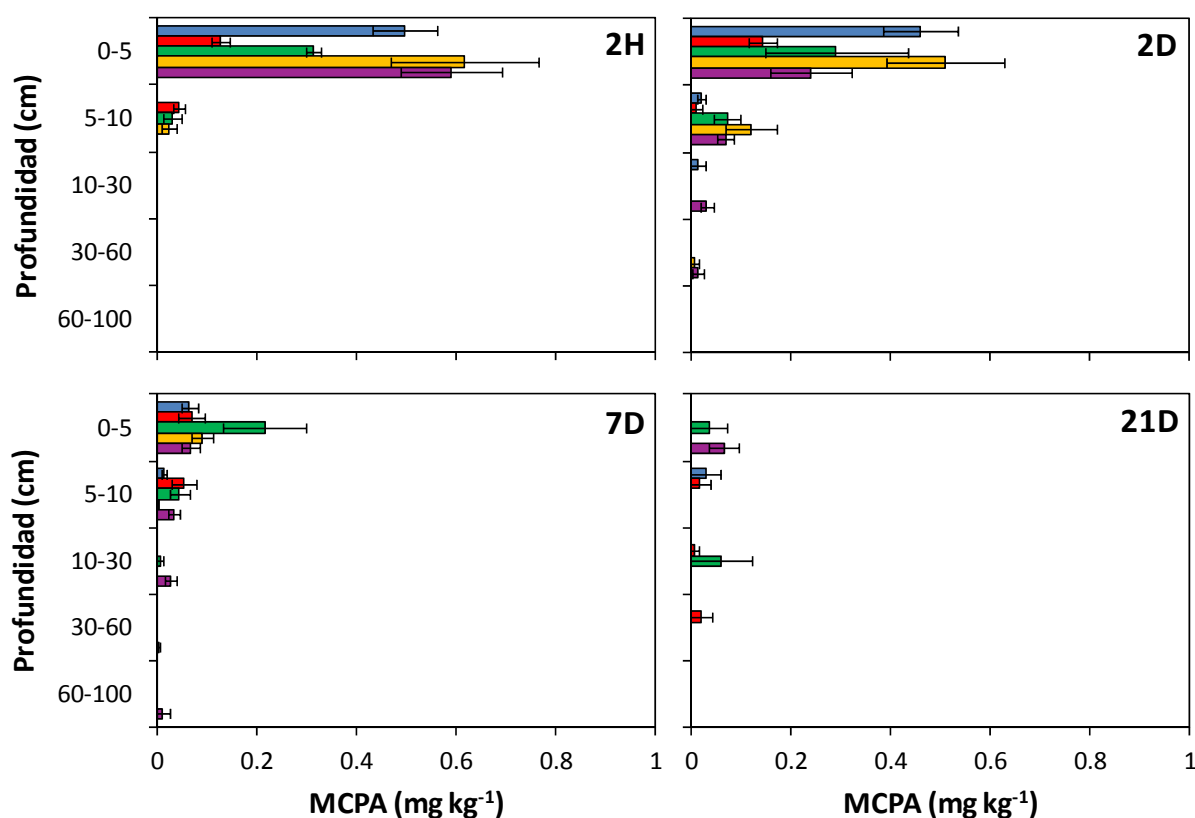


Figura 5.3.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de MCPA extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2012. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

En el año 2012 (Figura 5.3.5.2) se observó que, transcurridos 2 días desde la aplicación del herbicida, la cantidad del mismo extraída se redujo considerablemente en el tratamiento CTI a la profundidad de 0-5 cm con respecto al primer muestreo (2 horas), apareciendo el compuesto hasta la profundidad de 60 cm debido, probablemente, a un mayor arrastre del mismo asociado a una mayor cantidad de agua de riego aplicada (Figura 5.3.5.1). Estos resultados son coherentes con los observados en los estudios de lixiviación, tanto de columnas alteradas (Figura 5.3.3.1) como inalteradas (Figura 5.3.4.1), en los que el herbicida también presentó los lixiviados más elevados en este tratamiento. Un gran arrastre de herbicidas por el agua de riego ha sido también observado por otros autores para diversos herbicidas como atrazina (Troiano et al., 1993; Flury et al., 1995), triasulfuron y terbutilazina (Flury et al., 1995) y Bensulfurón-Metil (Delgado-Moreno et al., 2003).

Transcurridos 7 días desde la aplicación, las concentraciones detectadas de MCPA en SD7A fueron mínimas, coincidiendo con su menor vida media estimada en laboratorio (Tabla 5.3.2.2), y consecuencia de su mayor contenido en materia orgánica y de sus condiciones de aireación más adecuadas para la actividad de los microorganismos (Balesdent et al., 2000). Por el contrario, la mayor cantidad de MCPA en el tercer muestreo se detectó en SDI y CTI debido, probablemente, a la menor disipación experimentada en estos suelos, en consonancia con los estudios de laboratorio (Tabla 5.3.2.2). En el tratamiento con laboreo tradicional y riego por inundación (CTI) se detectó herbicida hasta la profundidad de 100 cm, hecho atribuido al mayor arrastre del compuesto motivado por la mayor cantidad de agua aportada en este sistema (Figura 5.3.5.1). A los 21 días, sólo se encontró herbicida en algunos tratamientos y en determinadas profundidades. Los mayores valores de herbicida se encontraron en SDI y CTI (Figura 5.3.5.2), tratamientos en los que en laboratorio la disipación había sido también menor en condiciones anaeróbicas (Tabla 5.3.2.2).

En el año 2013 (Figura 5.3.5.3), al inicio del experimento (2 horas), la mayor cantidad de MCPA extraída de 0-5 cm se observó en el tratamiento SD7A debido, probablemente, a una mayor retención del compuesto por parte de la materia orgánica, en mayor contenido en este suelo de 0-10 cm de profundidad (Tabla 5.1.1.1). Transcurridos 2 días desde la aplicación se observó, en todos los tratamientos, una significativa reducción de la cantidad de MCPA extraída, en relación al primer muestreo. Así, con respecto a las 2

horas, el descenso producido en la cantidad de MCPA observado de 0-5 cm a los 2 días, fue de 75, 70, 54, 90 y 55% en SD7A, SDA, SDI, CTA y CTI, respectivamente. El fuerte descenso observado en la cantidad de MCPA en CTA de 0-5 cm, coincidió con una mayor movilidad del herbicida en profundidad (Figura 5.3.5.3), alcanzando hasta los 60 cm, hecho que podría estar asociado a la mayor porosidad que presentaría este suelo debido al laboreo y que habría provocado una difusión más fácil del herbicida con el agua aplicada (Flury et al., 1995).

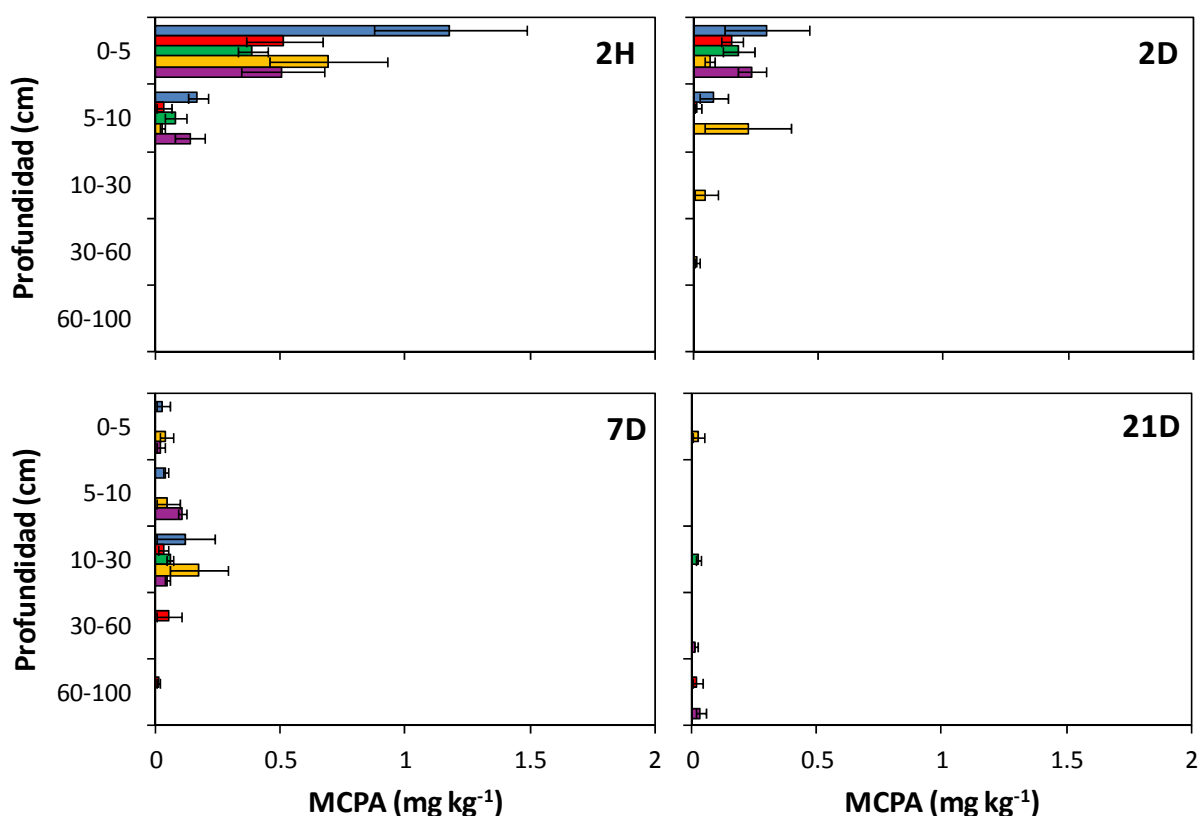


Figura 5.3.5.3. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre la cantidad de MCPA extraída a distintas profundidades y tiempos desde la aplicación, en condiciones de campo en 2013. Las barras de error representan el error estándar de la media.

Tratamientos: SD7A (■), SDA (■), SDI (■), CTA (■) y CTI(■).

Por el contrario, el suelo SD7A, presentó mayor concentración de MCPA en los primeros centímetros de suelo, debido a la mayor retención del compuesto, derivado de su mayor contenido en la materia orgánica. Este hecho también fue observado por López-Piñeiro et al. (2014), quienes tras 8 días desde la aplicación del herbicida, encontraron

mayor concentración de MCPA en los primeros 10 cm de los suelos con mayor contenido en materia orgánica, en este caso en suelos enmendados con residuos de almazaras, indicando que diferentes alternativas encaminadas a incrementar el nivel de materia orgánica, también son útiles en la prevención del movimiento en profundidad de los herbicidas. Transcurridos 7 días las cantidades de MCPA más elevadas fueron detectadas en CTA y SD7A (Figura 5.3.5.3), aunque con concentraciones muy inferiores a las de los muestreos anteriores. Los mayores valores de MCPA observados en estos tratamientos podrían ser atribuidos, en ambos casos, a la materia orgánica y a su conocido efecto sobre el comportamiento de los herbicidas. Por un lado, en SD7A el mayor contenido en materia orgánica (Tabla 5.1.1.3) habría contribuido a una mayor retención del herbicida dificultando, así, su degradación y lixiviación (Cabrera et al., 2008c; Hiller et al., 2010; Tartaková et al., 2013). Por otro lado, el menor contenido en materia orgánica de CTA habría facilitado el movimiento del compuesto a mayor profundidad, en el que la presencia de microorganismos es más limitada y, en consecuencia, también lo sería la degradación del herbicida.

La Tabla 5.3.5.1 muestra la vida media ($t_{1/2}$) de MCPA estimada en condiciones de campo, así como el coeficiente de ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden. En general, se obtuvo un buen ajuste de los datos en 2012 y 2013 ($R^2=0.821-0.989$). Los valores estimados de $t_{1/2}$ oscilaron entre 2.41 y 7.55 días y 2.49 y 6.27 días en 2012 y 2013, respectivamente, confirmando que se trata de un herbicida que fue transformado rápidamente, también en condiciones de campo. Valores de vida media en campo superiores (entre 15 y 18 días) fueron encontrados por López-Piñeiro et al. (2014) en un suelo de olivar con y sin aplicación de enmiendas orgánicas en un experimento de larga duración. Estas vidas medias más elevadas, podrían ser atribuidas a la época de muestreo (Noviembre), donde las condiciones de temperatura y humedad fueron muy diferentes a las de nuestro ensayo (Julio-Agosto), con las consiguientes diferencias en fotodegradación y activación de los microorganismos. Además, habría que tener en cuenta la mayor pérdida por lixiviación de MCPA que habría ocurrido en nuestro estudio, como consecuencia de la mayor movilidad en profundidad que el compuesto pudo experimentar debido al agua de riego. Valores de vida media del herbicida similares a los de nuestro estudio fueron encontrados por otros autores (Crespín et al., 2001; Hiller et al., 2010) en diferentes tipos de suelos, aunque en condiciones de laboratorio.

Tabla 5.3.5.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la disipación en campo del herbicida MCPA.

Tratamiento	2012		2013	
	$t_{1/2}$ (Días)	R ²	$t_{1/2}$ (Días)	R ²
SD7A	3.14aA	0.915	2.49aA	0.938
SDA	7.55bA	0.934	4.97bA	0.916
SDI	7.26bA	0.889	5.63bA	0.818
CTA	2.41aA	0.821	4.33abA	0.989
CTI	4.38aA	0.976	6.27bA	0.917

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Los valores de $t_{1/2}$ estimados en campo (Tabla 5.3.5.1) indican que la implantación de diferentes sistemas de producción en el cultivo del arroz afectó significativamente ($p < 0.05$) a la persistencia de MCPA en los dos años del estudio. Así, en el año 2012, dentro de los suelos manejados con siembra directa (SD7A, SDA y SDI), SDI presentó un valor de vida media de 2.3 veces superior a SD7A (Tabla 5.3.5.1), estando en consonancia con lo observado en el estudio de disipación llevado a cabo en laboratorio (Tabla 5.3.2.2). El menor valor de vida media presentado por el suelo SD7A, puede obedecer a una mayor activación de la flora microbiana, motivada por la mayor cantidad y calidad de la materia orgánica presentada por este suelo (Tabla 5.1.1.3), como se deduce de la significativa y negativa correlación observada entre los valores de vida media en campo y los contenidos de COT ($r = -0.502$, $p < 0.01$), COS ($r = -0.565$, $p < 0.01$), AH ($r = -0.363$, $p < 0.05$) y AF ($r = -0.575$, $p < 0.01$). En lo que respecta a los tratamientos manejados con laboreo tradicional (CTA y CTI), el riego por inundación también hizo que la vida media en CTI fuese 1.8 veces superior a la de CTA (Tabla 5.3.5.1), aunque sin diferencias significativas, al igual que sucedió en el estudio de disipación en laboratorio (Tabla 5.3.2.2).

De manera similar a lo sucedido en el año 2012, en el año 2013 SDI presentó el mayor valor de $t_{1/2}$ de los suelos con siembra directa, aunque la diferencia fue significativa solamente con respecto a SD7A, tratamiento en el que la vida media fue 2.3 veces inferior al primero (Tabla 5.3.5.1). Igualmente, en los suelos con laboreo tradicional, CTI presentó un valor de $t_{1/2}$ 1.4 veces superior al de CTA, confirmando lo observado en el estudio de disipación en laboratorio (Tabla 5.3.2.2), en el que se puso de manifiesto que las condiciones de reducción fueron menos favorables para la disipación del herbicida MCPA. La conversión de un suelo de arroz tradicional con inundación (CTI) a siembra directa con

riego por aspersión (SD7A), redujo la vida media de MCPA en 2.5 veces disminuyendo, así, el periodo de tiempo en el que el herbicida podría estar disponible para ser lixiviado.

La comparación de los resultados obtenidos en los estudios de persistencia y movilidad en campo de Bentazona y MCPA revelaron que, en líneas generales, ambos herbicidas fueron afectados por los mismos factores. En este sentido, y debido a la elevada solubilidad de ambos herbicidas, el sistema de riego desempeñó un papel fundamental en la determinación del movimiento vertical de los mismos, donde la mayor cantidad de agua aportada en los sistemas de riego por inundación, hizo aumentar el movimiento en profundidad de estas materias activas. Por otro lado, la aplicación de siembra directa y riego por aspersión a medio-largo plazo provocó un movimiento más lento, de ambos herbicidas, siendo retenidos por más tiempo en capas más superficiales. En lo que respecta a las vidas medias obtenidas en campo, el herbicida Bentazona presentó valores superiores a los de MCPA, persistiendo en el suelo el primero de ellos hasta los 49 días desde su aplicación. Por el contrario, el herbicida MCPA sólo fue detectado hasta los 21 días, y en cantidades muy pequeñas. No obstante, las tendencias en ambos fueron las mismas, es decir, valores más bajos de vida media en SD7A y más elevados en CTI, en el que la desaparición del herbicida fue debida, en gran parte, a los procesos de lixiviación.

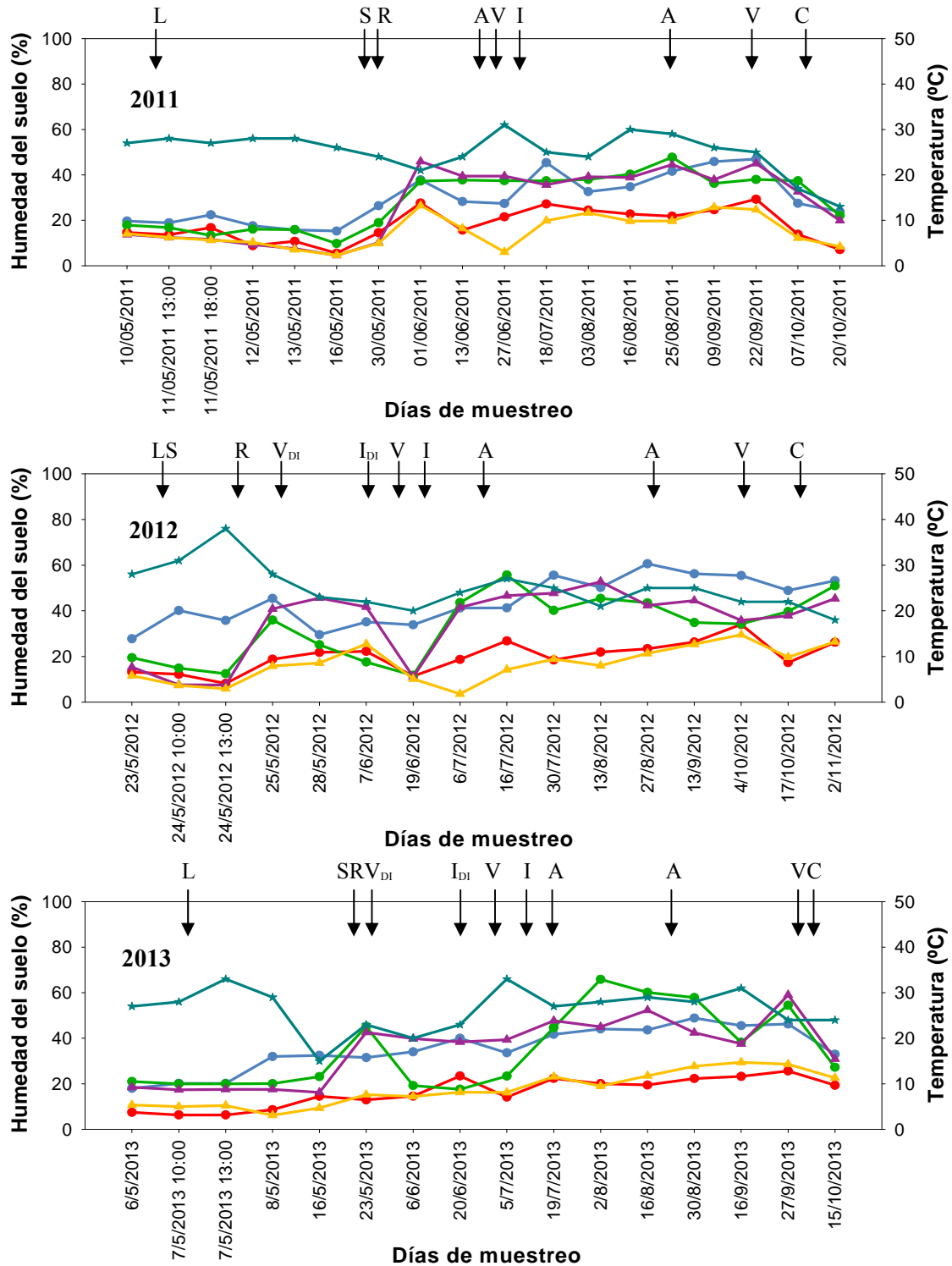
5.4. EMISIONES DE GASES DE

EFECTO INVERNADERO

5.4. EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

5.4.1. HUMEDAD DEL SUELO Y TEMPERATURA AMBIENTE

En la Figura 5.4.1.1 se representa la humedad del suelo (0-5 cm), junto con la temperatura ambiente registrada, en cada tratamiento, los días y momento de muestreo de gases en las campañas de cultivo 2011, 2012 y 2013. En líneas generales, SD7A presentó en los tres años valores de humedad próximos a los tratamientos con riego por inundación, debido a que su relativamente elevado contenido en materia orgánica le confirió una mayor capacidad de retención hídrica. Los suelos SDA y CTA presentaron valores de humedad próximos entre sí, y más bajos que el resto de los tratamientos, no existiendo grandes diferencias entre las tendencias registradas entre ellos. En el año 2012, las diferencias presentadas entre los tratamientos SDI y CTI, entre las fechas 25/05/2012 y 19/06/2012, son debidas a que el primero fue inundado (para humedecer suficientemente el terreno) y vaciado rápidamente hasta que el cultivo de arroz tuvo una altura aproximada de 10-12 cm, donde se volvió a inundar. Esto se realizó así, debido a que el arroz es capaz de nacer bajo agua o bajo tierra, pero no bajo ambas a la vez. Por el mismo motivo, en el año 2013, se observaron las mismas diferencias entre SDI y CTI entre las fechas 23/05/2013 y 19/07/2013 (Figura 5.4.1.1). La temperatura ambiente media fue de 25.2, 25.1 y 26.4 °C en 2011, 2012 y 2013, respectivamente. Durante el ciclo del cultivo la temperatura varió entre 13 y 31 °C, 18 y 38 °C y 15 y 33 °C, en 2011, 2012 y 2013, respectivamente (Figura 5.4.1.1). Destacar que en 2012 se registraron valores próximos a los 40 °C en el mes de mayo (Figura 5.4.1.1).



