



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Aplicación de solarización y ozonización para
la eliminación de residuos de plaguicidas
en suelos agrícolas

Dña. Carmen María Martínez Escudero
2022

Dr. JOSÉ FENOLL SERRANO, Investigador del Instituto Murciano de Investigación Agraria y Medioambiental (IMIDA) en el Equipo de Sostenibilidad y Calidad Hortofrutícola, **AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Aplicación de solarización y ozonización para la eliminación de residuos de plaguicidas en suelos agrícolas**” realizada por D^a CARMEN MARÍA MARTÍNEZ ESCUDERO, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Calidad Alimentaria, y que presenta para la obtención del grado de Doctora por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 30 de mayo de 2022

Agradecimientos

Quería agradecer a todos los que en mayor o menor medida han hecho posible que haya podido realizar esta Tesis. Para mí no ha sido fácil, no me creía capaz, pero el esfuerzo ha merecido la pena.

En primer lugar quería dar las gracias al Dr. José Fenoll Serrano, director de esta Tesis, por confiar en mí, por apoyarme, por su paciencia, y por aportarme su conocimiento y experiencia. Gracias también al Dr. Simón Navarro, por ser mi tutor académico, por su ayuda y su orientación, y a la Dra. Pilar Flores por sus consejos y correcciones, me ha venido muy bien tenerla cerca.

GRACIAS al equipo de Equipo de Sostenibilidad y Calidad de Productos Hortofrutícolas del IMIDA, sin vuestro apoyo esto no habría sido posible. Llevo muy poco tiempo aquí, pero siento que os conozco de toda la vida y me habéis hecho sentir como en casa. Espero poder seguir aprendiendo con vosotros. No olvidaré los buenos ratos, los cafés y las confianzas. Os llevaré siempre en el corazón.

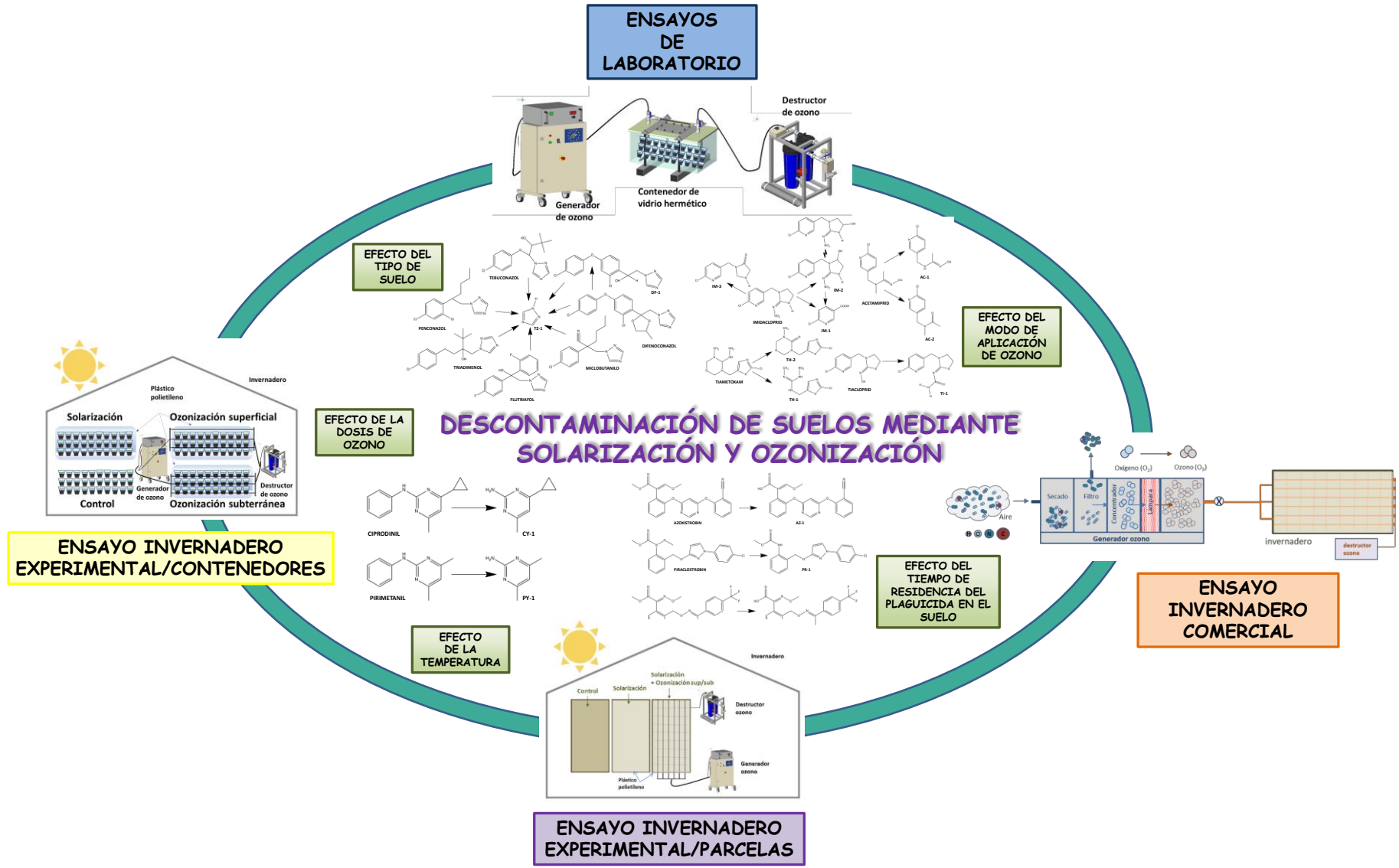
No quiero olvidarme de ninguno de mis amigos. Soy muy afortunada y tengo muchos, los del pueblo, los de la Universidad, los de Mivisa... Todos ellos, de una u otra forma, me han hecho la vida más fácil y han hecho que me convierta en la persona que soy. Muchas gracias por ser y por estar, por vuestro apoyo incondicional, por vuestra ayuda y por vuestros consejos.

Y como no, gracias a mi familia, a mis padres, a mi hermana, a Fenoll y a mis peques. Por aguantarme, por vuestro apoyo y ayuda, por todos los esfuerzos que habéis tenido que realizar por mí a lo largo de vuestra vida. No somos una familia cariñosa, pero formamos una piña y no podemos pasar los unos sin los otros. Todo lo que he conseguido es gracias a vosotros, no me cabe la menor duda. Es un orgullo teneros.

GRACIAS

**A María y Rubén,
porque sois mi mejor regalo**

GRAPHICAL ABSTRACT



LISTADO DE ABREVIATURAS

AC-1	Acetamiprid-desmetil
AC-2	Acetamiprid acetato
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARN	Ácido ribonucleico
ANOVA	Análisis de varianza
AZ-1	[Ácido (E)-2-(2-[6-cianofenoxi]-pirimidin-4-iloxilo)-fenil-3-metoxiacrílico]
C	Control (suelo sin solarización ni ozonización)
C₀	Residuo teórico inicial de plaguicida
C_a	Cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de masa del adsorbente
CC	Capacidad de campo
CD	Ciclodextrinas
C_d	Concentración de plaguicida en disolución una vez alcanzado el equilibrio.
CE	Conductividad eléctrica
CEs	Contaminantes emergentes
C_i	Concentraciones obtenidas
CO	Contenido de carbono orgánico total del suelo
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
CT	Capacidad de tratamiento
C_t	Concentración residuo de plaguicida a cualquier tiempo
C_{ti}	Concentraciones teóricas
COVs	Compuestos orgánicos volátiles

CY-1	4-ciclopropil-6-metil-pirimidina-2-amina
DE	Desviación estándar
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DF-1	Difenoconazol-hidroxilado
DT₅₀	Tiempo necesario para que se produzca el 50% de degradación
DT₉₀	Tiempo necesario para que se produzca el 90% de degradación
EC	Energía de colisión
ESI⁺	Ionización por electrospray modo positivo
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación
GC	Cromatografía de gases
GUS	Índice de ubicuidad en aguas subterráneas
H	Constante de Henry
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
ICP-OES	Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado por inducción
IM-1	Ácido 6-cloronicotínico
IM-2	Hidroxi imidacloprid
IM-3	Urea imidacloprid
IM-4	Imidacloprid olefina
K	Constante de velocidad
K_d	Coefficiente de distribución
K_{oc}	Coefficiente de adsorción de carbono orgánico del suelo
K_{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación

M	Masa del suelo tratado
MO	Materia orgánica
MRM	Transición del espectro de masas (Multiple Reaction Monitoring)
MS	Espectrometría de masas
ND	No detectado
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
PCBs	Bifenilos policlorados
PHAs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PR-1	Metil- <i>N</i> -[[[1-(4-clorofenil)-pirazol-3-il]oxi]- <i>o</i> -tolil]-carbamato)
PTs	Productos de transformación o metabolitos
P_v	Presión de vapor
PY-1	4-dimetil-2-pirimidinamina
PY-2	Primetanil-4-hidroxi
PY-3	Primetanil-5-hidroxi
R	Coefficiente de regresión
RD	Real Decreto
RSD	Desviación estándar relativa (Relative Estándar Deviation)
S	Suelo solarizado
Su	Superficie del suelo tratado
SOD	Suelo solarizado y con aplicación de ozono de forma subterránea
SODS	Suelo solarizado y con aplicación de ozono de forma superficial y subterránea
SOS	Suelo solarizado y con aplicación de ozono de forma superficial
t_{1/2}	Tiempo de vida media
TI-1	Tiacloprid-amida

TIC	Cromatograma total de iones (Total ion Chromatogram)
TH-1	Clotianidina
TH-2	Urea tiametoxam
t_r	Tiempo de retención
TR-1	Trifloxistrobin ácido
TZ-1	1H-1,2,4-Triazol
UV	Ultravioleta
VF	Voltaje de fragmentación

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL-DESARROLLO SOSTENIBLE...	7
1.2. SUELO.....	11
1.2.1. CLASIFICACIÓN DE SUELOS.....	12
1.2.2. RIESGOS DE DEGRADACIÓN DEL SUELO	13
1.3. CONTAMINACIÓN DEL SUELO.....	14
1.3.1. TIPOS DE CONTAMINANTES DEL SUELO.....	17
1.3.1.1. Metales pesados y metaloides.....	18
1.3.1.2. Nitrógeno y fósforo.....	19
1.3.1.3. Compuestos orgánicos persistentes (COPs).....	20
1.3.1.4. Radionúclidos.....	21
1.3.1.5. Microorganismos patógenos.....	21
1.3.1.6. Bacterias y genes resistentes a los antimicrobianos.....	21
1.3.1.7. Contaminantes emergentes (CEs).....	22
1.3.1.8. Plaguicidas.....	22
1.3.2. SOSTENIBILIDAD DEL USO DEL SUELO.....	25
1.4. COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO.....	28
1.4.1. PROCESOS RESPONSABLES DE LA ACUMULACIÓN DE PLAGUICIDAS. ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	32
1.4.2. PROCESOS RESPONSABLES DEL MOVIMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS.....	34
1.4.2.1. Difusión.....	34
1.4.2.2. Lixiviación.....	35
1.4.2.3. Volatilización.....	36
1.4.2.4. Erosión.....	36
1.4.2.5. Asimilación por los organismos del suelo.....	36
1.4.2.6. Absorción por las plantas.....	37