L= laboreo y abonado de fondo	S= siembra	R= riego aspersión e inundación
V _{Di} = vaciado del tratamiento de SDI	I _{Di} = inundación del tratamiento SDI	V= vaciado tratamientos de inundación
I= inundación	A= abonado de cobertera	C= cosecha

Figura 5.4.1.1. Humedad del suelo y temperatura ambiente registrada en los diferentes tratamientos durante el ciclo de cultivo de arroz. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—); Temperatura (—★—).

5.4.2. EMISIONES DE CO₂

En la Figura 5.4.2.1 se representa el efecto que ejerce la implantación de los diferentes sistemas de manejo sobre la evolución temporal del flujo de CO₂ a la atmósfera, durante las campañas de cultivo 2011, 2012 y 2013. En líneas generales, en los tres años se observó un incremento en la emisión de dióxido de carbono en los suelos CTA y CTI tras el laboreo del terreno (Figura 5.4.2.1), provocado por la liberación del gas que había sido acumulado por el suelo durante el periodo previo al laboreo y que fue inmediatamente liberado después del mismo. Estos resultados coinciden con los obtenidos por diversos autores, entre ellos Kessavalou et al. (1998) encontraron que el flujo de CO₂ aumentó en un 69% dentro de los 30 minutos siguientes al laboreo, indicando que la mayor parte del CO₂ atrapado en el suelo es liberado casi instantáneamente, reduciéndose posteriormente este flujo. Por otro lado, la mayor emisión de CO₂ observada en los suelos labrados, se debe a que el laboreo, al mezclar el suelo, estimula la degradación de la materia orgánica y, por tanto, aumenta la emisión de CO₂. Además, en todos los tratamientos con riego aeróbico, especialmente en 2013 (Figura 5.4.2.1), se observó que tras la siembra y puesta en marcha del riego la emisión de CO₂ aumentó ligeramente, hecho que puede ser atribuible a la respiración de las semillas germinadas (Ahmad et al., 2009).

Destacar que, en los tres años, tras el vaciado de los campos de inundación y la aplicación de herbicidas, de manera general, se observó una mayor emisión de CO₂ en todos los suelos, hecho que podría estar asociado al aumento de actividad microbiana por la utilización de estos herbicidas como fuente de carbono que, junto con las elevadas temperaturas y humedad del suelo (Figura 5.4.1.1), habrían también estimulado la actividad degradadora de la materia orgánica por los microorganismos. La aplicación de los abonados de cobertera también influyó en la emisión de CO₂, debido a que en los procesos de nitrificación-desnitrificación se consume carbono orgánico que, posteriormente, es emitido en forma de CO₂. Así, en el año 2012 (Figura 5.4.2.1), tras el primer abonado de cobertera, las emisiones de CO₂ en los suelos experimentaron un aumento y, en mayor medida, en aquellos regados por aspersión (Figura 5.4.2.1), hecho atribuible a que los microorganismos que procesan la urea consumen carbono que, finalmente, es emitido en forma de CO₂ cuando el proceso se produce en condiciones de aerobiosis.

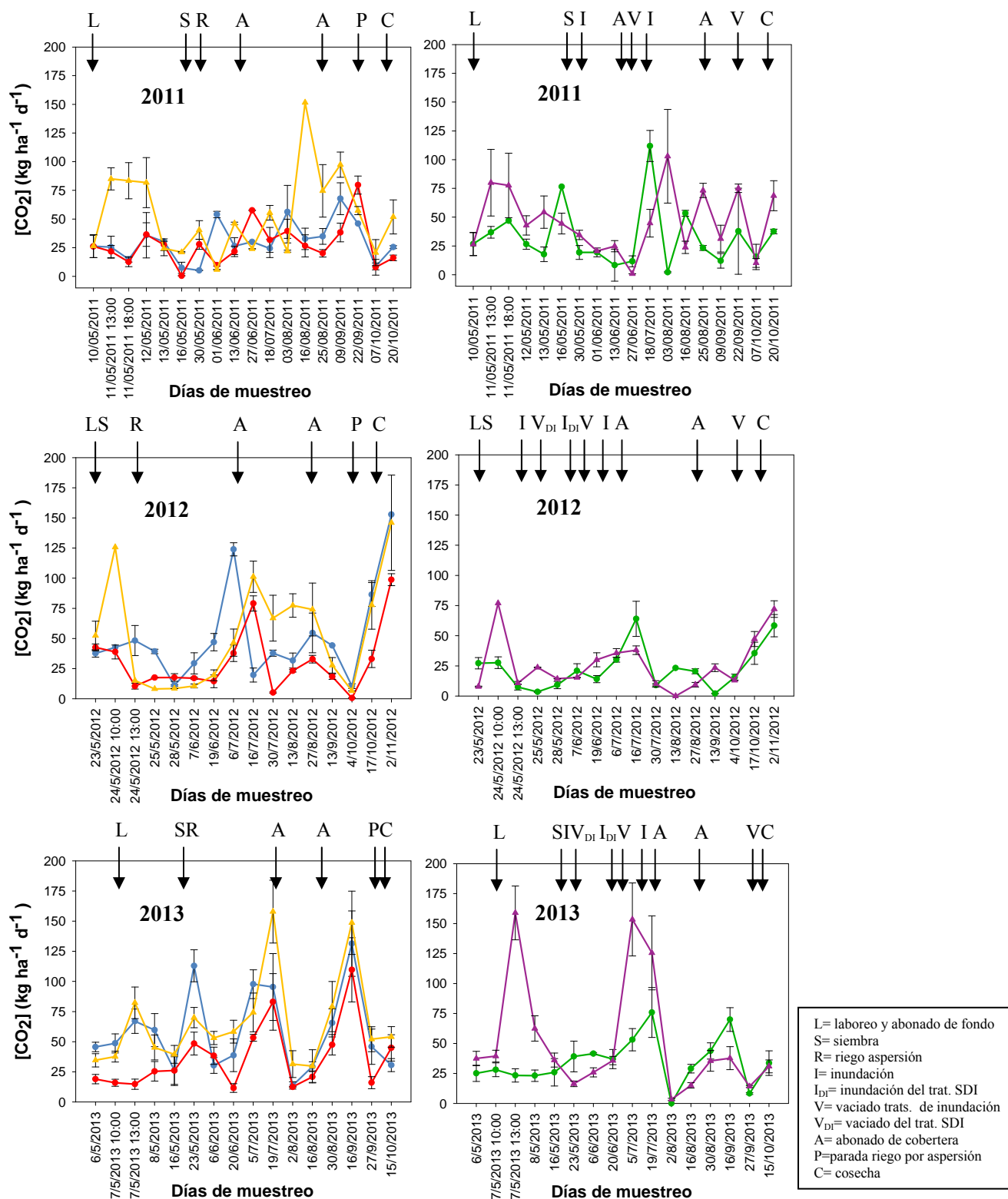


Figura 5.4.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de CO₂ durante el ciclo de cultivo de arroz. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

Por el contrario, este carbono es emitido en forma de CH_4 , cuando el proceso ocurre en anaerobiosis. De este modo, se observa que en los suelos inundados (SDI y CTI), donde las emisiones de CH_4 fueron muy elevadas (Figura 5.4.3.1), las emisiones de CO_2 fueron menores (Figura 5.4.2.1). El segundo abonado de cobertera también supuso un incremento en las emisiones de CO_2 , aunque en 2012 experimentó un retraso en el tiempo (Figura 5.4.2.1) debido, probablemente, a una ralentización en el proceso de mineralización de la urea. Las emisiones de CO_2 por parte de los suelos inundados (SDI y CTI) fueron menores que las observadas en los no inundados debido a que el carbono consumido en condiciones anaeróbicas es emitido, en mayor medida, en forma de metano. Así, se observó que, de manera general, los mayores picos de emisión en estos suelos se obtuvieron con el vaciado de las parcelas y al final del cultivo tras la parada del riego, debido a la aireación del suelo. Destacar que en los años 2012 y 2013, el tratamiento SD7A presentó elevadas emisiones de CO_2 debido, probablemente, a la mayor disponibilidad de carbono orgánico (Tabla 5.1.1.3) de este suelo que, en condiciones de aerobiosis, podría ser mineralizado y emitido en forma de CO_2 . Por otro lado, destacar que las elevadas cantidades de CO_2 emitidas en CTA, son atribuibles al laboreo que aceleró la descomposición de la materia orgánica y, unido al riego aeróbico, favoreció la emisión de CO_2 .

Coincidiendo con la parada del riego se observó un descenso en las emisiones de CO_2 , hecho que podría ser atribuido a los descensos observados en la temperatura y humedad (Figura 5.4.1.1), excepto para el año 2012, donde se observó un aumento motivado por las lluvias registradas en esas fechas. Al final del ciclo, tras la cosecha se observó un ligero repunte en las emisiones de CO_2 (Figura 5.4.2.1) que podría ser atribuible a la pérdida de humedad del suelo y consiguiente formación de grietas que habrían favorecido la salida del gas.

En la Tabla 5.4.2.1 se muestran los flujos acumulados de CO_2 durante el cultivo de arroz en los años 2011, 2012 y 2013, y para los diferentes tratamientos. Hasta la fecha son prácticamente nulos los estudios que, en ambiente mediterráneo, han evaluado el efecto que ejerce la implantación de diferentes sistemas de manejo y riego sobre la emisión de gases de efecto invernadero en el cultivo del arroz (Maris et al., 2015), dificultando la comparación de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores en condiciones semejantes a las del presente trabajo. Por ello, esta comparación ha tenido que realizarse,

principalmente, con los resultados obtenidos en condiciones climáticas como las de los países asiáticos, en los que similares estudios han sido llevados a cabo. En este sentido, las emisiones de CO₂ acumuladas fueron muy similares a las registradas por Ahmad et al. (2009) en arrozales de China irrigados por inundación y sometidos a diferentes técnicas de laboreo. Igualmente, en uno de los escasos estudios llevados a cabo en condiciones mediterráneas (Maris et al., 2015) se obtuvieron valores de emisión de CO₂ acumulado dentro del rango de los de nuestro trabajo, aunque solamente se consideró el efecto del riego (continuo o intermitente) y no el del laboreo que, como se ha demostrado anteriormente, ejerce una gran influencia en la emisión de este gas. Sin embargo, nuestros resultados fueron significativamente más bajos que los observados por Harada et al. (2007) quienes obtuvieron emisiones acumuladas de CO₂ superiores a 13 000 kg ha⁻¹, al menos un 16% superior a los de nuestro estudio, en arrozales de Japón con diferentes técnicas de laboreo, poniendo de manifiesto el efecto del clima sobre la emisión de CO₂ y la necesidad, por tanto, de llevar a cabo estudios de este tipo en diferentes zonas edafoclimáticas.

Tabla 5.4.2.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de CO₂ (Mg ha⁻¹) durante el ciclo de cultivo de arroz.

Tratamiento	2011	2012	2013
SD7A	5.94aA	8.99bB	9.62bcB
SDA	5.57aAB	5.11aA	6.73aB
SDI	5.87aB	4.12aA	6.06aB
CTA	9.66cA	9.63bA	11.4cA
CTI	7.98bB	4.53aA	7.52abB

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

De la observación de la Tabla 5.4.2.1 se desprende que, en los tres años de estudio, las mayores emisiones de CO₂ se produjeron en el tratamiento con laboreo tradicional y riego por aspersión (CTA). Kessavalou et al. (1998), indicaron que la mayor parte del CO₂ atrapado en el suelo es liberado con el laboreo. Estudios llevados a cabo por Reicosky (1997) demostraron, incluso, que las emisiones de CO₂ dentro de las 5 horas siguientes al laboreo, dependió del apero utilizado, siendo mayores cuando se empleaba un arado de vertedera que un chisel, debido a las diferencias conseguidas en la porosidad del suelo y, consecuentemente, en la difusión del gas. Contrariamente, otros autores (Ahmad et al., 2009), no encontraron diferencias significativas en las emisiones de CO₂ producidas con laboreo tradicional y sin laboreo. Las emisiones de CO₂ pueden ser consideradas como un

indicador del efecto del laboreo en el ecosistema edáfico, debido a que están estrechamente relacionadas con la actividad microbiana y la accesibilidad física de la materia orgánica a microorganismos edáficos (Paustian et al., 2000). Es por ello, que el laboreo del suelo, que modifica las propiedades del mismo, va a afectar al flujo de CO₂ a la atmósfera.

Por otro lado, el sistema de riego aplicado desempeñó también un papel importante en la emisión de CO₂ de manera que, en un suelo inundado, en condiciones de anaerobiosis, el carbono es emitido en forma de CH₄, en cambio, en condiciones de aerobiosis (riego por aspersión), la descomposición de la materia orgánica provoca una emisión de CO₂. Además, la emisión de CO₂ derivada de la acción mecánica sobre el perfil del suelo está directamente relacionada con la estabilidad de los agregados del mismo, razón también por la que el flujo acumulado de CO₂ fue menor en CTI que en CTA (Tabla 5.4.2.1), tratamiento en el que la estabilidad estructural fue igualmente menor en los tres años de estudio (Figura 5.1.2.2). En este sentido, en condiciones naturales, la materia orgánica se encuentra encapsulada en el interior de los agregados, no resultando accesible al ataque microbiano. De forma que, cuanto menos estable sea un agregado, menor será también su resistencia frente a procesos de alteración que puedan ocasionar su rotura y, por tanto, más fácilmente será accesible la materia orgánica de su interior a los microorganismos, favoreciéndose los procesos de mineralización y, consecuentemente, produciéndose mayor emisión de CO₂ a la atmósfera en los suelos labrados con menor estabilidad estructural.

En la Tabla 5.4.2.1 se pone de manifiesto que la eliminación del laboreo, independientemente del tipo de riego, se tradujo en un descenso, en general significativo, de la cantidad de CO₂ emitido en los tres años de estudio. Así, en los sistemas con riego por aspersión, la implantación de siembra directa (tratamiento SDA) redujo la emisión de CO₂ un 42, 47 y 41% con respecto al obtenido con laboreo (tratamiento CTA) en 2011, 2012 y 2013, respectivamente. Aunque en el tratamiento con mayor antigüedad en siembra directa (SD7A) la emisión de CO₂ también fue menor que en CTA en las tres campañas, las diferencias entre las cantidades registradas en SD7A y CTA fueron estadísticamente significativas únicamente en el año 2011 (Tabla 5.4.2.1). Igualmente, en los años 2012 y 2013 se registraron cantidades acumuladas de CO₂ emitidas significativamente superiores en SD7A que en SDA, indicando que el mayor contenido en materia orgánica en el

tratamiento con mayor antigüedad en siembra directa (Tabla 5.1.1.3) habría supuesto también una mayor emisión de CO₂ tras la mineralización de la misma (Tabla 5.4.2.1).

En los sistemas con riego por inundación, la implantación de siembra directa supuso un descenso de CO₂ emitido en las tres campañas, con valores en SDI un 26, 9 y 19% inferiores a los obtenidos en CTI en 2011, 2012 y 2013, respectivamente, aunque con diferencias significativas entre ambos tratamientos solamente detectadas en el primer año (Tabla 5.4.2.1).

5.4.3. EMISIONES DE CH₄

En la Figura 5.4.3.1 se representa el efecto que ejerce la implantación de diferentes sistemas de manejo sobre la evolución temporal de CH₄ en el cultivo del arroz durante las campañas 2011, 2012 y 2013. De manera general, las emisiones fueron inicialmente bajas, en consonancia con otros autores (Ko y Kang, 2000; Ahmad et al., 2009), quienes observaron que las emisiones de este gas fueron también bajas durante las dos primeras semanas después de la siembra del arroz, debido a que el nivel de bacterias metanogénicas en este periodo es, generalmente, escaso como consecuencia de unos valores de potencial redox que no fueron lo suficientemente bajos para la formación de metano. Posteriormente, estas emisiones incrementaron significativamente en SDI y CTI, donde se produjeron los mayores picos de emisión, con elevadas diferencias con respecto al resto de tratamientos, tras un periodo con el terreno inundado (Figura 5.4.3.1), en el que se habrían desarrollado las condiciones propias de anaerobiosis, con potenciales redox negativos (< -250 mV) típicos del cultivo de arroz de forma tradicional (Jugsujinda et al., 1996). Las emisiones de metano disminuyeron, drásticamente, tras el vaciado de las parcelas inundadas (Figura 5.4.3.1), coincidiendo con el descenso de las temperaturas (Figura 5.4.1.1) y la parada del riego para la cosecha, momento en el que desaparecen las condiciones anóxicas, aumentando el potencial redox y, al mismo tiempo, cesando la producción de metano (Smith y Conen, 2004; Ahmad et al., 2009). En lo que respecta a los tratamientos aeróbicos, se observaron fluctuaciones en la emisión de CH₄ (Figura 5.4.3.1), con alternancia de periodos de emisión y de fijación, que se tradujeron en valores negativos, sin aparición de picos máximos de emisiones destacables, indicando que la aireación del suelo permitió cierta difusión y consumo de carbono atmosférico en los suelos regados por aspersión (SD7A, SDA y CTA).

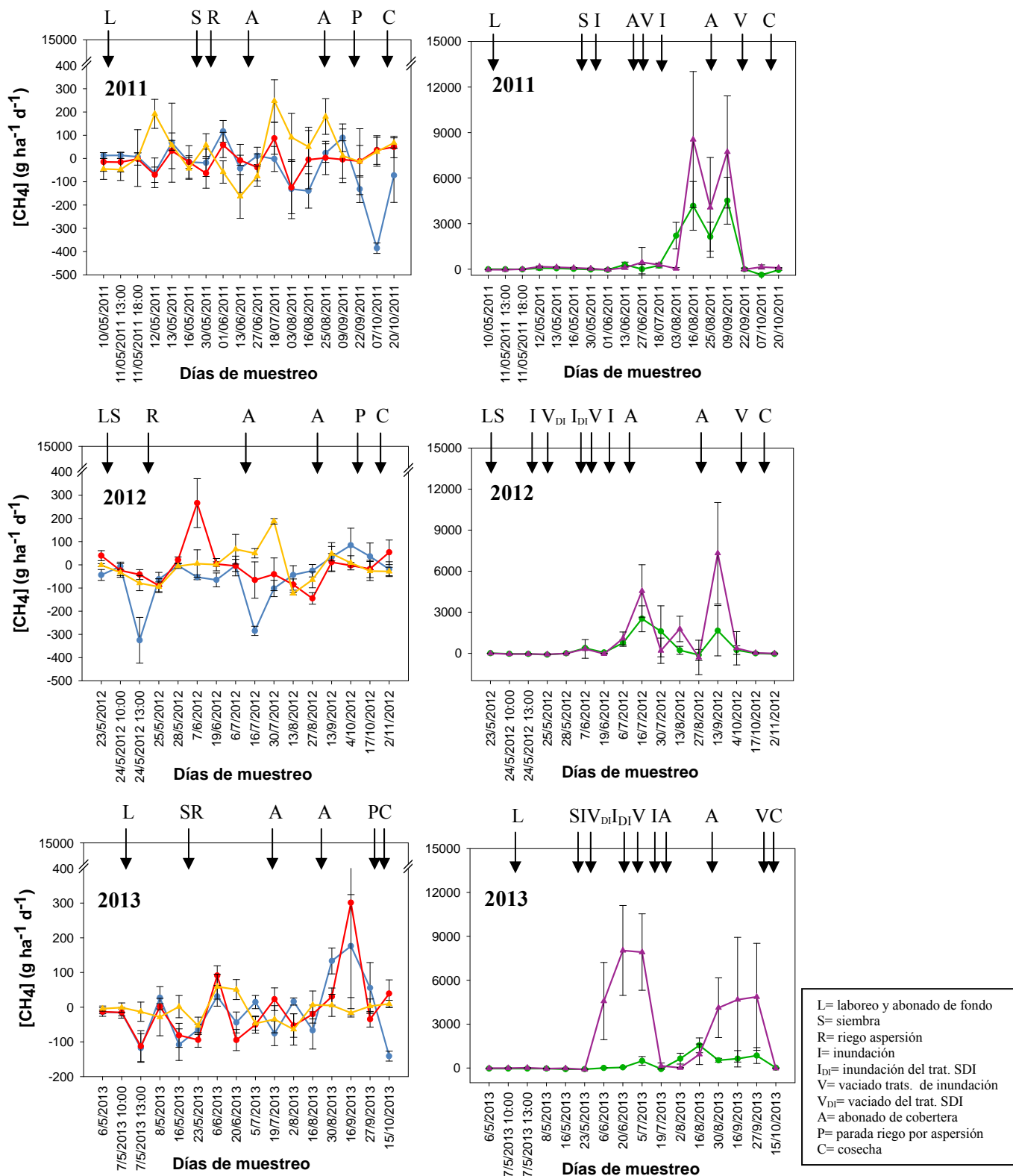


Figura 5.4.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de CH_4 durante el ciclo de cultivo de arroz. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

En la Tabla 5.4.3.1 se muestran los flujos acumulados de CH₄, durante el cultivo de arroz en los tres años de estudio, y para los diferentes tratamientos. Destacar que, en las tres campañas, las emisiones de CH₄ fueron más elevadas en los tratamientos sometidos a inundación (SDI y CTI) que en los de aspersión (SD7A, SDA y CTA), en consonancia con lo observado por Roy et al. (2014) quienes encontraron que la producción de CH₄ fue significativamente mayor (27%) en condiciones de anaerobiosis (inundación) que en aerobiosis. Además, los sistemas con riego por aspersión tuvieron, en algunos casos, fijación de metano, es decir emisiones negativas, independientemente del tipo de laboreo (Tabla 5.4.3.1). Así, mientras que en CTA las emisiones de metano fueron positivas en 2011 (7.30 kg ha⁻¹) y 2012 (1.38 kg ha⁻¹), en 2013 fue negativa (-1.11 kg ha⁻¹). Contrariamente, mientras que en 2011 y 2012 las emisiones fueron negativas en SDA (-1.09 kg ha⁻¹ y -1.43 kg ha⁻¹, respectivamente) y SD7A (-11.0 kg ha⁻¹ y -5.91 kg ha⁻¹, respectivamente), en 2013 fue positiva en SDA (1.37 kg ha⁻¹) y SD7A (0.729 kg ha⁻¹). Resultados similares han sido descritos por Kreye et al. (2007) quienes también obtuvieron flujos negativos de este gas (-0.860 kg ha⁻¹) en sistemas de producción de arroz aeróbicos.

Tabla 5.4.3.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de CH₄ (kg ha⁻¹) durante el ciclo de cultivo de arroz.

Tratamiento	2011	2012	2013
SD7A	-11.0aA	-5.91aAB	0.729aB
SDA	-1.09aA	-1.43aA	1.37aA
SDI	206bB	103abAB	65.6aA
CTA	7.30aB	1.38aA	-1.11aA
CTI	322bA	237bA	500bA

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Las escasas emisiones de CH₄ observadas en los sistemas de riego por aspersión, en comparación de las obtenidas con inundación (Tabla 5.4.3.1), concuerdan con las reveladas por Nie et al. (2012) quienes las atribuyen al elevado potencial redox de los suelos que producen arroz de forma aeróbica, que dificulta la formación de CH₄ y/o favorece la oxidación del mismo por bacterias metanotróficas (Aulakh et al., 2000). En este sentido los valores de potencial redox (Eh) determinados en 2012 en los diferentes tratamientos confirmaron que, en inundación, fueron suficientemente bajos (-146 mV en SDI y CTI) como para permitir la formación de metano. Por el contrario, en los tratamientos con

aspersión los valores de Eh fueron lo suficientemente altos (SD7A= 230 mV; SDA= 258 mV; CTA= 219 mV) para impedir la formación de CH₄.

Aunque las emisiones de CH₄ fueron superiores en los tratamientos sometidos a inundación que en los de aspersión (Tabla 5.4.3.1), la implantación de siembra directa (SDI) supuso, con respecto al tratamiento con laboreo convencional (CTI), un descenso en la cantidad emitida de CH₄ de 36, 57 y 87% en 2011, 2012 y 2013, respectivamente. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Ahmad et al. (2009) en arrozales de China quienes atribuyeron un incremento del 21% en la emisión de CH₄ en los sistemas con laboreo convencional, a la mayor disponibilidad de la fracción lábil de carbono orgánico en estos sistemas con respecto a los que no se labran. Igualmente, Ali et al. (2009) obtuvieron que en suelos dedicados al cultivo del arroz en Corea, la cantidad de metano emitida registrada con laboreo fue un 27% superior a la registrada sin laboreo. De acuerdo con estos autores, la menor compactación observada en los suelos con laboreo de nuestro estudio (Figura 5.1.2.1) podría haber estimulado una mayor conductividad del gas CH₄ hacia la atmósfera en CTI que en SDI (Tabla 5.4.3.1).

5.4.4. EMISIONES DE N₂O

En la Figura 5.4.4.1 se representa el efecto que ejerce la implantación de diferentes sistemas de manejo en el cultivo del arroz sobre la evolución temporal de N₂O durante las campañas 2011, 2012 y 2013. De la observación de dicha figura se desprende que el manejo agronómico tuvo una fuerte influencia sobre la emisión de N₂O, de manera que, en general, los aportes de fertilizante nitrogenado afectaron, en gran medida, la emisión de este gas a la atmósfera. La relación entre los aportes de nitrógeno a suelos agrícolas y las consecuentes emisiones de N₂O es un fenómeno ampliamente conocido y estudiado (Bouwman, 1996; Smith et al., 1998; Kavdir et al., 2008; Linquist et al., 2012). Linquist et al. (2012) en un estudio de revisión, encontraron que la dosis aplicada de fertilizante, así como el tipo del mismo, profundidad de colocación en el suelo, uso de inhibidores, etc., son factores que afectan sustancialmente tanto a la emisión de N₂O como de CH₄. Los picos más elevados de emisión de N₂O se produjeron en los tratamientos SDI y CTI (Figura 5.4.4.1), debido a que los procesos de desnitrificación ocurren en condiciones anóxicas.

En el año 2011 se observó que, inicialmente y tras la aplicación de un abonado de fondo (11/05/2011) con bajo contenido en N (complejo 9-18-27), los niveles de emisión de N₂O no experimentaron un incremento sustancial (Figura 5.4.4.1). Sin embargo, se observó, en mayor o menor medida, un incremento en las emisiones de N₂O en todos los tratamientos a partir del 30/05/2011, hecho atribuible al consiguiente incremento detectado en el contenido de humedad de los suelos y de la temperatura ambiente (Figura 5.4.1.1), revelándose ambos como factores claves que determinaron un gran incremento en las emisiones de N₂O, debido al estímulo que, probablemente, produjeron en la actividad de los microorganismos desnitrificadores. Sucesivas aplicaciones de abonado nitrogenado en cobertera (20/06/2011 y 25/08/2011) llevaron, también, a máximos relativos en las emisiones de N₂O en los que SD7A y CTA presentaron valores equiparables y superiores a los de SDA, tratamiento que mostró los niveles de emisión más bajos a lo largo de todo el ciclo, aunque con máximos relativos tras la puesta en marcha del riego y la aplicación del primer abonado de cobertera (Figura 5.4.4.1).

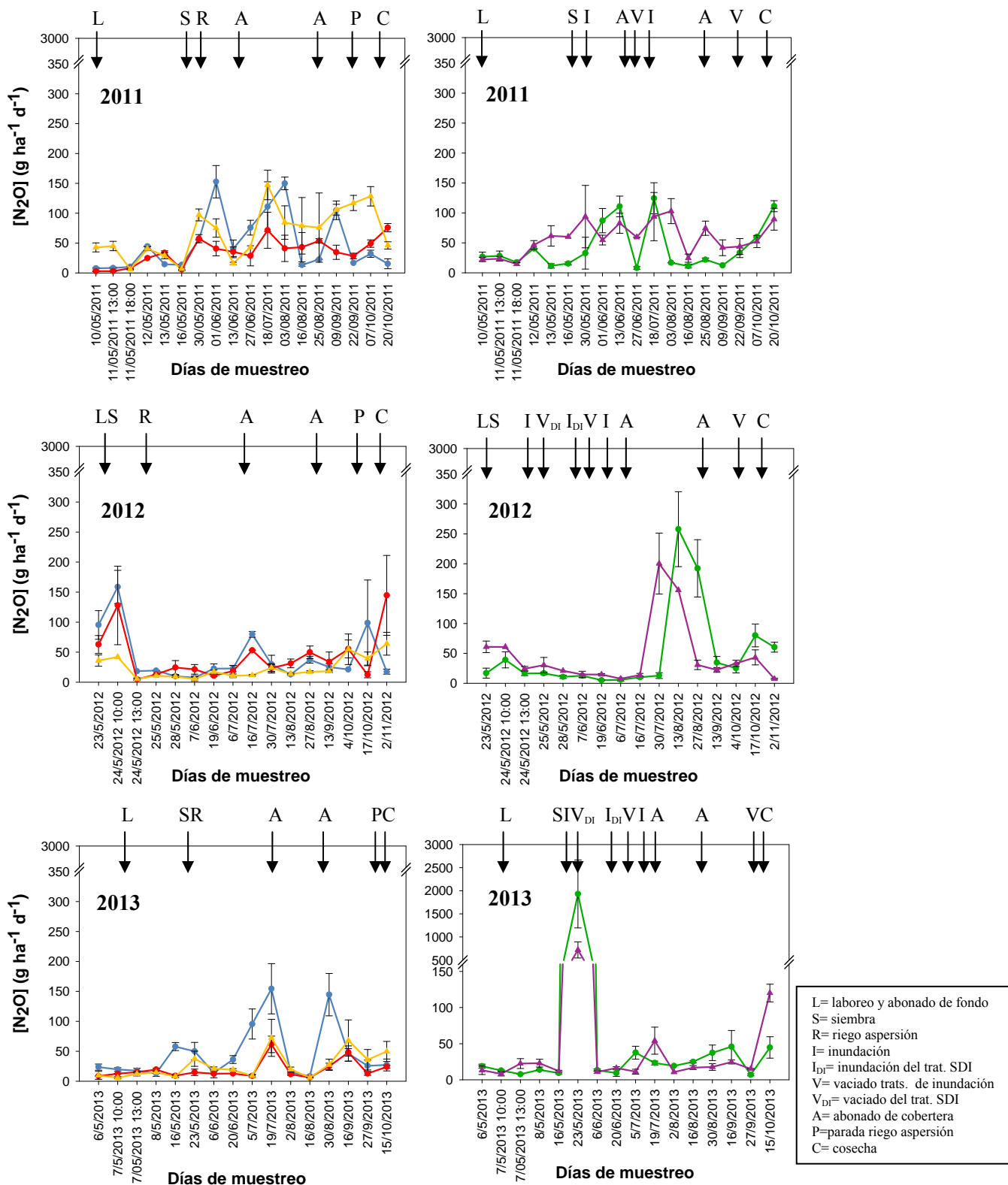


Figura 5.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en la emisión de N_2O durante el ciclo de cultivo de arroz. Las barras de error representan el error estándar de la media. Tratamientos: SD7A (—●—), SDA (—●—), SDI (—●—), CTA (—▲—) y CTI (—▲—).

Tras la parada del riego (20/09/2011) se observó un ligero aumento en la emisión de N_2O en SDA, hecho que podría obedecer al descenso de las temperaturas observado en estas fechas (Figura 5.4.1.1) que habría ralentizado y retrasado en el tiempo el proceso de desnitrificación de la urea aportada al cultivo, apareciendo el pico de emisión al final del mismo. En los tratamientos SDI y CTI se observó un aumento en el flujo de N_2O a la atmósfera tras el vaciado del agua de las parcelas previo a la cosecha, hecho atribuible al incremento de los procesos aeróbicos de nitrificación (Pandey et al., 2012) (Figura 5.4.4.1). Así, bajo regímenes de secado natural, el contenido de agua en el suelo disminuye gradualmente por evaporación, pudiendo producirse grietas en la superficie del suelo. La existencia de estas grietas puede aumentar la cantidad de oxígeno en el suelo afectando, así, a la tasa de nitrificación-desnitrificación y, por tanto, favoreciendo la emisión de N_2O (Huang et al., 2007). Por otro lado, con respecto a suelos labrados, el uso de técnicas de no laboreo (SD7A y SDA) puede inducir, también, a una mayor formación de grietas con incrementos significativos en anchura, profundidad y volumen (Bandyopadhyay et al., 2003). Esta formación de grietas habría sido atenuada en SD7A debido a su mayor contenido en materia orgánica (Tabla 5.1.1.3), y a la mejora observada en las propiedades físicas del suelo derivadas del mismo y, en consecuencia, también disminuiría la emisión de N_2O . Similares procesos pueden haber experimentado los suelos del tratamiento CTA. Sin embargo, en este manejo se observó un fuerte descenso en las emisiones de N_2O al final de campaña (Figura 5.4.4.1), hecho atribuido a la baja capacidad de retención hídrica mostrada por CTA, y a la escasa actividad microbiana derivada de la misma.

El análisis del ciclo de N_2O , durante el año 2012 revela un incremento sustancial en la emisión de este gas en los tratamientos SD7A, SDA, y en menor medida en SDI, tras la aplicación del abonado de fondo (Figura 5.4.4.1), que es depositado sobre la superficie del terreno, sin ser enterrado, favoreciendo la emisión de este gas a la atmósfera ayudado por las elevadas temperaturas registradas en estas fechas (Figura 5.4.1.1). En este sentido, en los sistemas de no laboreo, los fertilizantes no son mezclados con el suelo, como resultado, una gran cantidad de abono queda expuesto directamente al aire y a los rayos solares y, por ello, resulta más fácilmente nitrificado (Ahmad et al., 2009). Contrariamente, Linqvist et al. (2012) encontraron que, la colocación profunda del fertilizante nitrogenado en el suelo redujo las emisiones de CH_4 , pero incrementó las emisiones de N_2O . La mayor emisión de N_2O en SD7A con respecto a la observada en SDA (Figura 5.4.4.1) está en consonancia

con la mayor cantidad de COT disponible en el tratamiento con mayor antigüedad en siembra directa (Tabla 5.1.1.3), constituyente que resulta necesario para que los procesos de desnitrificación puedan llevarse a cabo (Oorts et al., 2006). Sin embargo, este incremento no se apreció en los suelos con laboreo (CTA y CTI), donde el abonado de fondo fue incorporado al suelo mediante esta operación. Por otro lado, la escasa emisión de N_2O observada en CTA y CTI (Figura 5.4.4.1) coincide con la elevada emisión de CO_2 (Figura 5.4.2.1) en el mismo periodo, reduciéndose, así, la cantidad de carbono disponible para ser utilizado en los procesos de desnitrificación.

La baja emisión de N_2O registrada durante todo el ciclo del cultivo de 2012 en el tratamiento CTA es atribuido a que las condiciones de aerobiosis y el laboreo pueden estimular la degradación de la materia orgánica y, por tanto, la emisión de CO_2 , quedando una menor cantidad de carbono disponible para la desnitrificación. Tras la aplicación del primer abonado de cobertera (10/07/2012) se observó un incremento en la emisión de N_2O en los suelos SD7A y SDA (Figura 5.4.4.1) debido, probablemente, a la mayor disponibilidad de carbono. Müller et al. (2004) encontraron que las pérdidas de N_2O de los suelos ocurren principalmente después de la fertilización y durante un período de unos 10 días. Así, tras el primer abonado de cobertera, las mayores emisiones de N_2O se produjeron en CTI y SDI, debido a que el proceso de desnitrificación se lleva a cabo en condiciones de anaerobiosis, como las que se producen con estos manejos.

El hecho de que, tras el segundo abonado de cobertera, la emisión sea menor que en el primero parece estar relacionada con las características del fertilizante utilizado (Urea), junto con el descenso observado en las temperaturas a partir del 27/08/2012, circunstancias que podrían haber contribuido a ralentizar el proceso de desnitrificación, llevándose a cabo, probablemente, en fechas posteriores a las analizadas. El papel fundamental que desempeña el tipo de fertilizante en la emisión de gases de efecto invernadero ha sido previamente descrito por Linqvist et al. (2012) quienes revelaron que la sustitución de urea por sulfato amónico, con la misma dosis de nitrógeno, redujo las emisiones de CH_4 en un 40%, pero incrementó las de N_2O . Por otro lado, el hecho de encontrar un pico de emisión alto anteriormente, puede haber provocado un elevado consumo de carbono y, consecuentemente, escasa disponibilidad de este compuesto para la desnitrificación. Tras la parada del riego y el vaciado de las parcelas inundadas, se observó un pequeño aumento en la emisión de N_2O en los tratamientos SD7A y SDI, debido al incremento que podrían

haber experimentado los procesos aeróbicos de nitrificación (Pandey et al., 2012). Tras la cosecha, se produjo un descenso en las emisiones de óxido nítrico excepto en SDA y CTA, en los que se apreció un ligero aumento, hecho que podría obedecer a un retraso en el proceso de desnitrificación del segundo abonado de cobertera, debido a que en esta época la temperatura registrada fue menor y, en consecuencia, el proceso habría sido más lento.

En lo que respecta al año 2013 (Figura 5.4.4.1), en los tratamientos aeróbicos (SD7A, SDA y CTA), los picos de emisión de N_2O , tras el comienzo del riego, fueron menores que en los inundados, debido a que las condiciones anaeróbicas de estos últimos habrían favorecido los procesos de desnitrificación. Sin embargo, tras la aplicación de abonados de cobertera, en estos tratamientos inundados, no se apreciaron aumentos destacables, debido al consumo y emisión de carbono en forma de CH_4 (Figura 5.4.3.1), existiendo menos cantidad disponible para la desnitrificación. Como en años anteriores, SD7A presentó valores de emisión de N_2O ligeramente superiores al resto de tratamientos con riego por aspersión (Figura 5.4.4.1), coincidiendo con la mayor disponibilidad de carbono (Tabla 5.1.1.3), y presentando mayores emisiones tras los abonados de cobertera.

En la Tabla 5.4.4.1 se muestran los flujos acumulados de N_2O , durante el cultivo de arroz en los tres años de estudio, y para los diferentes tratamientos. Excepto en el primer año, se observa que las mayores emisiones de N_2O fueron detectadas en los suelos inundados, coincidiendo con lo observado por diversos autores quienes revelaron que la producción de N_2O como resultado de la desnitrificación en anaerobiosis fue más elevada que la obtenida en los procesos de nitrificación en aerobiosis (Ball et al., 1999; Mkhabela et al., 2008). Igualmente, cabe destacar que la eliminación del laboreo en los tratamientos con riego por inundación supuso, excepto en 2011, un incremento significativo de la cantidad total de N_2O emitido, con valores en SDI 22 y 108% superiores a los de CTI en 2012 y 2013, respectivamente, efecto que no fue observado en los manejos de aspersión en los que las tendencias en la emisión acumulada de este gas fueron variando en función del año considerado.

Tabla 5.4.4.1. Efecto de los diferentes sistemas de producción en el flujo acumulado de N_2O ($kg\ ha^{-1}$) durante el ciclo de cultivo de arroz.

Tratamiento	2011	2012	2013
SD7A	10.9bB	6.92abA	9.18aAB
SDA	7.47aB	7.19abB	3.42aA
SDI	8.12aA	10.6cAB	24.0bB
CTA	14.5cB	4.35aA	5.01aA
CTI	11.6bA	8.70bcA	11.5aA

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

De la observación de la Figura 5.1.2.1, en la que se muestran los valores de densidad aparente para cada uno de los tratamientos, se puede deducir que la mayor cantidad de N_2O emitida en SDI que en CTI (Tabla 5.4.4.1) es atribuible a la mayor compactación observada en el primero de ellos derivada del no laboreo del terreno. Así, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas, la Figura 5.1.2.1 indica que la densidad aparente registrada en SDI fue mayor que la correspondiente a CTI en los tres años de estudio y, por tanto, el volumen de poros menor en el primero de ellos. Igualmente, Sánchez-Llerena (2014) en los mismos suelos y tratamientos que en este estudio, mostró que en SDI la resistencia a la penetración del suelo fue significativamente mayor que la observada en CTI, especialmente de 0-15 cm de profundidad. Así, tanto el incremento en la compactación como descenso en la aireación observados en SDI podrían haber conducido a un mayor número de lugares anóxicos en este tratamiento, en los que el proceso de desnitrificación puede ocurrir más fácilmente y, en consecuencia, también una mayor producción de N_2O (Yamulki y Jarvis, 2002).

Por otro lado, de acuerdo con Xu et al. (2000), Six et al. (2002) y Ahmad et al. (2009), la presencia de agregados de mayor tamaño en SDI que en CTI (datos no presentados), debido a la ausencia de laboreo en el primero, podría haber conducido, también, a una mayor emisión de N_2O , coincidiendo con la mayor desnitrificación que se debe producir en el interior de dichos agregados. Este mismo efecto explicaría, también, las diferencias registradas en la emisión de los manejos de siembra directa con riego por aspersión, en el que el tratamiento de mayor antigüedad (SD7A) registró cantidades más elevadas que en SDA (Tabla 5.4.4.1), coincidiendo con el mayor tamaño de los agregados observados en el primero de ellos (datos no presentados). No obstante, la mayor cantidad de residuos de cosecha presentes en el tratamiento SD7A, junto con la mayor cantidad de

carbono disponible (Tabla 5.1.1.3), puede también haber contribuido a una mayor actividad microbiana en el proceso de nitrificación y desnitrificación y, en consecuencia, a observar una mayor emisión de N_2O en este manejo que en SDA (Granli y Bockman, 1994; Kreye et al., 2007).

5.4.5. POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL

En la Tabla 5.4.5.1 se muestran los valores de potencial de calentamiento global (GWP; acrónimo del inglés Global Warming Potential) correspondientes a los diferentes manejos del cultivo, y durante los tres años de estudio. Por lo que a nuestro conocimiento se refiere, estos son los primeros registros de GWP en sistemas de producción de arroz que combinan, además del manejo tradicional con laboreo e inundación, siembra directa y riego por aspersión. En general, las prácticas de manejo influyeron significativamente en la producción y consumo de los gases analizados. El tratamiento con laboreo convencional e inundación (CTI) presentó los valores más elevados de GWP con índices de 19.5, 13.0 y 23.5 Mg de CO₂ equivalente ha⁻¹ en 2011, 2012 y 2013, respectivamente, reflejando las elevadas emisiones de CO₂ producidas durante el laboreo y, especialmente, las importantes emisiones de CH₄ producidas tras la descomposición de la materia orgánica en condiciones de anaerobiosis. Similares valores de GWP a los encontrados en nuestro estudio, especialmente en el tercer año, fueron revelados por otros autores (Grace et al., 2003; Ahmad et al., 2009) en cultivos de arroz también con laboreo e inundación, aunque en condiciones edafoclimáticas diferentes. Por el contrario, nuestros valores en CTI fueron más elevados que los obtenidos por Datta et al. (2009) y Zhang et al. (2010) también en cultivos de arroz con laboreo e inundación en zonas climáticas diferentes a las de nuestro estudio, aunque en trabajos que solamente computaron N₂O y CH₄.