1.4.3. PROCESOS RESPONSABLES DE LA DEGRADACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS.....	37
1.4.3.1. Degradación fotoquímica o fotodescomposición.....	37
1.4.3.2. Degradación bioquímica.....	39
1.5. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN O DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS.....	42
1.5.1. EN FUNCIÓN DEL LUGAR DONDE SE REALIZA LA DESCONTAMINACIÓN.....	44
1.5.1.1. Tratamientos <i>in situ</i>	44
1.5.1.2. Tratamientos <i>ex situ</i>	44
1.5.2. EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL TRATAMIENTO A APLICAR.....	45
1.5.2.1. Tratamientos físico-químicos.....	45
1.5.2.2. Tratamientos biológicos.....	45
1.5.2.3. Tratamientos térmicos.....	45
1.5.3. EN FUNCIÓN DE LA ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN UTILIZADA.....	46
1.5.3.1. Tratamientos de contención/inmovilización.....	46
1.5.3.2. Técnicas de separación.....	47
1.5.3.2.1. Lavado del suelo.....	47
1.5.3.2.2. Extracción con disolventes.....	49
1.5.3.2.3. Extracción de vapores del suelo.....	49
1.5.3.2.4. Aspersión de aire.....	49
1.5.3.2.5. Desorción térmica.....	50
1.5.3.3. Técnicas de destrucción.....	50
1.5.3.3.1. Técnicas químicas.....	51
1.5.3.3.2. Técnicas biológicas.....	54
1.5.3.3.3. Técnicas térmicas.....	59
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	65

3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	71
3.1. PLAGUICIDAS ESTUDIADOS.....	73
3.2. MATERIAS ACTIVAS Y REACTIVOS.....	77
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	79
3.4. SUELOS ESTUDIADOS.....	82
3.5. ENSAYOS A ESCALA DE LABORATORIO.....	88
3.5.1. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS..	88
3.5.2. ENSAYOS DE OZONIZACIÓN.....	88
3.6. ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (CONTENEDORES).....	91
3.7. ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (PARCELAS)...	92
3.8. ENSAYO EN INVERNADERO COMERCIAL.....	96
3.9. MODELO CINÉTICO.....	97
3.10. DETERMINACIONES ANALÍTICAS.....	99
3.10.1. MUESTREO REALIZADO.....	99
3.10.2. EXTRACCIÓN.....	99
3.10.3. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.....	100
3.11. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	103
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	105
4.1. PLAGUICIDAS ESTUDIADOS.....	107
4.2. ENSAYOS EN CONDICIONES DE LABORATORIO.....	116
4.2.1. DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	116
4.2.2. OZONIZACIÓN.....	127
4.2.2.1. Efecto de la intensidad de ozonización.....	127
4.2.2.2. Efecto del tipo de suelo.....	129
4.2.2.3. Capacidad de penetración del ozono.....	135

4.3. ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (CONTENEDORES).....	142
4.3.1. TRATAMIENTOS DE REMEDIACIÓN.....	142
4.3.2. CAPACIDAD DE PENETRACIÓN DEL OZONO.....	152
4.3.3. IDENTIFICACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN.....	154
4.3.4. COSTE ECONÓMICO.....	162
4.4. ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (PARCELAS).....	164
4.4.1. REMEDIACIÓN INVERNAL.....	164
4.4.2. REMEDIACIÓN ESTIVAL.....	172
4.4.3. IDENTIFICACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN.....	180
4.4.4. COSTE ECONÓMICO.....	184
4.5. ENSAYO A ESCALA DE INVERNADERO COMERCIAL.....	186
5. CONCLUSIONES.....	193
6. BIBLIOGRAFÍA.....	199
7. ÍNDICE DE TABLAS.....	233
8. ÍNDICE DE FIGURAS.....	239
9. ANEXO.....	249

Aplicación de solarización y ozonización para la eliminación de residuos de plaguicidas en suelos agrícolas

Resumen

El suelo es un medio dinámico en el que se desarrolla la vida de los animales y las plantas, y que actúa como regulador del flujo hídrico. Además, es uno de los medios más vulnerables y sensibles a la contaminación. De entre todas las causas de origen antropogénico responsables de la aparición de contaminantes en el suelo, la agricultura es la fuente más importante, pues se trata el suelo directamente con sustancias químicas. El uso de plaguicidas ha permitido aumentar la producción agrícola a nivel mundial, pues hacen que disminuyan las pérdidas que se producen en las cosechas debido a diferentes plagas y enfermedades. Sin embargo, su uso continuo e incontrolado puede provocar la contaminación de distintas partes del medio ambiente (suelo, agua, y aire) y afectar a la salud humana debido a su alta toxicidad y persistencia.