De la Tabla 5.4.5.1 se desprende que CH₄ fue el primero de los gases de efecto invernadero que más CO₂ equivalente produjo en CTI durante los tres años de estudio, seguido del CO₂ y N₂O contribuyendo, de media en los tres años, al 47, 36 y 17% del total, respectivamente. Estos resultados confirman que los esfuerzos para reducir GWP en el cultivo del arroz deberán ser dirigidos hacia estrategias que mitiguen, principalmente, las emisiones de CH₄ (Yu et al., 2004; Zou et al., 2005; Pittelkow et al., 2013). Aunque el orden en las proporciones que representaron cada uno de los gases en GWP (CH₄>CO₂>N₂O) coincidió con el obtenido por otros autores como Ahmad et al. (2009), en este estudio llevado a cabo en China la proporción de CH₄ (63%) fue más elevada que en la de nuestro estudio, mientras que la de N₂O fue más baja (6%), poniendo de manifiesto la importancia no sólo del manejo del cultivo en la emisión de gases, sino que también de las condiciones edafoclimáticas en las que se lleve a cabo.

Tabla 5.4.5.1. Potencial relativo de calentamiento global de los diferentes sistemas de producción durante el ciclo de cultivo de arroz.

Año	Tratamiento	N ₂ O (Mg CO ₂ equivalente ha ⁻¹)	CH ₄ (Mg CO ₂ equivalente ha ⁻¹)	CO ₂ (Mg CO ₂ equivalente ha ⁻¹)	GWP (Mg CO ₂ equivalente ha ⁻¹)
2011	SD7A	3.28bB	-0.276aA	5.94aA	8.94aA
	SDA	2.23aB	-0.027aA	5.57aAB	7.77aA
	SDI	2.42aA	5.15bB	5.87aB	13.4bA
	CTA	4.33cB	0.183aB	9.66cA	14.2bA
	CTI	3.45bA	8.05bA	7.98bB	19.5cAB
2012	SD7A	2.06abA	-0.148aAB	8.99bB	10.9abAB
	SDA	2.14abB	-0.036aA	5.10aA	7.20aA
	SDI	3.15cAB	2.57abAB	4.12aA	9.84abA
	CTA	1.29aA	0.034aA	9.63bA	11.0abA
	CTI	2.59bcA	5.91bA	4.53aA	13.0bA
2013	SD7A	2.74aAB	0.018aB	9.62bcB	12.4abB
	SDA	1.02aA	0.034aA	6.73aB	7.78aA
	SDI	7.15bB	1.64aA	6.06aB	14.9bA
	CTA	1.49aA	-0.028aA	11.4cA	12.9abA
	CTI	3.43aA	12.5bA	7.52abB	23.5cB

GWP: potencial de calentamiento global relativo a CO₂; factor para CH₄: 25; factor para N₂O: 298.

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año (p<0.05).

Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento (p<0.05).

La implantación de siembra directa en cultivos sometidos a inundación supuso una disminución del GWP con índices en SDI 1.4, 1.3 y 1.6 veces inferiores a los de CTI en 2011, 2012 y 2013, respectivamente (Tabla 5.4.5.1), debido a los descensos registrados en las emisiones de CO₂ y, especialmente, de CH₄. El valor medio de GWP para los tres años de estudio fue de 12.7 Mg de CO₂ equivalente ha⁻¹, cantidad 1.8 veces inferior a la obtenida por Ahmad et al. (2009) también en suelos inundados y no labrados. Como cabría esperar, y a diferencia de lo sucedido en CTI, en CTA CO₂ representó el primer gas de efecto invernadero con una contribución media de los tres años superior al 81% del total de CO₂ equivalente, seguido de N₂O y CH₄ con contribuciones medias del 18 y 1%, respectivamente.

Con la implantación del riego por aspersión se observó un descenso de GWP, especialmente en el tratamiento con no laboreo (SDA) en el que se registraron los valores más bajos de GWP durante los tres años del estudio (Tabla 5.4.5.1), coincidiendo con los resultados obtenidos por Weller et al. (2015). Así, con respecto a CTI, mientras que las

cantidades de CO₂ equivalentes fueron 1.4, 1.2 y 1.8 veces inferiores en CTA, en SDA fueron 2.5, 1.8 y 3 veces inferiores en 2011, 2012 y 2013, respectivamente. No obstante, destacar que en el tratamiento con mayor antigüedad en la implantación de siembra directa (SD7A) los valores de GWP fueron superiores a los de SDA, especialmente en el último año (2013) en el que las cantidades de CO₂ equivalente fueron similares en SD7A y CTA (Tabla 5.4.5.1), hecho atribuido, principalmente, a la mayor emisión de CO₂ registrada en SD7A (Tabla 5.4.5.1) coincidiendo con su mayor contenido en carbono orgánico (Tabla 5.1.1.3).

Aunque en todos los tratamientos con aspersión CO₂ fue el primero de los gases de efecto invernadero que más CO₂ equivalente produjo, seguido de N₂O (Tabla 5.4.5.1), la producción de cada uno de ellos varió, significativamente, en función del tipo de laboreo. Así, en relación con el valor medio obtenido durante los tres años de estudio, mientras que CO₂ contribuyó al 81, 76 y 75% al CO₂ equivalente, N₂O lo hizo al 18, 24 y 25% en CTA, SDA y SD7A, respectivamente. Está misma tendencia, aunque con diferentes proporciones, fue observada por Maris et al. (2015) con riego intermitente en el cultivo del arroz.

Finalmente, en la Tabla 5.4.5.2 se representan los valores de GWP_R (kg CO₂ eq kg grano⁻¹), parámetro que expresa la cantidad total de CO₂ equivalente emitida por kg de arroz producido, en lugar de por superficie. Este parámetro resulta útil para determinar la capacidad de un sistema para abordar el doble objetivo de la “intensificación” sostenible: protección de los recursos naturales, al mismo tiempo que se garantiza la seguridad alimentaria mundial (Nemecek et al., 2012; Pittelkow et al., 2014; Linnquist et al., 2015). Los datos de rendimiento necesarios para el cálculo de GWP_R fueron obtenidos de un trabajo anterior realizado por Sánchez-Llerena (2014) en las mismas parcelas y con los mismos tratamientos que los incluidos en el presente estudio. Como se indicó en el trabajo mencionado, el primer año de estudio (año 2011) los rendimientos que se obtuvieron fueron muy bajos debido a la invasión generalizada de malas hierbas en todos los tratamientos, motivo por el que este año ha sido omitido en el cálculo de GWP_R.

Aunque, por lo que a nuestro conocimiento se refiere, estos registros de GWP_R son los primeros obtenidos en sistemas de siembra directa y aspersión, los valores en CTI fueron similares a los de Nemecek et al. (2012) quienes revelaron que en este sistema

tradicional GWP_R varió entre 1.8 y 2.9 kg CO₂ eq kg grano⁻¹, mostrando este cereal los valores más elevados de los 27 cultivos diferentes que fueron comparados por dichos autores. De la observación de la Tabla 5.4.5.2 se desprende que, en los dos años seleccionados, los valores de GWP_R más elevados se obtuvieron en los tratamientos con laboreo convencional, con cantidades superiores en CTA que en CTI en 2012, y sin diferencias entre ambos tratamientos en 2013. En 2012, la implantación de siembra directa supuso un descenso de GWP_R en SDI, SDA y SD7A de 44, 25 y 44% respecto a CTI, y de 64, 51 y 64% respecto a CTA, respectivamente. Sin embargo en 2013, estos descensos fueron del 18, 65 y 38% en SDI, SDA y SD7A, respecto a la media de los suelos con laboreo convencional (CTA y CTI).

Tabla 5.4.5.2. Efecto de los diferentes sistemas de producción sobre el potencial relativo de calentamiento global normalizado con base al rendimiento agronómico (kg CO₂ eq kg grano⁻¹) y sobre las producciones de arroz (kg ha⁻¹).

		SD7A	SDA	SDI	CTA	CTI
2012	*Rendimiento (kg ha ⁻¹)	9805eB	4844bA	8857dB	3590aA	6556cA
	GWP_R (kg CO ₂ eq kg grano ⁻¹)	1.11aA	1.49abB	1.11aA	3.06cB	1.98bA
2013	*Rendimiento (kg ha ⁻¹)	7397cA	8229dB	6719bA	4784aB	8926eB
	GWP_R (kg CO ₂ eq kg grano ⁻¹)	1.68bA	0.946aA	2.22cB	2.70dA	2.63dB

*Rendimiento Agronómico obtenido del trabajo de Sánchez-Llerena (2014).

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos dentro de un mismo año ($p < 0.05$).
Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre años dentro de un mismo tratamiento ($p < 0.05$).

Por otra parte, cabe destacar que la reducción de GWP_R observada en SD7A en 2012 (44%) y en 2013 (36%), con respecto al manejo convencional en inundación (CTI), supuso, además, un incremento del rendimiento del 49% en el primero de ellos, y un descenso del 17% del mismo en el segundo (Tabla 5.4.5.2) aunque, en ambos casos, la implantación de estos tratamientos sin laboreo y riego por aspersión significó un ahorro en la cantidad de agua aplicada superior al 75% (Tabla 4.3.1). Estos resultados ponen de relieve el potencial que, desde un punto de vista agronómico y ambiental, conlleva la

utilización de manejos que combinan siembra directa y riego por aspersión, como estrategia alternativa sostenible al cultivo tradicional del arroz, con elevada productividad y, al mismo tiempo, el mínimo impacto por unidad de rendimiento sobre el calentamiento global.



6. CONCLUSIONES

**U
EX**

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo permiten obtener las siguientes conclusiones:

- 1) La implantación de sistemas de producción de arroz aeróbico, en combinación con técnicas de siembra directa, produce mejoras significativas en propiedades físicas, físico-químicas y biológicas del horizonte superficial edáfico, especialmente a medio-largo plazo.
- 2) La capacidad de adsorción del herbicida MCPA fue superior a la de Bentazona, independientemente del tipo de manejo aplicado aunque, ambos compuestos, poseen una débil capacidad de adsorción característica de herbicidas ácidos. Las isothermas de adsorción de ambos herbicidas fueron de tipo L, según la clasificación de Giles.
- 3) En general, a corto plazo, la capacidad de adsorción de Bentazona y MCPA aumentó tras la implantación del sistema de producción aeróbico con siembra directa en comparación con el manejo aeróbico con laboreo convencional. Igualmente, a medio-largo plazo, la implementación de siembra directa en sistemas aeróbicos mejoró la capacidad de adsorción de ambos herbicidas, especialmente de Bentazona. Además, a medio-largo plazo, la implantación de sistemas de producción de arroz aeróbico con siembra directa presentó menor reversibilidad de los procesos de adsorción, en ambos compuestos, en comparación con el sistema tradicional.
- 4) Para ambos herbicidas los factores determinantes de la adsorción fueron COT y pH edáfico. Sin embargo, mientras que en Bentazona la adsorción dependió más del contenido en materia orgánica del suelo, en el caso de MCPA estuvo más influenciada por el pH del mismo.
- 5) En condiciones de laboratorio la disipación de MCPA fue muy superior a la de Bentazona en todos los sistemas de manejo y años del estudio. Independientemente del tipo de manejo y riego, la disipación de Bentazona fue más rápida en condiciones aeróbicas que anaeróbicas, mientras que la de MCPA fue similar en

ambas situaciones. No obstante, cuando el experimento se realizó en aerobiosis, MCPA mostró mayor persistencia en los suelos de sistemas con inundación que en los de aspersión. Sin embargo, estas diferencias fueron atenuadas en anaerobiosis probablemente debido a la mejor adaptación de los microorganismos a degradar MCPA en estas condiciones. En todo caso, en comparación con el sistema tradicional con laboreo e inundación, a medio-largo plazo la implantación de siembra directa con aspersión aumentó la disipación de MCPA en aerobiosis y anaerobiosis, así como la de Bentazona en aerobiosis. El efecto contrario fue observado para este herbicida en anaerobiosis, en consonancia con la esperable menor adaptación de los microorganismos a degradarlo en ausencia de oxígeno, tras permanecer el suelo al menos siete años sin inundar.

- 6) Aunque la lixiviación de MCPA y Bentazona fue muy elevada en todos los manejos, la utilización de columnas con suelo inalterado produjo una fuerte disminución de las cantidades lixiviadas de ambos herbicidas. El riesgo de contaminación por lixiviación fue superior en el caso de Bentazona que en el de MCPA, independiente del tipo de manejo aplicado al cultivo del arroz. No obstante, la implementación del sistema de producción aeróbica con siembra directa minimizó la lixiviación de ambos herbicidas y, en consecuencia, el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por los mismos. El nivel de lixiviación de ambos herbicidas fue inversamente proporcional a la cantidad de materia orgánica humificada presente en los suelos.
- 7) En condiciones reales de campo la movilidad de Bentazona y MCPA fue también muy elevada, dependiendo el movimiento de ambos herbicidas de la cantidad de agua aplicada en cada sistema de manejo observándose, así, un descenso más rápido de los dos compuestos en los perfiles de los suelos con inundación, especialmente en los que aplican laboreo convencional.
- 8) La persistencia de Bentazona en condiciones de campo fue menor que la obtenida en laboratorio debido a las condiciones estáticas y flujos dinámicos característicos de estudios en laboratorio y campo, respectivamente. Sin embargo, la persistencia de MCPA fue muy similar en campo y laboratorio. No obstante, obviando el aspecto cuantitativo, el comportamiento de ambos herbicidas en campo coincidió

con el observado en laboratorio para cada uno de ellos. Así, a medio-largo plazo la implantación de sistemas aeróbicos con siembra directa aumentó la disipación de Bentazona y MCPA.

- 9) Los sistemas de producción de arroz afectaron de forma diferente a las emisiones de gases de efecto invernadero, en función del gas considerado. Las emisiones más bajas de CO₂, N₂O y CH₄ se producen en los cultivos de arroz con siembra directa y riego por aspersión en los que, incluso, se observa fijación de CH₄ por el suelo. Aunque las mayores emisiones de los tres gases se obtuvieron en sistemas con laboreo tradicional, mientras que los flujos de N₂O y CH₄ más elevados se producen en estos manejos con inundación, los correspondientes de CO₂ se registraron en los de aspersión. No obstante, a medio-largo plazo las emisiones de N₂O y CO₂ en sistemas con siembra directa y aspersión fueron más elevadas que las obtenidas en estos sistemas con menor antigüedad en su implantación, aunque siempre inferiores a las registradas en cultivos con laboreo, independientemente del tipo de riego que reciban.
- 10) Con respecto al cultivo tradicional con inundación, el sistema de siembra directa y riego por aspersión reduce, de media, un 60% el potencial de calentamiento global expresado en kg de CO₂ eq ha⁻¹ (GWP), y un 45% el mismo índice expresado en kg de CO₂ eq kg grano⁻¹ (GWP_R), indicando el mínimo impacto por unidad de rendimiento que ocasiona esta forma alternativa de cultivar arroz sobre el calentamiento global.

En resumen, en condiciones edafoclimáticas de las Vegas del Guadiana (Extremadura), el sistema de producción de arroz aeróbico aplicando técnicas de siembra directa se reveló como una alternativa eficaz para, a medio-largo plazo, mejorar la calidad del suelo, y minimizar el riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por los herbicidas Bentazona y MCPA, frecuentemente utilizados en este cultivo. Además, este sistema puede ser considerado como una estrategia muy útil para reducir las emisiones de CO₂, N₂O y CH₄, y producir arroz con el mínimo impacto sobre el calentamiento global.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- Abernathy, J.R., Wax, M. 1973. Bentazone mobility and sorption in twelve Illinois soils. *Weed Science* 21, 224-227.
- (AEPLA) Asociación Empresarial para la protección de las plantas. 2011. www.aepla.es/ (enlaces cifras y temas de interés). Consultado el 23/06/2012.
- (AEPLA) Asociación Empresarial para la protección de las plantas. 2015. www.aepla.es/evolucion-del-mercado. Consultado el 17/03/2015.
- Afzalnia, S., Karami, A., Alavimanesh, S.M. 2012. Comparing conservation and conventional tillage methods in corn-wheat rotation. In: *International Conference of Agricultural Engineering*, Valencia, Spain.
- Agroquímica. 2015. <http://www.agroquimica.es>. Artículo electrónico publicado el 04/07/2014. Consultado el 18/03/2015.
- Aguilar, M. 2001. *Cultivo del arroz en el sur de España*. Caja de Ahorros El Monte, Sevilla.
- Ahmad, S., Li, C., Dai, G., Zhan, M., Wang, J., Pan, S., Cao, C. 2009. Greenhouse gas emission from direct seeding paddy field under different rice tillage systems in central China. *Soil and Tillage Research* 106, 54-61.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. 1985. *Humic substances in soil, sediments, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. John Wiley and Sons, New York.
- Alam, M.K., Islam, M.M., Salahin, N., Hasanuzzaman. 2014. Effect of Tillage Practices on soil properties and crop productivity in Wheat-Mungbean-Rice cropping system under subtropical climatic conditions. *The Scientific World Journal*, ID 437283, DOI: 10.1155/2014/437283, 15 pages.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 54, 717-724.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Ortega-Calvo, J.J., Cornejo, J. 2003. Effect of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazina. *Soil Use and Management* 19, 150-156.

- Ali, M.A., Lee, C.H., Lee, Y.B., Kim, P.J. 2009. Silicate fertilization in no-tillage rice farming for mitigation of methane emission and increasing rice productivity. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 132, 16-22.
- Alister, C., Araya, M., Kogan, M. 2011a. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Ciencia e Investigación Agraria* 38, 243-251.
- Alister, C.A., Araya, M.A., Kogan, M. 2011b. Adsorption and desorption variability of four herbicides used in paddy rice production. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B* 46, 62-68.
- Allen, R., Walker, A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metolachlor, metolachlor and metribuzin. *Soil Science* 18, 95-111.
- Alletto, L., Benoit, P., Bolognesi, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriuso, E. 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research* 128, 97-103.
- 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, 367-400.
- Allievi, L., Gigliotti, C., Salardi, C., Valsecchi, G., Brusa, T., Ferrari, A. 1996. Influence of the herbicide bentazon on soil microbial community. *Microbiological Research* 151, 105-111.
- Allison, L.E. 1973. Oversaturation method for preparing saturation extract for salinity appraisal. *Soil Science* 116, 65-69.
- Álvarez, R., Álvarez, C. 2000. Soil organic matter pools and their association with carbon mineralization kinetics. *Soil Sciences Society of America Journal* 64, 184-189.
- Álvarez, R., Steinbach, H.S. 2009. A review of the effects of tillage systems on some soil physical properties, water content, nitrate availability and crops yield in the Argentine Pampas. *Soil and Tillage Research* 104, 1-15.

- Álvarez-Benedí, J., Cartón, A., Fernández, J.C. 1998. Sorption of Tribenuron-methyl, Chlorsulfuron, and Imazamethabenz-methyl by soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 2840-2844.
- Alvear, M., López, R., Rosas, A., Espinoza, N. 2006. Efecto de la aplicación de herbicidas en condiciones de campo sobre algunas actividades biológicas. *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal* 1, 64-76.
- Anastasic, C., Dowding, M., Simpson, V.J. 1992. Future CH₄ emission from rice production. *Journal Geophysical Research* 97, 7521-7525.
- Andreu, O. 2008. Evaluación de riesgos ambientales del uso de plaguicidas empleados en el cultivo del arroz en el Parque Natural de La Albufera de Valencia. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Departamento de Biotecnología. Valencia, España.
- Araki, D., Takase, I., Motoyama, N. 2003. Leaching of pesticides applied to an experimental putting green and their fate in a reservoir. *Journal of Pesticide Sciences* 28, 76-82.
- Araldi, R., Velini, E.D., Giroto, M., Carbonari, C.A., Sampaio, T.F., Trindade, M.L.B. 2011. Relationship between water consumption and herbicide absorption in weeds and sugarcane. *Planta Daninha* 29, 1045-1051.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C., García-Rio, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystem and Environment* 123, 247-260.
- Arlauskienė, A., Maikstėnienė, S., Slepėtienė, A. 2010. Effect of cover crops and straw on the humic substances in the clay loam Cambisol. *Agronomy Research* 8, 397-402.
- Armstrong, D.E., Konrad, J.G. 1974. Nonbiological degradation of pesticides. In: W.D. Guenzi (Ed.), *Pesticides in soil and water*, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 3-33.
- Aslam, S., Iqbal, A., Deschamps, M., Recous, S., Garnier, P., Benoit, P. 2015. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-

- metolachlor and glyphosate: A soil column experiment. *Pest Management Science* 71, 278-291.
- Aulakh, M.S., Wassmann, R., Renneberg, H. 2000. Methane emissions from rice fields-quantification, mechanisms, role of management and mitigation options. *Advances in Agronomy* 70, 193-260.
- Aylmore, L.A.G., Kookana, R.S. 1993, Description and prediction of pesticide leaching. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics* 14, 287-296.
- Bailey, G.W., White, J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 12, 324-332.
- Bailey, G.W., White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Review* 32, 29-92.
- Balesdent, J., Chenu, C., Balabane, M. 2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil and Tillage Research* 53, 215-230.
- Balesdent, J., Mariotti, A., Boisgontier, D. 1990. Effect of tillage on soil organic carbon mineralization estimated from ^{13}C abundance in maize fields. *Journal of Soil Science* 41, 587-596.
- Ball, B.C., Scott, A., Parker, J.P. 1999. Field N_2O , CO_2 and CH_4 fluxes in relation to tillage, compaction and soil quality in Scotland. *Soil and Tillage Research* 53, 29-39.
- Banco Mundial. Indicadores Mundiales de Desarrollo. 2007. www.bancomundial.org. Consultado el 22/06/2007.
- Bandyopadhyay, K., Mohanty, M., Painuli, D., Misra, A., Hati, K., Mandal, K., Ghosh, P., Chaudhary, R., Acharya, C. 2003. Influence of tillage practices and nutrient management on crack parameters in a Vertisol of central India. *Soil and Tillage Research* 71, 133-142.
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. 1996. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Science* 49, 65-75.
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of pesticides. *Pesticide Science* 49, 65-75.

- Beare, M.H., Gregorich, E.G., St-Georges, P. 2009. Compaction effects on CO₂ and N₂O production during drying and rewetting of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 611-621.
- Beck, A.J., Johnston, A.E.J., Jones, K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23, 219-248.
- Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B. 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21-33.
- Belder, P., Bouman, B.A.M., Cabangon, R., Guoan, L., Quilang, E.J.P., Yuanhua, L., Spiertz, J.H.J., Toung, T.P. 2004. Effect of water-saving irrigation on rice yield and water use in typical lowland conditions in Asia. *Agricultural Water Management* 65, 193-210.
- Bending, G.D., Lincoln, S.D., Edmondson, R.N. 2006. Spatial variation in the degradation rate of the pesticides isoproturon, azoxystrobin and diflufenican in soil and its relationship with chemical and microbial properties. *Environmental Pollution* 139, 279-287.
- Bergstrom, D.W., Monreal, C.M., King, D. 1998. Sensitivity of soil Enzyme Activities to Conservation Practices. *Soil Science Society of America Journal* 62, 1286-1295.
- Beulke, S., van Beinum, W., Brown, C.D., Mitchell, M., Walker, A. 2005. Evaluation of simplifying assumptions on pesticide degradation in soil. *Journal Environmental Quality* 34, 1933-1943.
- Bhan, S., Mohan, L., Srivastavas, C.V. 2014. Relative larvicidal potentiality of nano-encapsulated Temephos and Imidacloprid against *Culex quinquefasciatus*. *Journal of Asia-Pacific Entomology* 17, 787-791.
- Blake, G.R., Hartge, K.H. 1986. Bulk density. In: A. Klute (Ed.), *Methods of soil analysis, Part 1. Physical and Mineralogical methods: Agronomy monograph*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 363-375.
- Blanco, O. 2014. *Agronomía del cultivo del arroz en riego por aspersión: variedades, riego, fertilización y control de malas hierbas*. Tesis Doctoral. Universidad de Lleida, Escuela

- Técnica Superior de Ingeniería Agraria, Departamento de Producción Vegetal y Ciencia Forestal. Cataluña, España.
- Blanco-Moure, N., García, R., Blesa, A., López, M. 2011. Long-Term effect of No Tillage on soil organic matter fractions in rainfed Aragon (NE Spain). *Spanish Journal of Soil Science* 1, 116-121.
- Blasioli, S., Braschi, I., Gessa, C. 2011. The fate of herbicides in soil. In: A. Kortekamp (Ed.), *Herbicides and Environment*, InTech, Rijeka, Croatia, pp. 175-195.
- Boesten, J.J.T.I., van der Pas, L.J.T. 2000. Movement of water, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: the Vredepeel data set. *Agricultural Water Management* 44, 21-42.
- Boivin, A., Cherrier, R., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M. 2004. Time effect on bentazone sorption and degradation in soil. *Society of Chemical Industry. Pest Management Science* 60, 809-814.
- Boivin, A., Cherrier, R., Schiavon, M. 2005. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* 61, 668-676.
- Bolan, N.S., Baskaran, S. 1996. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils. *Australian Journal of Soil Research* 34, 1041-1053.
- Bollag, J.M. 1992. Decontaminating soil with enzymes. *Environmental Science and Technology* 26, 1876-1881.
- Borell, A., Garside, A., Shu, F.K. 1997. Improving efficiency of water for irrigated rice in a semi-arid tropical environment. *Field Crops Research* 52, 231-248.
- Borja, R., Rincón, B., Raposo, F. 2006. Anaerobic biodegradation of two-phase olive mill solid wastes and liquid effluents: Kinetic studies and process performance. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1450-1462.
- Bouchard, D.C., Lavy, T.L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *Journal Environmental Quality* 14, 181-186.
- Bouchard, D.C., Lavy, T.L., Lawson, E.R. 1985. Mobility and persistence of hexazinone in a forest Watershed. *Journal Environmental Quality* 14, 229-233.

- Bouman, B.A.M. 2001. Water-efficient management strategies in rice production. International Rice Research Notes 16.2, International Rice Research Institute (IRRI), Los Banos, Philippines, pp. 17–22.
- Bouman, B.A.M., Lampayan, R.M., Tuong, T.P. 2007. Water management in irrigated rice: coping with water scarcity. International Rice Research Institute (IRRI), Los Baños, Philippines.
- Bouman, B., Peng, S., Castañeda, A., Visperas, R. 2005. Yield and water use of irrigated tropical aerobic rice systems. *Agricultural Water Management* 74, 87-105.
- Bouman, B.A.M., Tuong, T.P. 2001. Field water management to save water and increase its productivity in irrigated rice. *Agricultural Water Management* 49, 11-30.
- Bouman, B.A.M., Yang, X., Wang, H., Wang, Z., Zhao, J., Chen, B. 2006. Performance of aerobic rice varieties under irrigated conditions in North China. *Field Crop Research* 97, 53-65.
- Bouwman, A. 1996. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutrient cycling in agroecosystems*. 46, 53-70.
- Bowman, B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor y terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environmental Toxicology Chemical* 8, 485-491.
- Bowman, B.T., Sans, W.W. 1985. Partitioning behaviour of insecticides in soil-water systems. Adsorbent concentration effects. *Journal Environmental Quality* 14, 265-269.
- Bremner, J.M., Mulvaney, C.S. 1982. Nitrogen-Total. In: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds.), *Methods of soil analysis*, Soil Science Society of America Special Publication nº 9 part 2, pp. 595-624.
- Bronson, K.F., Neue, H.U., Abao Jr., E.B., Singh, U. 1997. Automated Chamber measurements of Methane and Nitrous oxide flux in a Flooded rice soil: I. Residue, Nitrogen and Water management. *Soil Science Society of America Journal* 61, 981-987.
- Bruna, F., Celis, R., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A. 2009. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1476-1481.

- Brzezinska, M., Stepniewska, Z., Stepniewski, W. 1998. Soil oxygen status and dehydrogenase activity. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 1783-1790.
- Brzezinska, M., Stepniewski, W., Stepniewska, Z., Przywara, G., Włodarczyk, T. 2001. Effect of oxygen deficiency on soil dehydrogenase activity in a pot experiment with triticale cv Jago vegetation. *International Agrophysics* 15, 145-149.
- Burrows, H.D., Canle, L.M., Santaballa, J.A., Steenken, S. 2003. Reaction pathway and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67, 71-108.
- Cabangon, R.J., Tuong, T.P., Castillo, E.G., Bao, L.X., Lu, G., Wang, G., Bouman, B.A.M., Li, Y., Chen, C., Wang, J. 2004. Effect of irrigation method and N-fertilizer management on rice yield, water productivity and nutrient-use efficiencies in typical lowland rice conditions in China. *Paddy Water Environment* 2, 195-206.
- Cabrera, A., Cox, L., Fernández-Hernández, A., Civantos, C., Cornejo, J. 2009. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: Effect on herbicide retention. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 132, 260-266.
- Cabrera, A., Cox, L., Koskinen, W.C., Sadowsky, M.J. 2008a. Availability of Triazine Herbicides in Aged Soils Amended with Olive Oil Mill Waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 4112-4119.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C. 2011. Comparative sorption and leachin study of the herbicides Fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic Acid (MCPA) in a soil amended with biochars and others sorbents. *Journal of agricultural and food chemistry* 59, 12550-12560.
- 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. *Science of The Total Environment* 470-471, 438-443.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Cornejo, J. 2008b. Effect of an organic residue on herbicide field dissipation. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 109, 599-604.

- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W.C., Cornejo, J. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4828-4834.
- Cabrera, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, A., 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, 133-141.
- Cabrera, A., Trigo, C., Cox, L., Celis, R., Cornejo, J. 2008c. A comparative study of the use of organoclay-based formulations and organics amendment to reduce the leaching of the herbicide MCPA in soil. *Clean Soil Air Water* 36, 990-995.
- Calderón, M.J., Hermosín, M.C., Moreno, F., Cornejo, J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. In: R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón (Eds.), *IV Línea de Investigación Zona No Saturada*, Tenerife, pp. 83-88.
- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145-177.
- Cañero, A.I. 2012. Uso de residuos de almazara como enmienda orgánica: efecto en el comportamiento de herbicidas, parámetros fisiológicos del cultivo y población microbiana del suelo. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Departamento de Agroquímica y Degradación de suelos. Andalucía, España.
- Cañero, A.I., Becerra, D., Cornejo, J., Hermosín, M.C., Albarrán, A., López-Piñeiro, A., Cox, L. 2012. Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behaviour. *Science of the total Environment* 433, 198-205.
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Fernández-Laespada, M.E., Calvo-Seronero, L., Sánchez-San Román, F.J. 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Research* 37, 928-938.
- Carrizosa, M.J., Calderon, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2000. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Science Total Environmental* 247, 285-293.
- Carter, M.R. 2002. Soil quality for sustainable land management. *Agronomy Journal* 94, 38-47.

- Caseley, J.C., Leah, J.M., Riches, C.R., Valverde, B.E. 1996. Combating propanil resistance in *Echinochloa colona* with synergists that inhibit acylamidase and oxygenases. In: Second International Weed Control Congress (Ed.), International Weed Science Society, Copenhagen, pp. 455–460.
- Cavero, J., Zaragoza, C., Cirujeda, A., Anzalone, A., Faci, J.M., Blanco, O. 2011. Selectivity and weed control efficacy of some herbicides applied to sprinkler irrigated rice (*Oryza sativa* L.). Spanish Journal of Agricultural Research 9, 597-605.
- Chauhan, B.S. 2013. Effect of tillage systems, seeding rates, and herbicides on weed growth and grain yield in dry-seeded rice systems in the Philippines. Crop protection 54, 244-250.
- Chauhan, B.S., Abugho, S.B. 2013. Effects of water regime, nitrogen fertilization, and rice plant density on growth and reproduction of lowland weed *Echinochloa crus-galli*. Crop Protection 54, 142-147.
- Chauhan, B.S., Johnson, D.E. 2010. Response of rice flatsedge (*Cyperus iria*) and barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) to rice interference. Weed Science 58, 204-208.
- Chauhan, B.S., Johnson, D.E. 2011. Row spacing and weed control timing affect yield of aerobic rice. Field Crops Research 121, 226-231.
- Chauhan, B.S., Mahajany, G., Sardanay, V., Timsina, J., Jat, M.L. 2012. Productivity and sustainability of the rice-wheat cropping system in the Indo-Gangetic plains of the Indian subcontinent: problems, opportunities, and strategies. Advances in Agronomy 117, 315-369.
- Che, M., Loux, M.M., Traina, S.J., Logan, T.J. 1992. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic-acid. Journal of Environmental Quality 21, 698-703.
- Cheng, H.H., Lehmann, R.G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. Weed Science 33, 7-10.
- Chester, G., Simsiman, G.V., Levy, J., Alhajjar, B.J., Fathulla, R.N., Harkin, J.M. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 110, 1-74.

- Chiou, C.T. 1989. Theoretical considerations of partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: B.L. Sawhney, K.W. Brown (Eds.), Reactions and movement of organic chemicals in soils, Soil Science Society of America, Special Publication 22, Madison, Wisconsin, pp. 1-29.
- Chiou, C.T., Kile, D.E. 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environmental Science Technology* 28, 1139–1144.
- Chiou, C.T., Shoup, T.D. 1985. Soil sorption of organic vapors and effect of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environmental Science Technology* 16, 4-10.
- Chiou, C.T., Shoup, T.D., Porter, P.E. 1985. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Organization Geochemical* 8, 9-14.
- Chowdhury, A., Pradhan, S., Saha, M., Sanval, N. 2008. Impact of pesticides on soil microbiological parameters and possible bioremediation strategies. *Indian Journal of Microbiology* 48, 114-127.
- (CICOPLAFEST) Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas. 1998. Catálogo Oficial de Plaguicidas.
- Clark, A.N., Plumb, P.D., Subramanyan, T.K., Wilson, D.J. 1974. Soil clean-up by surfactant washing. 1. Laboratory results and mathematical modeling separation. *Science Technology* 26, 301-343.
- Clay, S.A., Koskinen, W.C., Almaras, R.R., Dowdy, R.H. 1988. Differences in herbicide adsorption by soil using several soil pH modification techniques. *Journal Environmental Science Health* 23, 559-5733.
- Clerget, B., Bueno, C., Quilty, J.R., Correa Jr., T.Q., Sandro, J. 2014. Modifications in development and growth of a dual-adapted tropical rice variety grown as either a flooded or an aerobic crop. *Field Crop Research* 155, 134-143.
- Coast, O., Ellis, R.H., Murdoch, A.J., Quiñones, C., Jagadish, K.S.V. 2015. High night temperature induces contrasting responses for spikelet fertility, spikelet tissue temperature, flowering characteristics and grain quality in rice. *Functional Plant Biology* 42, 149-161.

- Connick, W.J. 1982. Controlled release of the herbicides 2,4-D and dichlobenil from alginate gels. *Journal Application Polymeral Science* 27, 3341-3348.
- Conrad, R. 1996. Soil Microorganisms as Controllers of Atmospheric Trace Gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O and NO). *Microbiological Reviews* 60, 609-640.
- Cornejo, J., Hermosín, M.C., Celis, R., Cox, L. 2005. Methods to determine sorption of Pesticidas and Other Organic Compounds. In: J. Álvarez-Benedí, R. Muñoz-Carpena (Eds.), *Soil-Water-Solute process characterization: An integrated approach*, pp. 435-463.
- Cornejo, J., Hermosín, M.C., White, J.L., Barnes, J.R., Hem, S.L. 1983. Role of ferric iron in oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals* 31, 109-112.
- Cox, L., Calderon, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1999a. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *Journal Environmental Quality* 28, 605-610.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Becker, A., Cornejo, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agricultural Ecosystems and Environmental* 65, 151-161.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1994a. Leaching of pesticides as related to sorption and porosity of soils. In: British Crop Protection Council (Ed.), *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference on Pests and Diseases* 3, 1325-1330.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2000a. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 93-99.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Zsolnay, A., Zeller, K. 2000b. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of dissolved organic matter. *Environmental Science Technology* 34, 4600-4605.
- Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1994b. Adsorption and desorption of the herbicide thiazafluron as a function of soil properties. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58, 305-314.

- Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1999b. Leaching of simazine in organic amended soils. *Communication Soil Science Plant Analysis* 30, 1697-1706.
- Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *European Journal of Soil Science* 58, 714-721.
- Cox, L., Walker, A., Welch, S.J. 1996. Evidence for accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticide Science* 48, 253-260.
- Crespín, M.A., Gallego, M., Valcárcel, M., González, J.L. 2001. Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environmental Science and Technology* 35, 4265-4270.
- Dalal, R.C. 1989. Long-Term Effects of No-Tillage, Crop Residue, and Nitrogen Application on Properties of a Vertisol. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1511-1515.
- Datta, A., Nayak, D.R., Sinhababu, D.P., Adhya, T.K. 2009. Methane and nitrous oxide emissions from an integrated rainfed rice-fish farming system of Eastern India. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 129, 228-237.
- Dayley, O.D. 1991. Preparation and characterization of cyclodextrin complexes of selected herbicides. In: R.B. Friedman (Ed.), *Biotechnology of amyloextrin oligosaccharides*. American Chemical Society 458, Wasinton D.C., pp. 317-330.
- Dayley, O.D. 1993. Polymeric microcapsules of herbicides atrazine y metribuzin: preparation and evaluation of controlled release properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, 1517-1522.
- De Carvalho, I., Bueno, F. 2007. Uso de parámetros microbiológicos como indicadores para evaluar la calidad del suelo y la sustentabilidad de los agroecosistemas. In: R. Diaz (Ed.), *Aportes de la Ciencia y la Tecnología al manejo productivo y sustentable de los suelos del cono sur*, Montevideo, Uruguay, pp. 69-80.
- Delgado-Moreno, L., Almendros, G., Peña, A. 2007. Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments - Effect on sorption-desorption of triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 836-843.

- Delgado-Moreno, L., Sánchez, L., Castillo, A., Peña, A. 2003. Movilidad del herbicida Bensulfurón-Metil en ensayos de campo. Aplicación del modelo FOCUSPELMO 1.1.1. In: J. Álvarez-Benedí, P. Marinero (Eds.), Estudios de la zona no saturada del suelo, Instituto Tecnológico y Agrario de Castilla y León, Valladolid, España, pp. 409-416.
- De Liñán Carral, C., De Liñán Vicente, C. 2014. Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales. Ediciones Agrotécnicas, S.L, Madrid, España.
- Deng, N., Ling, X., Sun, Y., Zhang, C., Fahad, S., Peng, S., Cui, K., Nie, L., Huang, J. 2015. Influence of temperature and solar radiation on grain yield and quality in irrigated rice system. *European Journal of Agronomy* 64, 37-46.
- Díaz, E. 2004. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *International Microbiology* 7, 173-180.
- Directiva 80/778/CCE del Consejo, de 15 de julio de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (DOCE número L 229, de 30 de agosto de 1980).
- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (DOCE número L 330, de 5 de diciembre de 1998).
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (DOCE número L 327, de 22 de diciembre de 2000).
- Di-Toro, D.M., Horzempa, L.M. 1982. Reversible and resistant components of PBC adsorption-desorption isotherms. *Environmental Science Technology* 16, 594-602.
- Domínguez, V., Irisarri, P., Gonnet, S. 2007. Emisiones de óxido nitroso por suelos cultivados con arroz: efecto de un inhibidor de la nitrificación. *Agrociencia* 11, 50-57.
- Doran, G., Eberbach, P., Helliwell, S. 2008. The mobility of thiobencarb and fipronil in two flooded rice-growing soils. *Journal of Environmental Science and Health* 49, 490-497.
- Drori, Y., Aizenshtat, Z., Chefetz, B. 2005. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Science Society of America Journal* 69, 1703-1710.

- (EEA) European Environmental Agency. 2010. The European Environment. State and Outlook. <http://www.eea.europa.eu/soer>. Consultado el 02/02/2012.
- El-Ghamry, A.M., Xu, J., Huang, C., Gan, J. 2002. Microbial response to bensulfuron-methyl treatment in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 136-139.
- European Commission. Directorate-General Health and Consumer Protection. Directorate E-Public, animal and plant health. Bentazone 7585/VI/97- final. 30 November 2000.
- Fan, M.S., Liu, X.J., Jiang, R.F., Zhang, F.S., Lu, S.H., Zheng, X., Christie, Z.P. 2005. Crop yields, internal nutrient efficiency and changes in soil properties in rice-wheat rotations under non-flooded mulching cultivation. *Plant Soil* 277, 265-276.
- Fang, H.J., Yang, X.M., Zhang, X.P. 2003. The progress of study on soil organic carbon dynamics in cropland. *Chinese journal of soil science* 34, 562-568.
- FAO. 2004. Año Internacional del Arroz. Todo sobre el arroz. <http://www.fao.org/rice2004/es/aboutrice.htm>. Consultado 16/03/2015.
- FAO. 2005. El futuro del arroz. Revista Enfoques. Dpto. Agricultura, Bioseguridad, Nutrición y Protección del Consumidor (AG) – FAO. <http://www.fao.org/ag/esp/revista/0512sp2.htm>. Consultado 16/03/2015.
- FAO. 2006. Guidelines for soil description, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- FAOSTAT. 2015. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=709&lang=en#ancor>. Consultado 06/03/2015.
- Farooq, M., Siddique, K., Rehman, H., Aziz, T., Lee, D.J., Wahid, A. 2011. Rice direct seeding: Experiences, challenges and opportunities. *Soil and tillage research* 111, 87-98.
- Felsot, A.S., Shelton, D.R. 1993. Enhanced biodegradation of pesticides: Interactions between physicochemical processes and microbial ecology. In: D.M. Lynn, T. Carski (Eds.), *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soils*, SSSA Special Publication no 32, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 227-251.