El manejo sostenible del suelo para la actividad agrícola requiere evitar la contaminación derivada del uso de plaguicidas, y recuperar los suelos que ya se encuentran contaminados. Para ello, actualmente se están desarrollando nuevos métodos de remediación de suelos. La eficacia de estos procesos de descontaminación depende de la selección de la técnica adecuada, y es necesario evaluar las implicaciones agrícolas, ambientales, sociales y económicas. Entre estas técnicas de remediación, la solarización y la ozonización han despertado un gran interés entre la comunidad científica. La solarización es una técnica hidrotermal en la que se cubre el suelo previamente humedecido, con un plástico impermeable y transparente a la radiación solar. Se lleva a cabo principalmente durante los meses de verano, cuando la temperatura y la radiación solar son más intensas. Mediante la ozonización se consigue degradar a cualquier tipo de molécula orgánica hasta CO₂, agua y sales minerales, bien de forma directa (debido al alto poder oxidante del ozono) o de forma indirecta (debido a la formación de radicales OH•, que son mucho menos selectivos). El objetivo de este trabajo de Tesis es evaluar la eficacia de la combinación de la solarización y ozonización, para eliminar o disminuir la concentración de residuos de plaguicidas en suelos.

En este trabajo se estudió la degradación de quince materias activas pertenecientes a cuatro familias de plaguicidas (neonicotinoides, triazoles, estrobilurinas y

anilino pirimidinas), ampliamente utilizadas para el cultivo de especies hortícolas en la Región de Murcia. Se realizaron ensayos a distintas escalas (laboratorio, invernadero experimental e invernadero comercial) con suelos con distintas propiedades físico-químicas. Para realizar los ensayos de ozonización se utilizaron generadores de ozono con distinta capacidad y, en todos los casos, un detector y un destructor del ozono residual para evitar posibles fugas. Los residuos de plaguicidas en suelo se determinaron mediante cromatografía líquida acoplada a detector espectrómetro de masas triple cuadrupolo (HPLC/MS/MS). Se optimizaron las variables experimentales en condiciones controladas para, posteriormente, realizar el tratamiento en un invernadero comercial. Así, se realizaron distintos tratamientos de remediación en los que se combinaron la solarización y la aplicación de ozono gas de distintas formas para conseguir un aumento en la velocidad de degradación de los plaguicidas estudiados en el suelo.

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos mostraron que la dosis y el modo de aplicación del ozono (superficial o subterráneo), junto con el incremento de la temperatura y el mayor número de horas acumuladas a altas temperaturas, fueron los principales factores que influyen en la eficacia de la degradación de los plaguicidas. Además, el aumento del tiempo de residencia de los plaguicidas en el suelo provocó una mayor adsorción de los mismos, disminuyendo su disponibilidad para la degradación. Los resultados obtenidos en el ensayo realizado en un invernadero comercial mostraron una degradación media de los plaguicidas del 53% tras cuarenta días de tratamiento. Finalmente, se identificaron y monitorizaron los principales productos de transformación (PTs) generados durante el proceso de degradación, así como los costes asociados a los tratamientos realizados a distintas escalas de trabajo.

En conclusión, la combinación de las técnicas de solarización y ozonización consiguió degradar los residuos de plaguicidas presentes en suelos agrícolas, en un porcentaje variable dependiendo de la materia activa estudiada, afectando sólo ligeramente a la calidad del suelo, y pudiendo aplicarse en invernaderos comerciales con un coste económico no muy elevado y que depende de la superficie o masa tratada.

Palabras clave: Descontaminación, plaguicidas, suelo, ozono, productos de transformación, costes.

Application of solarization and ozonation for pesticide residues removal in agricultural soils

Abstract

Soil is a dynamic medium in which animal and plant life develops, and which acts as a regulator of water flow. It is also one of the most vulnerable and sensitive environments to pollution. Among all the anthropogenic causes responsible for the appearance of pollutants in the soil, agriculture is the most important source, as the soil is treated directly with chemical substances. The use of pesticides has made it possible to increase agricultural production worldwide, as they reduce crop losses due to different pests and diseases. However, their continuous and uncontrolled use can cause contamination of different parts of the environment (soil, water and air) and affect human health due to their high toxicity and persistence.