- Fernandes, M.C., Cox, L., Herмосín, M.C., Cornejo, J. 2003. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pesticide Management Science* 59, 545-552.
- Fernandes, M.C., Cox, L., Herмосín, M.C., Cornejo, J. 2006. Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest Management Science* 62, 1207-1215.
- Fernández, M.D., Sánchez-Brunete, C., Rodríguez, A.J., Tadeo, J.L. 2001. Adsorption and degradation of thiazopyr in compost-amended and non-amended soils. *Pesticide Management Science* 57, 560-563.
- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E. 2009. Assessment of three vermicomposts as organic amendments used to enhance diuron sorption in soils with low organic carbon content. *European Journal of Soil Science* 60, 935-944.
- Fernández-Cornejo, J., Jans, S., Smith, M. 1998. Issues in the Economics of Pesticide Use in Agriculture: A Review of the Empirical Evidence. *Review of Agricultural Economics* 20, 462-488.
- Ferreira, J.A., Martín-Neto, L., Vaz, C.M.P., Regitano, J.B. 2002. Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol. *Journal Environmental Quality* 31, 1665-1670.
- Flury, M., Leuenberger, J., Studer, B., Flühler, H. 1995. Transport of anions and herbicides in a loamy and a Sandy field soil. *Water Resources Research* 31, 823-835.
- Fogg, P., Boxall, A.B.A., Walker, A., Jukes, A.A. 2003. Pesticide degradation in a 'biobed' composting substrate. *Pest Management Science* 59, 527-537.
- Freundlich, H. 1907. Ueber die adsorption in Loesungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 57, 385-470.
- Frissel, J.M., Bolt, G.H. 1962. Interaction Between certain ionisable organic compounds (herbicides) and clay minerals. *Soil Science* 94, 284-291.
- 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, 17-23

- García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J., Hermosín, M.C. 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Science of the Total Environment* 466-467, 906-913.
- Garica, J.L., Patel, B.K.C., Ollivier, O. 2000. Taxonomic, phylogenetic and ecological diversity of methanogenic archaea. *Anaerobe* 6, 205-226.
- Garrido, J., Cagide, F., Melle-Franco, M., Borges, F., Garrido, E.M. 2014. Microencapsulation of herbicide MCPA with native β -cyclodextrin and its methyl and hydroxypropyl derivatives: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure* 1061, 76-81.
- Garrido, T., Fraile, J., Ninerola, J.M., Figueras, M., Ginebreda, A., Olivella, L. 2000. Survey of ground water pesticide pollution in rural areas of Cataluña (Spain). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 78, 51-65.
- Garrido-Herrera, F.J., Daza-Fernández, I., Gonzalez-Pradas, E., Fernández-Perez, M. 2009. Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution. *Journal of Hazardous Materials* 168, 220-225.
- Gaston, L.A., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M. 1996. Sorption and degradation of bentazon in conventional and no till Dundee soil. *Journal of Environmental Quality* 25, 120-126.
- Gavrilescu, M. 2005. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5, 497-526.
- Ghafoor, A., Jarvis, N.J., Thierfelder, T., Stenström, J. 2011. Measurements and modeling of pesticide persistence in soil at the catchment scale. *Science of the Total Environment* 409, 1900-1908.
- Ghersa, C.M., Vence-Arnold, R.L., Satorre, E.H., Martínez-Ghersa, C.M. 2000. Advances in weed management strategies. *Field Crops Research* 67, 95-104.
- Ghosh, R.K., Singh, N. 2013. Adsorption-desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 1833-1845.
- Giles, C.H., MacEwan, S.N., Nakhwa, S.N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of clasification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of

- adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *Journal Chemistry Society* 111, 3973-3993.
- Gimeno, M. 1996. An overview of the latest development of microencapsulation for agricultural products. *Journal Environmental Science Health* 31, 407-420.
- Glotfelty, D.E., Caro, J.M. 1975. Introduction, transport and fate of persistent pesticides in the atmosphere. *Removal of trace contaminants from the air* 17, 42-62.
- Gómez de Barreda, C. 1999. Rice scenario, ecology of the paddy fields and monitoring studies in Spain. In: E. Capri, S. Cervelli, G. Arnold (Eds.), *Environmental risk parameters for use of plant protection products in rice*, Piacenza, Italia, pp. 23-28.
- González Pérez, M., Martín-Neto, L., Saab, S.C., Novotny, E.H., Milori, D., Bagnato, V.S., Colnago, L.A., Melo, W.J., Knicker, H. 2004. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma* 118, 181-190.
- Grace, P.R., Jain, M.C., Harrington, L., Robertson, G.P. 2003. Long term sustainability of tropical and subtropical rice-wheat system: an environmental perspective. In: J.K. Ladha, J.E. Hill, J.M. Duxbury, R.K. Gupta, R.J. Buresh (Eds.), *Improving the Productivity and Sustainability of Rice-Wheat Systems: Issues and Impacts*. CSSA and SSSA, Madison, WI, ASA Special Publication 65, pp. 27-45.
- Granli, T., Bockman, O.C. 1994. Nitrogen oxide from agriculture. *Norwegian Journal of Agricultural Science* 12, 7-127.
- Green, R.E. 1974. Pesticide-Clay-Water Interactions. In: W.D. Guenzi (Ed.), *Pesticides, Soil and Water*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 39-60.
- Green, R.E., Karickhoff, S.W. 1990. Sorption estimates for modelling. In: H.H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, impacts and Modelling*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 79-101.
- Gu, Y., Wag, P., Kong, C. 2009. Urease, invertase, dehydrogenase and polyphenoloxidase activities in paddy soils influenced by allelopathic rice variety. *European Journal of Soil Biology* 45, 436-441.

- Guzzella, L., Pozzoni, F., Giuliano, G. 2000. Field study on mobility and persistence of linuron and monolinuron on agricultural soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 78, 87-106.
- Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabek, M.H., Kirchmann, H., Aquino, A.J.A., Tunega, D., Lischka, H. 2001. Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *European Journal of Soil Science* 52, 279-286.
- Haberhauer, G., Temmel, B., Gerzabek, M.H. 2002. Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere* 46, 495-499.
- Hamaker, J.W., Thompson, J.M. 1972. Adsorption. In: C.A.I. Goring, J.W. Hamaker (Eds.), *Organic chemical in the soil environment*, Marcel Dekker Inc., New York, USA, pp. 49-143.
- Hance, R.J. 1967. The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Research* 7, 29-36.
- Harada, H., Kobayashi, H., Shindo, H. 2007. Reduction in greenhouse gas emissions by no-tilling rice cultivation in Hachirogata polder, northern Japan: Life-cycle inventory analysis. *Soil Science and Plant Nutrition* 53, 668-677.
- Hayes, M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Review* 32, 131-174.
- Hayward, E.W., Piper, C.S., Jackson, R.K. 1973. *Soil and plant analysis*. Interscience publisher, New York.
- Heenan, D.P., Chan, K.Y., Knight, P.G. 2004. Long term impact of rotation, tillage and stubble management on the loss of soil organic carbon and nitrogen from a Chromic Luvisol. *Soil and Tillage Research* 76, 59-68.
- Hermosín, M.C., Calderon, M.J., Real, M., Cornejo, J. 2013. Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164, 229-243.
- Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1989. Assessing factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicology Environmental Chemistry* 25, 45-55.

- Hermosín, M.C., Cornejo, J., Pérez-Rodríguez, J.L. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil Science* 44, 250-256.
- Hildebrandt, A., Lacorte, S., Barceló, D. 2007. Assessment of priority pesticides, degradation products and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin. *Analytical and bioanalytical chemistry* 387, 1459-1468.
- Hiller, E., Bartal, M., Milicka, J., Cernansky, S. 2009. Environmental Fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water, Air, and Soil Pollution* 197, 395-402.
- Hiller, E., Cernanský, S., Zemanová, L. 2010. Sorption, Degradaation Leaching of the Phenoxyacid Herbicide MCPA in two agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 19, 315-321.
- Hiller, E., Krascenits, Z., Cernansky, S. 2008. Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 412-416.
- Hiller, E., Tatarková, V., Simonovicová, A., Bartal', M. 2012. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danuian Lowland, Slovakia. *Chemosphere* 87, 437-444.
- Horspool, W.M. 1976. *Aspects of organic photochemistry*. Academic Press. Londres.
- Hou, A.X., Chen, G.X., Wang, Z.P., van Cleemput, O., Patrick Jr., W.H. 2000. Methane and nitrous oxide emissions from a rice field in relation to soil redox and microbiological processes. *Soil Science Society of America Journal* 64, 2180-2186.
- Huang, S., Pant, H., Lu, J. 2007. Effects of water regimes on nitrous oxide emission from soils. *Ecological engineering* 31, 9-15.
- Huang, G.Q., Yang, B.J., Wang, S.B., Huang, X.Y., Zhang, Z.F., Yao, Z., Huang, L.X., Zhao, Q.G. 2015. Effects of 8 years of conservational tillage on rice yield and soil physical, chemical and biological properties. *Shengtai Xuebao/ Acta Ecológica Sinica* 35, 1225-1234.

- Huang, Y., Zhang, W., Zheng, X.H., Li, J., Yu, Y.Q. 2004. Modeling methane emission from rice paddies with various agricultural practices. *Journal of Geophysical Research* 109, D08113, DOI: 10.1029/2003JD004401.
- Huber, R., Otto, S. 1994. Environmental behaviour of bentazon herbicide. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 137, 111-133.
- Humphreys, E., Kukal, S.S., Christen, E.W., Hira, G.S., Balwinder-Singh, S.Y., Sharma, R.K. 2010. Halting the groundwater decline in north-west India—Which crop technologies will be winners? *Advances in Agronomy* 109, 155-217.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2009. Effect of pH and anionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere* 76, 107-113.
- (IPCC) Intergovernmental Panel on Climate Change. 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. In: H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, K. Tanabe (Eds.), *Institute for Global Environmental Strategies (IGES), Japón*.
- (IPCC) Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007a. Informe de síntesis. In: R.K. Pachauri, A. Reisinger (Eds.), *Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático, Ginebra, Suiza*.
- (IPCC) Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007b. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (Eds.), *Climate change 2007: The physical science basis, Contribution of Working Group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, New York, NY, USA*.
- (IPCC) Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007c. Agriculture. In: B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyers (Eds.), *Climate change 2007: Mitigation, Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK/New York, pp. 498–540*.

- (IRRI) International Rice Research Institute. 1989. IRRI Toward 2000 and Beyond. IRRI, Manila, Philippines.
- (IRRI) International Rice Research Institute, Annual Report. 2001. Rice Research: The Way Forward. IRRI, Los Banos, Philippines.
- Jacobsen, C.S., Van der Keur, P., Iversen, B.V., Rosenberg, P., Barlebo, H.C., Torp, S., Vosger, H., Juhler, R.K., Ernstsens, V., Rasmussen, J., Brinch, U.C., Jacobsen, O.H. 2008. Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *Environmental Pollution* 156, 794-802.
- Jarvinen, T.K., Melin, E.S., Puhakka, J.A. 1994. High rate bioremediation of chlorophenol-contaminated groundwaters at low temperatures. *Environmental Science and Technology* 28, 2387-2392.
- Jaya Suria, A.S.M., Juraimi, A.S., Rahman, M.M., Man, A.B., Selamat, A. 2011. Efficacy and economics of different herbicides in aerobic rice system. *African Journal of Biotechnology* 10, 8007-8022.
- Jensen, P.H., Hansen, H.C.B., Rasmussen, J., Jacobsen, O.S. 2004. Sorption-controlled degradation kinetics of MCPA in soil. *Environmental Science and Technology* 38, 6662-6668.
- Jodaugiene, D., Motuzas, A., Stancevicius, A., Raudonius, S. 2001. Different soil tillage and humus quality, clay fraction content and its organic and mineral composition in Endohypogleic–Eutric Planasols. *Agricultural Sciences* 4, 3-11.
- Johnson, M., Pepperman, A.B. 1995. Metribuzin mobility from alginate-encapsulated controlled release formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, 241-246.
- Johnson-Beebout, S.E., Angeles, O.R., Alberto, M.C.R., Buresh, R.J. 2009. Simultaneous minimization of nitrous oxide and methane emission from rice paddy soils is improbable due to redox potential changes with depth in a greenhouse experiment without plants. *Geoderma* 149, 45-53.

- Jugsujinda, A., Delaune, R.D., Lindau, C.W., Sulaeman, E., Pezeshki, S.R. 1996. Factors controlling carbon dioxide and methane production in acid sulfate soils. *Water, Air, and Soil pollution* 87, 345-355.
- Juliano, L.M., Casimero, M.C., Llewellyn, R. 2010. Multiple herbicide resistance in barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) in direct-seeded rice in the Philippines. *International Journal of Pest Management* 56, 299-307.
- Jury, W.A., Focht, D.D., Farmer, W.J. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *Journal of Environmental Quality* 16, 422-428.
- Kah, M., Beulke, S., Brown, C.D. 2007. Factors influencing degradation of pesticides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4487-4492.
- Kah, M., Brown, C.D. 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 188, 149-217.
- Kanazawa, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 477-484.
- Kandeler, E., Gerber, H. 1988. Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. *Biology and Fertility of Soils* 6, 68-72.
- Katagi, T. 2004. Photodegradation of pesticides in plant and soil surfaces. *Environmental Contamination Toxicology* 182, 1-195.
- Kato, Y., Katsura, K. 2014. Rice adaptation to aerobic soils: Physiological considerations and implications for agronomy. *Plant Production Science* 17, 1-12.
- Kato, Y., Okami, M. 2010. Root growth dynamics and stomatal behavior of rice (*Oryza sativa* L.) grown under aerobic and flooded conditions. *Field Crops Research* 117, 9-17.
- Kato, Y., Okami, M., Katsura, K. 2009. Yield potential and water use efficiency of aerobic rice (*Oryza sativa* L.) in Japan. *Fields Crops Research* 113, 328-334.
- Kavdir, Y., Hellebrand, H., Kern J. 2008. Seasonal variations of nitrous oxide emission in relation to nitrogen fertilization and energy crop types in sandy soil. *Soil and Tillage Research* 98, 175-186.

- Kerdchoechuen, O. 2005. Methane emission in four rice varieties as related to sugars and organic acids of roots and root exudates and biomass yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 108, 155-163.
- Kersten, M., Tunega, D., Georgieva, I., Vlasova, N., Branscheid, R. 2014. Adsorption of the Herbicide 4-Chloro-2-methylphenoxyacetic Acid (MCPA) by Goethite. *Environmental Science Technology* 48, 11803-11810.
- Kerstéz, A. 2002. Soil conservation in the past and in the future – new perspectives in a global context. In: J.L. Rubio, R.P.C. Morgan, S. Asins, V. Andreu (Eds), *Proceedings of the third International Congress Man and Soil at the Third Millenium*. Geoforma Ediciones, S.L., Logrono, Spain, pp. 55-64.
- Kessavalou, A., Doran, J.W., Mosier, A.R., Drijber, R.A. 1998. Greenhouse Gas Fluxes following Tillage and Wetting in a Wheat-Fallow Cropping System. *Journal Environmental Quality* 27, 1105-1116.
- Kevin, L., Weiping, L., Dongmei, X., Sanging, L. 2003. Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 5362-5366.
- Khaliq, A., Matloob, A., Ihsan, M.Z., Abbas, R.N., Aslam, Z., Rasul, F. 2013. Supplementing herbicides with manual weeding improves weed control efficiency, growth and yield of direct seeded rice. *International Journal of Agriculture and Biology* 15, 191-199.
- Khan, S.U. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. In: E.S.P. Wakeman (Ed.), *Pesticides in the soil environment*, Amsterdam, Holland, pp. 29-118.
- Khush, S.G. 1997. Origin, dispersal, cultivation and variation of rice. *Plant Molecular Biology* 35, 25-34.
- Kim, H., Hemmond, H.F., Krimholz, L.K., Cohen, B.A. 1995. In-situ biodegradation of toluene in a contaminated stream. Field studies. *Environmental Science Technology* 29, 108-117.
- Klöpffer, W. 1992. Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art. *Science of the Total Environment* 123–124, 145-159.

- Knauber, W.R., Krotzky, A.J., Schink, B. 2000. Microbial metabolism and further fate of bentazon in soil. *Environmental Science and Technology* 34, 598–603.
- Ko, J.Y., Kang, H.W. 2000. The effects of cultural practices on methane emission from rice fields. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 58, 311-314.
- Köch, M., Farré, M., Martínez, E., Gajda-Schranz, K., Ginebreda, A., Navarro, A., López de Alda, M., Barceló, D. 2010. Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *Journal of Hydrology* 383, 73-82.
- Koskinen, W.C., Cheng, H.H. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. *Journal Environmental Quality* 12, 325-330.
- Koskinen, W.C., Harper, S.S. 1990. The retention process: mechanisms. In: H.H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the soil environment: Processes, impact, and modeling*. SSSA Book, Madison, WI, pp. 51-77.
- Koskinen, W.C., O'Connor, G.A., Cheng, H.H. 1979. Characterization of Hysteresis in the Desorption of 2,4,5-T from Soils. *Science Society American Journal* 43, 871-874.
- Koskinen, W.C., Sellung, K.E., Baker, J.M., Barber, B.L., Dowdy, R.H. 1994. Ultrasonic decomposition of atrazine and alachlor in water. *Journal of environmental. Science and Health* 29, 581-590.
- Kreye, C., Bouman, B.A.M., Castañeda, A.R., Lampayan, R.M., Faronilo, J.E., Lactaon, A.T., Fernadez, L. 2009. Possible causes of yield failure in tropical aerobic rice. *Field Crops Research* 111, 197- 206.
- Kreye, C., Dittert, K., Zheng, X., Zhang, X., Lin, S., Tao, H., Sattelmacher, B. 2007. Fluxes of methane and nitrous oxide in water-saving rice production in north China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 77, 293-304.
- Kumar, V., Ladha, J.K. 2011. Direct seeding of rice: recent developments and future research needs. *Advances in Agronomy* 111, 297-413.
- Kumaraswamy, S., Rath, A.K., Ramakrishnan, B., Sethunathan, N. 2000. Wetland rice soils as sources and sinks of methane: a review and prospects for research. *Biology and Fertility of Soils* 31, 449-461.

- Kuster, M., López de Alda, M.J., Hernando, M.D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barceló, D. 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.
- Lal, B., Priyanka, G., Ekta, J. 2013. Different rice establishment methods for producing more rice per drop of water: A review. *International Journal of Research in BioSciences* 2, 1-12.
- Lambert, S.M. 1968. Omega: a useful index of soil sorption equilibria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 16, 340-343.
- Landry, D., Dousset, S., Andreux, F. 2006. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere* 62, 1736–1747.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass mica. *Journal of American Chemistry Society* 40, 1361-1403.
- Larsbo, M., Stenström, J., Etana, A., Börjesson, E., Jarvis, N. J. 2009. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. *Soil and Tillage Research* 105, 200-208.
- Lee, C.H., Park, K.D., Jung, K.Y., Ali, M.A., Lee, D., Gutierrez, J., Kim, P.J. 2010. Effect of Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.) as a green manure on rice productivity and methane emission in paddy soil. *Agriculture, Ecosystems and Environmental* 138, 343-347.
- Leistra, M., Smelt, J.H., Matser, A.M., Bogte, J.J., Van der Pas, L. 2001. Rate of Bentazone transformation in four layers of a humic sandy soil profile with fluctuating water table. *Pesticide Management Science* 57, 1023-1032.
- Levi, S., Hybel, A.M., Bjerg, P.L., Albrechtsen, H.J. 2014. Stimulation of aerobic degradation of bentazone, mecoprop and dichlorprop by oxygen addition to aquifer sediment. *Science of the Total Environment* 473-474, 667-675.
- Ley 29/1985, de 2 de Agosto, de Aguas (BOE número 189, 8 de Agosto de 1985) Preámbulo.

- Li, H., Lee, L.S., Fabrega, J.R., Jafvert, C.T. 2001. Role of pH in partitioning and cation exchange of aromatic amines on water-saturated soils. *Chemosphere* 44, 627-635.
- Li, K., Liu, W., Xu, D., Lee, S. 2003. Influence of organic matter and pH on Bentazone sorption in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 5362-5366.
- Liang, B.C., MacKenzie, A.F., Schnitzer, M., Monreal, C.M., Voroney, P.R., Beyaert, R.P. 1998. Management-induced change in labile soil organic matter under continuous corn in eastern Canadian soils. *Biology and Fertility of Soils* 26, 88-94.
- Lin, S. 2007. A comparative study of paddy soils and upland soil enzyme activity and organic matter in the FT-IR characteristics. *Plant Nutrition*, Yangzhou University, Yangzhou, China, pp. 55.
- Lin, S., Dittert, K., Tao, H., Kreye, C., Xu, Y., Shen, Q., Fan, X., Sattelmacher, B. 2002. The ground cover rice production system (GCRPS): a successful new approach to save water and increase nitrogen fertilizer efficiency? In: B.A.M. Bouman, H. Hengsdijk, B. Hardy, P.S. Bindraban, T.P. Tuong, J.K. Ladha (Eds), *Water-wise Rice Production*, Los Baños, Philippines, International Rice Research Institute, Los Baños, Philippines, pp. 187-196.
- Linquist, B.A., Adviento-Borde, M.A., Pittelkow, C.M., van Kessel, C., van Groenigen, K.J. 2012. Fertilizer management practices and greenhouse gas emissions from rice systems: A quantitative review and analysis. *Field Crop Research* 135, 10-21.
- Linquist, B.A., Anders, M.M., Adviento-Borbe, M.A.A., Chaney, R.L., Nalley, L.L., da Rosa, E.F.F., van Kessel, C. 2015. Reducing greenhouse gas emissions, water use, and grain arsenic levels in rice systems. *Global Change Biology* 21, 407-417.
- Liu, Z., He, Y., Xu, J., Huang, P., Jilani, G. 2008. The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environmental Pollution* 152, 163-171.
- Liu, S., Zhang, H., Dai, Q., Huo, H., Xu, Z.K., Ruan, H. 2005. Effects of no-tillage plus inter-planting and remaining straw on the field on cropland eco-environment and wheat growth. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao* 16, 393-396.

- Loiseau, L., Barriuso, E. 2002. Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 36, 683-689.
- López, R. 2010. Laboreo de conservación: Efectos a corto y largo plazo sobre la calidad del suelo y el desarrollo de los cultivos. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Andalucía, España.
- López-Fando, C., Pardo, M.T. 2009. Changes in soil chemical characteristics with different tillage practices in a semi-arid environment. *Soil and Tillage Research* 104, 278-284.
- López-Garrido, R., Díaz-Espejo, A., Madejón, E., Murillo, J.M., Moreno, F. 2009. Carbon losses by tillage under semi-arid Mediterranean rainfed agriculture (SW Spain). Pérdidas de carbono debidas al laboreo bajo agricultura mediterránea de secano (SE España). *Spanish Journal of Agricultural Research* 7, 706-716.
- López-Piñero, A., Albarrán, A., Cabrera, D., Peña, D., Becerra, D. 2012. Environmental fate of terbuthylazine in soils amended with fresh and aged final residue of the olive-oil extraction process. *International Journal of Environmental Research* 6, 933-944.
- López-Piñero, A., Albarrán, A., Rato-Nunes, J.M., Peña, D., Cabrera, D. 2011a. Cumulative and residual effects of two-phase olive mill waste on olive grove production and soil properties. *Soil Science Society of America Journal* 75, 1061-1069.
- López-Piñero, A., Albarrán, A., Rato-Nunes, J.M., Peña, D., Cabrera, D. 2011b. Long-term impacts of de-oiled two-phase olive mill waste on soil chemical properties, enzyme activities and productivity in an olive grove. *Soil and Tillage Research* 114, 175-182.
- López-Piñero, A., Cabrera, D., Albarrán, A., Peña, D. 2010. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. *Chemosphere* 78, 139-146.
- López-Piñero, A., Cabrera, D., Albarrán, A., Peña, D. 2011c. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal Soils Sediments* 11, 771-782.
- López-Piñero, A., Murillo, S., Barreto, C., Muñoz, A., Rato, J. M., Albarrán, A., García, A. 2007. Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase

- olive-mill waste on degraded agricultural soils. *Science of the Total Environment* 378, 84-89.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., Becerra, D., Sánchez-Llerena, J. 2013a. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with waste of different degrees of organic matter maturity. *Journal Environmental Management* 122, 76-84.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., Sanchez-Llerena, J., Becerra, D. 2013b. Behavior of MCPA in four intensive cropping soils amended with fresh, composted and aged olive mill waste. *Journal of contaminant Hydrology* 152, 137-146.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., 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 and Tillage Research* 144, 195-204.
- López-Piñeiro, A., Silva, C., Nunes, J.M., Rozas, M.A., Garcia, A. 2002. Effects of solid olive mill waste application on soil properties of irrigated olive grove. In: J.L. Rubio, R.R.C. Morgan, S. Asins, V. Andreu (Eds.), *Man and Soil at the Third Millennium*, *Geoforrma* 2, 1117-1123.
- López-Roldán, R., Jubany, I., Martí, V., González, S., Cortina, J.L. 2013. Ecological screening indicators of stress and risk for the Llobregat river water. *Journal of Hazardous Materials* 263, 239-247.
- Lovley, D.R. 2003. Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation. *Nature Reviews Microbiology* 1, 35-44.
- Lü, J., Li, J., Li, Y., Chen, B., Bao, Z. 2012. Use of rice straw biochar simultaneously as the sustained release carrier of herbicides and soil amendment for their reduced leaching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 6463-6470.
- (MAGRAMA) Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2015. Cultivos herbáceos e industriales: el arroz. <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/arroz>. Consultado el 13/03/2015.
- Mahajan, G., Chauhan, B.S., Timsina, J. 2012. Opportunities for Weed Control in Dry Seeded Rice in North-Western Indo-Gangetic Plains. In: R. Álvarez-Fernández (Ed.),

- Herbicidas-Environmental Impact Studies and Management Approaches, InTech, pp.199-208.
- Mahmod, I.F., Barakbah, S.S., Osman, N., Omar, O. 2014. Physiological response of local rice varieties to aerobic condition. *International Journal of Agriculture and Biology* 16, 738-744.
- Makoto, S., Miyata, A., Nagai, H., Yamada, T. 2005. Seasonal variation of carbon dioxide exchange in rice paddy field in Japan. *Agricultural and Forest Meteorology* 135, 93-109.
- Mangalassery, S., Sjögersten, S., Sparkes, D.L., Mooney, S.J. 2015. Examining the potential for climate change mitigation from zero tillage. *The journal of Agricultural Science*, en prensa.
- Mañosa, S., Mateo, R., Guitart, R. 2001. A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife. *Environmental Monitoring and Assessment* 71, 187-205.
- Maqueda, C., Villaverde, J., Sopeña, F., Undabeytia, T., Morillo, E. 2009. Effects of soil characteristics on metribuzin dissipation using clay-gel-based formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 3273-3278.
- Maris, S.C., Teira-Esmatges, M.R., Catalá, M.M. 2015. Influence of irrigation frequency on greenhouse gas emission from a paddy soil. *Paddy Water Environmental*, DOI: 10.1007/s10333-015-0490-2, 12 pages.
- Martínez, M.T. 2010. Caracterización y optimización del ahijado de arroz en el delta del Ebro. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Producción Vegetal. Valencia, España.
- Menon, P., Gopal, M., Parsad, R. 2005. Effects of chlorpyrifos and quinalphos on dehydrogenase activities and reduction of Fe⁺ in the soils of two semi-arid fields of tropical India. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 108, 73–83.
- Miao, Z., Cheplick, M.J., Williamns, M.W., Trevisan, M., Padovani, L., Gennari, M., Ferrero, A., Vidotto, F., Capri, E. 2003. Simulating pesticide leaching and runoff in rice paddies with RICEWQ-VADOFT Model. *Journal Environmental Quality* 32, 2189-2199.

- Mijangos, I., Albizu, I., Garbisu, C. 2010. Beneficial Effects of Organic Fertilization and No-Tillage on Fine-Textured Soil Properties Under Two Different Forage Crop Rotations. *Soil Science* 175, 173-185.
- Mills, M.S., Thurman, E.M. 1994. Reduction of nonpoint source contamination of surface water and groundwater by starch encapsulation of herbicides. *Environmental Science Technology* 8, 73-79.
- Mitra, S., Wassmann, R., Jain, M.C., Pathak, H. 2002. Properties of rice soils affecting methane production potentials: 1 Temporal patterns and diagnostic procedure. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 64, 169-182.
- MKhabela, M.S., Madani, A., Gordon, R., Burton, D., Cudmore, D., Elmi, A., Hart, W. 2008. Gaseous and leaching nitrogen losses from no-tillage and conventional tillage systems following surface application of cattle manure. *Soil and Tillage Research* 98, 187-199.
- Monkiedje, A., Spiteller, M. 2002. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere* 49, 659-668.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1997. X-Ray diffraction, identification and analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, New York.
- Morillo, E., Maqueda, C., Reinoso, R., Undabeytia, T. 2002. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. *Environmental Science Technology* 36, 4319-4325.
- Morón, A. 2007. Efecto de las rotaciones y el laboreo en la calidad del suelo. In: *Aportes de la Ciencia y la Tecnología al manejo productivo y Sustentable de los suelos del cono sur*, Montevideo, Uruguay, pp. 57-68.
- Morris, M.L. 1980. Rice production: a training manual and field guide to small-farm irrigated rice production. Peace Corps, Information Collection and Exchange, Office of Program Development, Washington D.C.
- Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Advanced Agronomical Techniques* 22, 75-117.

- Mubeen, K., Nadeem, M.A., Tanveer, A., Jhala, A.J. 2014. Effects of seeding time and weed control methods in direct seeded rice (*Oriza Sativa L.*). *Journal of Animal and Plant Science* 24, 534-542.
- Müller, K., Smith, R.E., James, T.K., Holland, P.T., Rahman, A. 2003. Spatial variability of atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Management Science* 59, 893-903.
- Müller, C., Stevens, R.J., Laughlin, R.J., Jäger, H.J. 2004. Microbial processes and the site of N₂O production in a temperate grassland soil. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 453-461.
- Muñoz, A., López-Piñeiro, A., Ramírez, M. 2007. Soil quality attributes of conservation management regimes in semi-arid region of south western Spain. *Soil and Tillage Research* 95, 255-265.
- Murphy, J., Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31-36.
- Muter, O., Berzins, A., Strikauska, S., Pugajeva, I., Bartkevics, V., Dobeles, G., Truu, J., Truu, M., Steiner, C. 2014. The effects of woodchip- and straw-derived biochars on the persistence of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 109, 93-100.
- Namara, R.E., Hussain, I., Bossio, D., Verma, S. 2007. Innovative land and water management approaches in Asia: productivity impacts, adoption prospects and poverty outreach. *Irrigation and Drainage* 56, 335–348.
- Nannipieri, P., Ceccanti, B., Cervelli, S., Matarese, E. 1980. Extraction of phosphatase, urease, protease, organic carbon and nitrogen from soil. *Soil Science Society of America Journal* 44, 1011–1016.
- Naresh, R.K., Tomar, S.S., Kumar, D., Samsher, Purushottam, Singh, S.P., Dwivedi, A., Kumar, V. 2014. Experiences with rice grown on permanent raised beds: Effect of crop establishment techniques on water use, productivity, profitability and soil physical properties. *Rice Science* 21, 170-180.
- Nautiyal, C.S., Chauhan, P.S., Bhatia, C.R. 2010. Changes in soil physico-chemical properties and microbial functional diversity due to 14 years of conversion of grassland

- to organic agriculture in semi-arid agroecosystem. *Soil and Tillage Research* 109, 55-60.
- Nearpass, D.C. 1972. Hydrolysis of propazine by surface acidity of soil organic matter. *Soil Science Society American Journal* 36, 606-610.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnston, M.E. Sumner (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*, SSSA Boock Ser.5 SSSA, Madison, WI, pp. 961–1010.
- Nemecek, T., Weiler, K., Plassmann, K., Schnetzer, J., Gaillard, G., Jefferies, D., García-Suárez, T., King, H., Mila i Canals, L. 2012. Estimation of the variability in global warming potential of worldwide crop production using a modular extrapolation approach. *Journal of Cleaner Production* 31, 106-117.
- Nemeth-Konda, L., Füleky, G., Morovjan, G., Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48, 545-552.
- Ng, L.C., Sariah, M., Sariam, O., Radziah, O., Zainal Abidin, M.A. 2012. Bio-efficacy of microbial-fortified rice straw compost on rice blast disease severity, growth and yield of aerobic rice. *Australasian Plant Pathology* 41, 541-549.
- Nicholls, P.H. 1988. Factors influencing the entry of pesticides into soil water. *Pesticides Science* 22, 123-137.
- Nie, L., Peng, S., Chen, M., Shah, F., Huang, J., Kui, K., Xiang, J. 2012. Aerobic rice for water-saving agriculture. A Review. *Agronomy for Sustainable Development* 32, 411-418.
- Nielsen, M.S., Baelum, J., Jensen, M.B., Jacobsen, C.S. 2011. Mineralization of the herbicide MCPA in urban soils is linked to presence and growth of class III *tfdA* genes. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 984-990.
- Novitskii, M.V., Ilyushchenko, V.A. 1997. The content and composition of labile humus in the soddy-podzolic loamy sands as dependent on the degree of agricultural development. *Agrokhimiya* 1, 165-169.

- Nunes, J.M., López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Muñoz, A., Coelho, J. 2007. Changes in selected soil properties caused by 30 years of continuous irrigation under mediterranean conditions. *Geoderma* 139, 321-328.
- Ochoa, V., Riva, C., Faria, M., de Alba, M.L., Barceló, D., Fernández Tejedor, M., Roque, A., Barata, C. 2012. Are pesticide residues associated to rice production affecting oyster production in Delta del Ebro, NE Spain? *Science of the Total Environment* 437, 209-218.
- (OECD) Organisation for Economic Co-operation and Development. 2000. Environmental indicators for agriculture methods and results. Executive summary, Paris.
- Oicha, T., Cornelis, W.M., Verplance, H., Nyssen, J., Govaerts, B., Behailu, M., Haile, M., Deckers, J. 2010. Short-term effects of conservation agriculture on Vertisols under tef (*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter) in the northern Ethiopian highlands. *Soil and Tillage Research* 106, 294-302.
- Olchin, G.P., Frey, S.D., Filley, T.R., Paustian, K., Six, J. 2008. Residue Carbon Stabilization in Soil Aggregates of No-Till and Tillage Management of Dryland Cropping Systems. *Soil Science Society America Journal* 72, 507-513.
- Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe F.S., Dean, L.A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate, USDA Circ. 939. U.S, Gov. Print. Office, Washington D.C.
- Oorts, K., Nicolardot, B., Merckx, R., Richard, G., Boizard, H. 2006. C and N mineralization of undisrupted and disrupted soil from different structural zones of conventional tillage and no-tillage systems in northern France. *Soil, Biology and Biochemistry* 38, 2576-2586.
- Osgerby, J.M. 1970. Sorption of un-ionised pesticides by soils. In: J.G. Gregory, C.J. Rawlins (Eds.), *Sorption and Transport Processes in Soils*, S.C.I. Monographs, Society of Chemical Industry, Staples Printer Ltd., England, pp. 63-78.
- Osuna, M.D., Okada, M., Ahmad, R., Fischer, A.J., Jasieniuk, M. 2011. Genetic diversity and spread of thiobencarb resistant early watergrass (*echinochloa oryzoides*) in California. *Weed Science* 59, 195-201.

- Pandey, D., Agrawal, M., Bohra, J.S. 2012. Greenhouse gas emissions from rice crop with different tillage permutations in rice-wheat system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 159, 133-144.
- Pandey, D., Agrawal, M., Bohra, J.S. 2014. Effects of conventional tillage and no tillage permutations on extracellular soil enzyme activities and microbial biomass under rice cultivation. *Soil and Tillage Research* 136, 51-60.
- Panettieri, M. 2013. Secuestro del Carbono y Mejora de la Calidad del Suelo bajo Laboreo de Conservación en Condiciones Mediterráneas (SO de Andalucía). Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Departamento Protección del sistema suelo. Andalucía, España.
- Papadakis J. 1966. *Climates of the world and their agricultural potentialities*. Buenos Aires, Argentina.
- Parker, L.W., Doxtader, K.G. 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *Journal Environmental Quality* 12, 553-558.
- Pastrana-Martínez, L.M., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *Journal of Colloid and Interface Science* 331, 2-7.
- Paszko, T. 2011. Adsorption and desorption processes of MCPA in polish mineral soils. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 46, 569-580.
- Paszko, T. 2014. Modeling of pH-dependent adsorption and leaching of MCPA in profiles of Polish mineral soils. *Science of the Total Environment* 494-495, 229-240.
- Patel, D.P., Das, A., Munda, G.C., Ghosh, P.K., Bordoloi, J.S., Kumar, M. 2010. Evaluation of yield and physiological attributes of high-yielding rice varieties under aerobic and flood-irrigated management practices in mid-hills ecosystem. *Agricultural Water Management* 97, 1269-1276.
- Pathak, H., Wassmann, R. 2007. Introducing greenhouse gas mitigation as a development objective in rice-based agriculture: I. Generation of Technical Coefficients. *Agricultural Systems* 94, 807-825.
- Paustian, K., Six, J., Elliott, E.T., Hunt, H.W. 2000. Management options for reducing CO₂ emissions from agricultural soils. *Biogeochemistry* 48, 147-163.

- Peng, S., Bouman, B.A.M., Visperas, R.M., Castañeda, A.R., Nie, L., Park, H. 2006. Comparison between aerobic and flooded rice in the tropics: agronomic performance in an eight-season experiment. *Field Crops Research* 96, 252–259.
- Peña, D. 2013. Aprovechamiento de residuos de almazaras en suelos de olivar y de las Vegas del Guadiana: efectos en la dinámica de los herbicidas MCPA, S-Metolacloro y Metribuzina. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, Departamento de Biología Vegetal, Ecología y Ciencias de la Tierra. Extremadura, España.
- Peña, D., Albarrán, A., López-Piñeiro, A., Rato-Nunes, J.M., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D. 2013. Impact of Oiled and De-oiled Olive Mill Waste Amendments on the Sorption, Leaching, and Degradation of S-metolachlor in a Calcareous Clay Soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 9, 767-775.
- Peña, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, A., 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*, en prensa.
- Perez-Brandán, C., Arzeno, J.L., Huidobro, J., Grümberg, B., Conforto, C., Hilton, S., Bending, G.D., Mireles, J.M., Vargas-Gil, S. 2012. Long-term effect of tillage systems on soil microbiological, chemical and physical parameters and the incidence of charcoal rot by *Macrophomina phaseolina* (Tassi) Goid in soybean. *Crop protection* 40, 73-82.
- Perucci, P., Dumontet, S., Bufo, S.A., Mazzatura, A., Casucci, C. 2000. Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. *Biology and Fertility of Soils* 32, 17-23.
- Pesticide properties Database. 2012. <https://sitem.herts.ac.uk>. Consultado el 25/06/2012.
- Pittelkow, C.M., Adviento-Borde, M.A., Hill, J.E., Six, J., van Kessel, C., Linquist, B.A. 2013. Yield-scaled global warming potential of annual nitrous oxide and methane emissions from continuously flooded rice in response to nitrogen input. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 177, 10-20.

- Pittelkow, C.M., Adviento-Borde, M.A., van Kessel, C., Hill, J.E., Linquist, B.A. 2014. Optimizing rice yields while minimizing yield-scaled global warming potential. *Global Change Biology* 20, 1382-1393.
- Piutti, S., Marchand, A.L., Lagacherie, B., Martin-Laurent, F., Soulas, G. 2002. Effect of cropping cycles and repeated herbicide applications on the degradation of dichlofopmethyl, bentazone, diuron, isoproturon and pendimethalin in soil. *Pesticide Managment Science* 58, 303–312.
- Plá Sentis, I. 2002. Hydrological approach to soil and water conservation. In: J.L. Rubio, R.P.C. Morgan, S. Asins, V. Andreu (Eds), *Man and soil at the third millennium*, Geoforma Ediciones 1, 65-88.
- Pospíšilová, L., Fasurová, N., Petrásová, V. 2010. Humus Content and Quality under Different Soil Tillage Systems. *Soil and Water Research* 5, 90-95.
- Potter, T.L., Bosch, D.D., Strickland, T.C. 2014. Comparative assessment of herbicide and fungicide runoff risk: A case study for peanut production in the southern atlantic coastal plain (USA). *Science of the Total Environment* 490, 1-10.
- Prasad, R. 2011. Aerobic rice systems. *Advances in Agronomy* 111, 207-247.
- Prates Ramalho, J.P., Dordio, A.V., Palace Carvalho, A.J. 2013. Adsorption of two phenoxyacid compounds on a clay surface: a theoretical study. *Adsorption* 19, 937-944.
- Puertólas, L., Damásio, J., Barata, C., Soares A., Prat, N. 2010. Evaluation of side-effects of glyphosate mediated control of giant reed (*Arundo donax*) on the structure and function of a nearby Mediterranean river ecosystem. *Environmental Research* 110, 556-564.
- Qiu, S., Gözdereliler, E., Weyrauch, P., Magana López, E.C., Kohler, H.P.E., Sorensen, S.R., Meckenstock, R.U., Elsner, M. 2014. Small $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Fractionation Contrasts with Large Enantiomer Fractionation in Aerobic Biodegradation of Phenoxy Acids. *Environmental Science and Technology* 48, 5501-5511.
- Qiu, Y., Pang, H., Zhou, Z., Zhang, P., Feng, Y., Sheng, D.G. 2009. Competitive biodegradation of dichlobenil and atrazine coexisting in soil amended with a char and citrate. *Environmental Pollution* 157, 2964-2969.

- Quintero, C. 2009. Factores limitantes para el crecimiento y productividad del arroz en Entre Ríos, Argentina. Tesis Doctoral. Universidad de A Coruña, Instituto Universitario de Geología. Galicia, España.
- Racke, K.D., Skidmore, R.W., Hamilton, D.J., Unsworth, J.B., Miyamoto, J., Cohen, S.Z. 1997. Pesticide fate in tropical soils. *Pure and Applied Chemistry* 69, 1349-1371.
- Rajakumar, D., Subramanian, E., Ramesh, T., Maragatham, N., Martin, G.J., Thiyagarajan, G. 2009. Striding towards aerobic rice cultivation – a review. *Agricultural Reviews* 30, 213–218.
- Ramírez, R., Taboada, M.A., Gil, R. 2006. Efectos a largo plazo de la labranza convencional y la siembra directa sobre las propiedades físicas de un argiudol típico de la pampa ondulada argentina. *Revista Facultad Nacional de Agronomía* 29, 3237-3256.
- Ramos, C., Carbonell, G., García Baudín, J.M., Tarazona, J.V. 2000. Ecological risk assessment of pesticides in the Mediterranean region. The need for crop-specific scenarios. *The Science of the Total Environment* 247, 269-278.
- Rao, A.N., Johnson, D.E., Sivaprasad, B., Ladha, J.K., Mortimer, A.M. 2007. Weed management in direct-seeded rice. *Advances in Agronomy* 93, 153-255.
- Rathore, A.K., Jhariya, M.K., Jain, R., Kumar, S. 2014. Agriculture: Cause, victim as well as mitigator of climate change. *Ecology, Environment and Conservation* 20, 995-1000.
- Real Decreto 2822/1998, de 23 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento General de Vehículos (BOE número 22 de 26 de enero de 1999).
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE número 45, de 21 de febrero de 2003).
- Reicosky, D.C. 1997. Tillage-induced CO₂ emission from soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 49, 273-285.
- Rice Knowledge Management Portal. 2015. Morphology of rice plant copy. <http://www.rkmp.co.in/content/morphology-of-rice-plant-copy>. Consultado 16/03/2015.
- Riggle, B.D., Penner, D. 1987. Evaluation of pine craft lignins for controlled release of alachlor and metribuzin. *Weed Science* 35, 243-246.