Sustainable soil management for agricultural activity requires avoiding contamination derived from the use of pesticides, and recovering soils that are already contaminated. To this end, new soil remediation methods are currently being developed. The effectiveness of these decontamination processes depends on the selection of the appropriate technique, and it is necessary to evaluate the agricultural, environmental, social and economic implications. Among these remediation techniques, solarization and ozonation have arisen great interest within the scientific community. Solarization is a hydrothermal technique in which the previously moistened soil is covered with an impermeable plastic that is transparent to solar radiation. It is carried out mainly during the summer months, when temperature and solar radiation are more intense. Ozonation degrades any type of organic molecule to CO₂, water and mineral salts, either directly (due to the high oxidizing power of ozone) or indirectly (due to the formation of OH[•] radicals, which are much less selective). The objective of this Thesis work is to evaluate the efficacy of a combination of solarization and ozonation to eliminate or decrease the concentration of pesticide residues in soils.

In this work, the degradation of fifteen active substances belonging to four families of pesticides (neonicotinoids, triazoles, strobilurins and anilinopyrimidines), widely used for the cultivation of horticultural species in the Region of Murcia, was studied. Trials were performed at different scales (laboratory, experimental greenhouse

and commercial greenhouse) with soils with diverse physicochemical properties. Ozonation tests were carried out using ozone generators with different capacities and, in all cases, an ozone detector and a residual ozone destructor to avoid possible leakages. Pesticide residues in soil were determined by liquid chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometer detector (HPLC/MS/MS). The experimental variables were optimized under controlled conditions in order to subsequently realise the treatment in a commercial greenhouse. Thus, the remediation treatments combined solarization and the application of ozone gas in different ways to achieve an increase in the degradation rate of the pesticides studied in the soil.

The results obtained showed that the dose and mode of ozone application (surface or subsurface), together with the increase in temperature and the greater number of accumulated hours at high temperatures, were the main factors influencing the efficiency of pesticide degradation. On the other hand, longer residence time of pesticides in the soil caused a higher adsorption of pesticides, decreasing their availability for degradation. The results obtained in the trial conducted in a commercial greenhouse showed an average pesticide degradation of 53% after forty days of treatment. Finally, the main transformation products (TP) generated during the degradation process were identified and monitored, as well as the costs associated with the treatments carried out at different scales of work.

In conclusion, the combination of solarization and ozonation techniques was able to degrade pesticide residues present in agricultural soils, in a variable percentage depending on the active material studied, affecting only slightly the soil quality, and can be applied in commercial greenhouses with a not very high economic cost and which depends on the surface or mass treated.

Keywords: Remediation, pesticides, soil, ozone, transformation products, cost.

1. INTRODUCCIÓN

1.1.- CONTAMINACIÓN AMBIENTAL-DESARROLLO SOSTENIBLE

Los problemas de sostenibilidad del medio ambiente a los que nos enfrentamos actualmente, como son la difícil gestión de los recursos naturales, la pérdida de biodiversidad, el cambio climático, la escasez de agua, la contaminación y el impacto de las actividades humanas en la naturaleza, tienen su origen décadas atrás. Desde hace un tiempo se ha producido la “gran aceleración” de la actividad económica y social que ha cambiado la relación del medio ambiente con la humanidad. Desde 1950, la población mundial se ha triplicado, alcanzando actualmente la cifra de 7900 millones de personas (Worldmeter, 2022) y se prevé que alcance los 10000 millones en 2050. Esta aceleración ha generado importantes beneficios y ha aumentado la prosperidad en muchas partes del mundo, pero debido a ella, la Tierra está sufriendo una pérdida muy rápida de biodiversidad y un aumento muy preocupante del número de especies en peligro de

extinción. Estos hechos son, en gran medida, consecuencia de las actividades humanas como la quema de combustibles fósiles, la deforestación, la agricultura y las emisiones de gases de efecto invernadero.

Actividades como la pesca, el transporte, la industria, la producción de energía y la agricultura, pueden perturbar la capacidad que tiene la naturaleza para seguir prestando los servicios esenciales como el suministro de alimentos y recursos, la capacidad de disminuir las catástrofes naturales y el mantenimiento del agua no contaminada y los suelos.