- Riggle, B.D., Penner, D. 1988. Controlled release of three herbicides with the kraft lignin PC940C. *Weed Science* 36, 131-136.
- Robertson, G.P., Groffman, P.M. 2007. Nitrogen transformations. In: E.A. Paul (Ed.), *Soil Microbiology, Biochemistry and Ecology*, Springer, New York, USA, pp. 341-364.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending, G.D. 2006a. Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 2910-2918.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending, G.D. 2008. Study of the spatial variation of the biodegradation rate of the herbicide Bentazona with soil depth using contrasting incubation methods. *Chemosphere* 73, 1211-1215.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J., Andrades, M.S., Sanchez-Camazano, M. 2006b. Comparison of pesticide sorption by physicochemically modified soils with natural soils as a function of soil properties and pesticide hydrophobicity. *Soil and sediment contamination* 15, 401-415.
- Romero, E., Dios, G., Mingorance, M.D., Matallo, M.B., Peña, A., Sánchez-Rasero, F. 1998. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight. *Chemosphere* 37, 577-589.
- Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Peña, A., De la Colina, C., Dios G. 1996. Bentazone Leaching in Spanish Soils. *Pesticide Science* 47, 7-15.
- Rosenbom, A.E., Binning, P.J., Aamand, J., Dechesne, A., Smets, B.F., Johnsen, A.R. 2014. Does microbial centimeter-scale heterogeneity impact MCPA degradation in and leaching from a loamy agricultural soil? *Science of the Total Environment* 472, 90-98.
- Ross, L.J., Powell, S., Fleck, J.E., Buechler, B. 1989. Dissipation of bentazon in flooded rice fields. *Journal of Environmental Quality* 18, 105-109.
- Roy, K.S., Neogi, S., Nayak, A.K., Bhattacharyya, P. 2014. Effect of nitrogen fertilization on methane and carbon dioxide production potential in relation to labile carbon pools in tropical flooded rice soils in eastern India. *Archives of Agronomy and Soil Science* 60, 1329-1344.

- Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., Sánchez-Martín, M.J. 2005. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon Region, Spain. *Environmental Monitoring and Assessment* 105,11-24.
- Sánchez-Llerena, J. 2014. Cultivo de arroz aeróbico aplicando técnicas de agricultura de conservación en las vegas del Guadiana: Efectos en parámetros agronómicos y dinámica de los herbicidas bispyribac-sodio y bensulfuron-metil. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, Departamento de Biología Vegetal, Ecología y Ciencias de la Tierra. Extremadura, España.
- Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M. 1984. Aspects of the adsorption of azinophos-methyl by smectites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32,720-725.
- Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F. 2004. Occurrence and temporal distribution of atrazine and alachlor residues in surface and ground waters of irrigated maize-growing areas. *Agrochimica* 48, 192-203.
- Santos, T.C.R., Rocha, J.C., Barceló, D. 2000. Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography* 879, 3-12.
- Sass, R.L., Fisher, F.M., Harcombe, P.A., Turner, F.T. 1991. Mitigation of methane emission from rice fields: Possible adverse effects of incorporated rice straw. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 275-287.
- Sato, T., Kato, K., Endo, T., Shimada, M. 1986a. Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of Solids* 2, 253-260.
- Sato, T., Wakabayashi, T., Shimada, M. 1986b. Adsorption of various anions by magnesium-aluminium oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 25, 89-92.
- Schmidt, R.R., Fedtke, C. 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pesticides Science* 8, 611-617.
- Schrieber, M.M., Hickman, M.V., Vail, G.D. 1993. Starch encapsulated atrazine: Efficacy and transport. *Journal Environmental Quality* 22, 443-453.

- Schrieber, M.M., Hickman, M.V., Vail, G.D. 1994. Efficacy of starch-encapsulated formulations of atrazine containing two or three herbicides in same granule. *Weed Technology* 8, 105-113.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. 1993. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- Sester, M., Raveloson, H., Tharreau, D., Dusserre, J. 2014. Conservation agriculture cropping system to limit blast disease in upland rainfed rice. *Plant Pathology* 63, 373-381.
- Shasha, B.S., Doane, W.M., Russell, C.R. 1976. Starch encapsulated pesticides for slow release. *Polymer Letter Edition* 14, 417-420.
- Sigpac. 2015. <https://sigpac.mapa.es/fega/visor>. Consultado 12/04/2015.
- Sims, J.R., Haby, V.A. 1971. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Science* 112, 137-141.
- Singh, A.K., Choudhury, B.U., Bouman, B.A.M. 2002. Effects of rice establishment methods on crop performance, water use, and mineral nitrogen. In: B.A.M. Bouman, H. Hengsdijk, B. Hardy, P.S. Bindraban, T.P. Toung, J.K. Ladha (Eds.), *Water-Wise Rice Production*, Los banos, Philippines, pp. 237-246.
- 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, 660-671.
- Six, J., Elliot, E.T., Paustian, K. 1999. Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no-tillage systems. *Soil Science Society of America Journal* 63, 1350-1358.
- Six, J., Feller, C., Denef, K., Ogle, S.M., de Moraes Sa, J.C., Albrecht, A. 2002. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils-Effects of no tillage. *Agronomie* 22, 755-775.
- Smith, A., Conen, S. 2004. Impact of land managment on fluxes of trace greenhouse gases. *Soil Use and Management* 20, 255-263.

- Smith, A., Thomson, P., Clayton, H., Mctaggart, I., Conen, F. 1998. Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils. *Atmospheric Environment* 32, 3301-3309.
- Soane, B.D., Ball, B.C., Ardivisnon, J., Basch, G., Moreno, F., Roger-Estrade, J. 2012. No-till in northern, western and south-western Europe: A review of problems and opportunities for crop production and the environment. *Soil and Tillage Research* 118, 66-87.
- Sociás-Viciana, M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, E., Gonzalez-Pradas, E., Flores-Céspedes, F. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal Agricultural Food Chemistry* 47, 1236-1241.
- Soil Conservation Service. 1972. *Soil Surcey Laboratory Methods and Procedures for Collecting Soil Samples*, Washintong, USA.
- Stevens, G., Vories, E., Heiser, J.W., Rhine, M. 2012. Experimentation on Cultivation of Rice Irrigated with a Center Pivot System. In: T.S. Lee (Ed.), *Irrigation systems and practices in challenging environments*, InTech, pp. 233-254.
- Stevens, G., Vories, E., Heiser, J.W., Rhine, M., Dunn, D. 2009. Rice Production with a center pivot irrigation system. *ASA-CSSA-SSSA Annual Meeting Abstracts*. Madison, Wisconsin: ASA-CSSA-SSSA, Paper no. 2009.52516.
- Stoop, W., Uphoff, N., Kassam, A. 2002. A review of gricultural research issues raised by the system of rice intensification (SRI) from Madagascar: opportunities for improving farming systems for resource-poor farmers. *Agricultural Systems* 71, 249-274.
- Strudley, M.W., Green, T.R., Ascough, J.C. 2008. Tillage effects on soil hydraulic properties in space and time: State of the Science. *Soil and Tillage Research* 99, 4-48.
- Suárez-Serrano, A., Ibañez, C., Lacorte, S., Barata, C. 2010 .Ecotoxicological effects of rice field waters on selected planktonic species: Comparison between conventional and organic farming. *Ecotoxicology* 19, 1523-1535.
- Sun, H., Larney, F.J., Bullock, M.S. 1995. Soil amendments and water-stable aggregation of a desurfaced dark brown chernozem. *Canadian Journal of Soil Science* 75, 319-325.

- Sunil, C.M., Shankaralingappa, B.C. 2014. Rooting behaviour of aerobic rice under integrated package of agrotechniques. *Asian Journal of Agricultural Research* 8, 105-113.
- Tabatabai, M.A. 1982. Soil enzymes. In: A.L. Page, E.M. Miller, D.R. Keeney (Eds.), *Methods of Soil Analyses, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, ASA, Madison, USA, pp. 903-947.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biology and Biochemistry* 1, 301-307.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1970. Arylsulfatase activity of soils. *Soil Science Society America Proceedings* 34, 225-229.
- Tabbal, D.F., Bouman, B.A.M., Bhuiyan, S.L., Sibayan, E.B., Sattar, M.A. 2002. On farm strategies for reducing water input in irrigated rice, case studies in the Philippines. *Agricultural Water Management* 56, 93-112.
- Tao, H., Brueck, H., Dittert, K., Kreye, C., Lin, S., Sattelmacher, B. 2006. Growth and yield formation of rice (*Oryza sativa* L.) in the water-saving ground cover rice production system (GCRPS). *Field Crops Research* 95, 1-12.
- Tartaková, 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.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 92, 215-221.
- Taylor, A.W., Spencer, W.F. 1990. Volatilization and vapor transport processes. In: H.H. Cheng (Ed.), *Pesticides in soil environment: Processes, impacts and modeling*. SSSA, Wisconsin, pp. 213-216.
- Tejada, M., García-Martínez, A.M., Gómez, I., Parrado, J. 2010. Application of MCPA herbicide on soils amended with biostimulants: Short-time effects on soil biological properties. *Chemosphere* 80, 1088-1094.
- Thierfelder, C., Rusinamhodzi, L., Ngwira, A.R., Mupangwa, W., Nyagumbo, I., Kassie, G.T., Cairns, J.E. 2014. Conservation agriculture in Southern Africa: Advances in Knowledge. *Renewable Agriculture and Food Systems*. DOI:10.1017/S1742170513000550, 21 pages.

- Thomas, R.G. 1982. Volatilization from soil. In: W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt (Eds.), *Handbook of Chemical Property, Estimation Methods*, New York, pp. 1-50.
- Thomas, G.W., Haszler, G.R., Blevins, R.L. 1996. The effects of organic matter and tillage on maximum compactibility of soils using the Proctor test. *Soil Science*, 161, 502-508.
- Thorstensen, C.W., Lode, O. 2001. Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils. *Journal of environmental quality* 30, 947-953.
- Thorstensen, C.W., Lode, O., Eklo, O.M., Christiansen, A. 2001. Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in reference soils from Norway. *Journal Environmental Quality* 30, 2046-2052.
- Tokman, N., Soler, C., la Farre, M., Pico, Y., Barcelo, D. 2009. Determination of amitraz and its transformation products in pears by ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216, 3138-3146.
- Tomlin, O., Council, B.C.P., Tomlin, C.D.S. 2006. *The pesticide manual: a world compendium*, 14th edition, C.S.S. Tomlin, Alton, Hampshire, pp. 1344.
- Towprayoon, S., Smakgahn, K., Poonkaew, S. 2005. Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from drained irrigated rice fields. *Chemosphere* 59, 1547-1556.
- Trevors, J.T. 1984. Dehydrogenase activity in soil: A comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biology and Biochemistry* 16, 673-674.
- Trigo, M., Spokas, K.A., Cox, L., Koskinen, W. 2014. Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 10855-10860.
- Troiano, J., Garretson, C., Krauter, C., Brownell, J., Hutson, J. 1993. Influence of amount and method of irrigation water application on leaching of atrazine. *Journal of Environmental Quality* 22, 290-298.
- Turmel, M.S., Speratti, A., Baudron, F., Verhulst, N., Govaerts, B. 2014. Crop residue management and soil health: A systems analysis. *Agricultural Systems* 134, 6-16.

- USDA. 2006. Claves para la Taxonomía de Suelos. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, Servicio de Conservación de Recursos Naturales, Washington, USA.
- (U.S. EPA RED) U.S. Environmental Protection Agency. 1994. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Bentazon. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances EPA-738-R-94-092, Washington D.C.
- U.S. Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. US Department of Agriculture, Handbook n°60, U.S. Govern Printing Office, Washington D.C.
- Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales. Base de datos 2013. www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/. Consultado 25/07/2013.
- Vadi, M., Tolou, F. 2011. Study of the Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption isotherms for some amino acids and their complexation with lanthanum (III) on multi-wall carbon nanotube (MWCNT). *Oriental Journal of Chemistry* 27, 545-551.
- van der Pas, L.J.T., Leistra, M., Boesten, J.J.T.I. 1998. Rate of transformation of atrazine and bentazone in water-saturated sandy subsoils. *Pesticide Science* 53, 223-232.
- van Spanning, R.J.M., Richardson, D.J., Ferguson, S.J. 2007. Introduction to the biochemistry and Molecular biology of denitrification. In: H. Bothe, S.J. Ferguson, W.E. Newton (Eds.), *Biology of the Nitrogen Cycle*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 3-20.
- von Gotz, N., Richter, O. 1999. Simulation of herbicide degradation in different soils by use of pedo-transfer functions (PTF) and non-linear kinetics. *Chemosphere* 38, 1401-1407.
- Walker, A., Cotterill, E.G., Welch, S.J. 1989. Adsorption and degradation of chlorosulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed research* 29, 375-383.
- Wang, H.Q., Bouman, B.A.M., Zhao, D.L., Wang, C., Moya, P.F. 2002. Aerobic rice in northern China: opportunities and challenges. In: B.A.M. Bouman, H. Hengsdijk, B. Hardy, P.S. Bindraban, T.P. Tuong, J.K. Ladha (Eds.), *Proceedings of the International*

- Workshop on Water-wise Rice Production, Los Baños, Philippines, International Rice Research Institute, LosBaños, Philippines, pp. 143–154.
- Waschütza, S., Hofmann, N., Niemann, E.G., Fendrik, I. 1992. Investigations on root exudates of Korean rice. *Symbiosis* 13, 181-189.
- Watanabe, H., Nguyen, M.H.T., Souphasay, K., Vu, S.H., Phong, T.K., Tournebize, J., Ishihara, S. 2007. Effect of water management practice on pesticide behaviour in paddy water. *Agricultural Water Managemet* 88, 132-140.
- Watson, R.T., Zinyowera, M.C., Moss, R.H., Dokken, D.J. 1996. *Climate Change 1995: Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change. Scientific Technical Report Analyses*. In: R.T. Watson, M.C. Zinyowera, R.H. Moss (Eds), *Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, New York, pp. 880.
- Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields. *Journal Environmental Quality* 7, 459-472.
- Wauchope, R.D., Myers, R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediment aqueous slurries. *Journal Environmental Quality* 14, 132-136.
- Weaver, M.A., Krutz, L.J., Zablutowicz, R.M., Reddy, K.N. 2007. Effects of glyphosate on soil microbial communities and its mineralization in Mississippi soil. *Pesticide Management Science* 63, 388-393.
- Weaver, M.A., Zablutowicz, R.M., Krutz, L.J., Bryson, C.T., Locke, M.A. 2012. Microbial and vegetative changes associated with development of a constructed wetland. *Ecological Indicators* 13, 37-45.
- Weber, J.B. 1970. Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Residue reviews* 32, 93-130.
- Weber, J.B. 1982. Ionization and adsorption-desorption of tricyclazole by soil organic matter, montmorillonite clay and Cape Fear sandy loam soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 30, 584-588.
- Weber, J.B. 1994. Properties and behaviour of pesticides in soil. In: R.C. Honeycutt, D.J. Schabacker (Ed.), *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 15-41.

- Weber, J.B., Shea, P.H., Weed, S.B. 1986. Fluoridone retention and release in soils. *Soil Science Society American* 50, 582-588.
- Weber, J.B., Swain, L.R. 1993. Sorption of dinicolazole and metolachlor by four soils, calcium-organic matter and calcium-montmorillonite. *Soil Science* 156, 171-177.
- Weber, J.B., Swain, L.R., Streck, H.J., Sartori, J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. In: N. Camper (Ed.), *Research Methods in Weed Science*, Champaign, USA, pp. 189-200.
- Weller, S., Kraus, D., Ayag, K.R.P., Wassmann, R., Aberto, M.C.R., Butterbach-Bahl, K., Kiese, R. 2015. Methane and nitrous oxide emissions from rice and maize production in diversified rice cropping systems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 101, 37-53.
- West, T., Post, W. 2002. Soil organic carbon sequestration by tillage and crop rotation: a global data analysis. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1930-1946.
- Widdel, F., Rabus, R. 2001. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Option in Biotechnology* 12, 259-276.
- Widmer, S.K., Olson, J.M., Koskinen, W.C. 1993. Kinetics of atrazine hydrolysis in water. *Journal of Environmental Science and Health* 28, 19-28.
- Wienhold, B.J., Gish, T.J. 1992. Effect of water potential, temperature and soil microbial activity on release of starch encapsulated atrazine and alachlor. *Journal Environmental Quality* 21, 382-386.
- Wienhold, B.J., Sadeghi, A.M., Gish, T.J. 1993. Effect of starch encapsulation and temperature of volatilization of atrazine and alachlor. *Journal Environmental Quality* 22, 162-166.
- Wing, R.E. 1989. Cornstarch encapsulated herbicides show potential to reduce groundwater contamination. In: *International Symposium Controlled Release Bioactive Matter* 16, 430-431.
- Wolfe, N.L., Mingelgrin, U., Mille, G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: H.H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 103-168.

- Wolinska, A., Bennicelli, R.P. 2010. Dehydrogenase activity response to soil reoxidation process described as varied conditions of water potential, air porosity and oxygen availability. *Polish Journal of Environmental Studies* 19, 651-657.
- Wood, L.S., Scott, H.D., Marx, D.B., Lavy, T.L. 1987. Variability in sorption coefficients of methachlor on Captina silt loam. *Journal Environmental Quality* 16, 251-256.
- World Health Organization. 2000-2001. www.who.int/es/. Consultado 24/05/2008.
- Xing, G.X., Shi, S.L., Shen, G.Y., Du, L.J., Xiong, Z.Q. 2002. Nitrous oxide emissions from paddy soil in three rice-based cropping systems in China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 64, 135-143.
- Xu, H.L., Qin, F., Xu, Q., Ma, G., Li, F., Li, J. 2012. Paddy rice can be cultivated in upland conditions by film mulching to create anaerobic soil conditions. *Journal of Food, Agriculture of Environmental* 10, 695-702.
- Xu, Y.C., Shen, Q.R., Lei, B.K., Chu, G.L., Wang, Q.H. 2000. Effect of long-term no-tillage and application of organic manure on some properties of soil fertility in rice-wheat rotation. *Chinese Journal of Applied Ecology* 11, 549-552.
- Yadvinder-Singh, Bijay-Singh, Timsina, J. 2005. Crop Residue Management for Nutrient Cycling and Improving Soil Productivity in Rice-Based Cropping Systems in the Tropics. *Advances in Agronomy* 85, 269-407.
- Yamulki, S., Jarvis, S.C. 2002. Short-term effects of tillage and compaction on nitrous oxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, methane and carbon dioxide fluxes from grassland. *Biology and Fertility of Soils* 36, 224-231.
- Yen, J.H., Sheu, W.S., Wang, Y.S. 2003. Dissipation of the herbicide oxyfluorfen in subtropical soils and its potential to contaminate groundwater. *Ecotoxicology Environmental Safety* 54, 151-156.
- Yousaf, S., Khan, S., Aslam, M.T. 2013. Effect of pesticides on the soil microbial activity. *Pakistan Journal of Zoology* 45, 1063-1067.
- Yu, K., Chen, G., Patrick Jr., W.H. 2004. Reduction of global warming potential contribution from a rice field by irrigation, organic matter, and fertilizer management. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB3018, DOI: 10.1029/2004GB002251.

- Yu, K.W., Patrick Jr., W.H. 2003. Redox range with minimum nitrous oxide and methane production in a rice soil under different pH. *Soil Science Society of America Journal* 67, 1952-1958.
- Yu, K.W., Patrick Jr., W.H. 2004. Redox window with minimal global warming potential contribution from rice soils. *Soil Science Society of America Journal* 68, 2086-2091.
- Yuan, L., Zhang, Z., Cao, X., Zhu, S., Zhang, X., Wu, L. 2014. Responses of rice production, milled rice quality and soil properties to various nitrogen inputs and rice straw incorporation under continuous plastic film mulching cultivation. *Field Crops Research* 155, 164-171.
- Zanini, G.P., Maneiro, C., Waiman, C., Galantini, J.A., Rosell, R.A. 2009. Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina. *Geoderma* 149, 110-115.
- Zhang, A., Cui, L., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., Zheng, J., Crowley, D. 2010. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 139, 469-475.
- Zhang, Y., Wang, D. 2007. Emission, distribution and leaching of methyl isothiocyanate and chloropicrin under different surface containments. *Chemosphere* 68, 445-454.
- Zhang, Y.K., Zhu, D.F., Zhang, Y.P., Chen, H.Z., Xiang, J., Lin, X.Q. 2015. Low pH-induced changes of antioxidant enzyme and ATPase activities in the roots of rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *PLoS ONE*, en prensa.
- Zhao, B., Chen, J., Zhang, J., Qin, S. 2010. Soil microbial biomass and activity response to repeated drying-rewetting cycles along a soil fertility gradient modified by long-term fertilization management practices. *Geoderma* 160, 218-224.
- Zheng, X., Mingxing, W., Yuesi, W., Renxing, S., Jing, L., Heyer, J., Koegge, M., Papan, H., Jisheng, J., Laotu, L. 2000. Mitigation options for methane, nitrous oxide and nitric oxide emissions from agricultural ecosystems. *Advances in Atmospheric Sciences* 17, 88-92.

- Zheng, X.H., Wang, M.X., Wang, Y.S., Shen, R.X., Sahngguan, X.J., Heyer, J., Kogge, M., Papen, H., Jin, J.S., Li, L.T. 1997. N₂O and CH₄ emission from Rice Paddies in Southeast China. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* 21, 167-174.
- Zheng-Qin, X., Guang-Xi, S., Zhao-Liang, Z. 2007. Nitrous Oxide and Methane Emissions as affected by water, soil and nitrogen. *Pedosphere* 17, 146-155.
- Zou, J., Huang, Y., Jiang, J., Zheng, X., Sass, R.L. 2005. A 3 year field measurement on methane and nitrous oxide emissions from rice paddies in China: Effects of water regime, crop residue, and fertilizer application. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB2021, DOI: 10.1029/2004GB002401.