La importancia y urgencia de los problemas ambientales de hoy en día no tiene precedentes, pero también es cierto que actualmente hay una mayor sensibilización de la sociedad. Los ciudadanos quieren vivir en un entorno saludable, por lo que el reto global que tenemos es cómo lograr en todo el planeta un desarrollo que permita equilibrar consideraciones de índole económica, social y medioambiental (Figura 1.1).

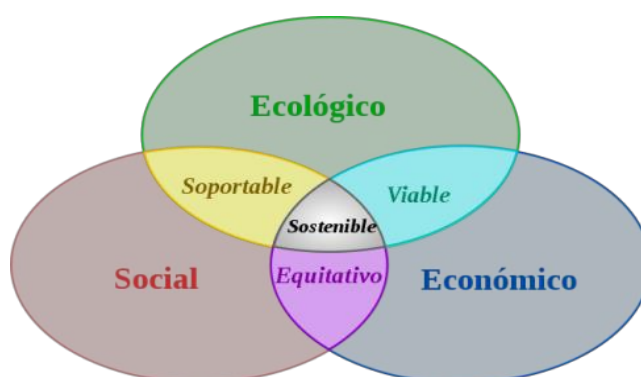


Figura 1.1: Aspectos a considerar para un desarrollo sostenible.

Se han realizado importantes avances en los últimos años para mitigar el cambio climático (reduciendo emisiones de gases de efecto invernadero), para disminuir la contaminación del agua, del suelo, del aire y los residuos de plástico, y también para fomentar la bioeconomía a la hora de poder conseguir un futuro sostenible.

El concepto actual de sostenibilidad o desarrollo sostenible apareció por primera vez en el Informe Brundtland, publicado en 1987. Es un documento elaborado para

Naciones Unidas que también se conoce como “Nuestro futuro común”, en el que se alerta sobre las negativas consecuencias medioambientales del desarrollo económico y la globalización, y se trata de buscar soluciones a los problemas derivados del crecimiento de la población, de la globalización, y de la creciente industrialización. Sostenibilidad es asumir que la naturaleza y el medio ambiente no son una fuente inagotable de recursos, y que es necesario su uso racional y su protección. El desarrollo sostenible trata de garantizar las necesidades actuales sin comprometer a las generaciones futuras, es decir, trata de explotar los recursos del planeta con moderación, sin exceder su capacidad de renovación natural. Representa la transición de la sociedad actual a una sociedad más respetuosa con el medio ambiente. Su objetivo es garantizar el equilibrio, y se basa en tres pilares fundamentales:

- **Sostenibilidad económica:** pretende reducir la pobreza extrema y garantizar un empleo justo y remunerado para todos. Busca impulsar un crecimiento económico que genere riqueza sin perjudicar los recursos naturales.
- **Sostenibilidad social:** pretende garantizar el acceso a los recursos y servicios básicos para la población. Fomenta el desarrollo de las personas para conseguir un nivel global de calidad de vida, sanidad y educación equitativo.
- **Sostenibilidad ambiental:** tiene como objetivo proteger el equilibrio natural del planeta. Cuida aspectos como la inversión en energías renovables, ahorro de agua, innovación en construcción y arquitectura, movilidad sostenible, y cuidado del medio ambiente.

Unos años más tarde, la Asamblea General de las Naciones Unidas convocó la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD). La Conferencia, que se conoce como la Cumbre de la Tierra, se celebró en Río de Janeiro en 1992, y en ella se hizo oficial el concepto de desarrollo sostenible. Dicha cumbre reunió a representantes de 172 gobiernos para tratar temas relacionados con la salud, los residuos, el medio ambiente, la biodiversidad, el cambio climático, y el desarrollo sostenible del planeta. Fue un momento decisivo en las negociaciones internacionales sobre las cuestiones del medioambiente y el desarrollo. Los objetivos fundamentales de la Cumbre fueron lograr un equilibrio entre las necesidades de las generaciones presentes y de las futuras, y sentar las bases para una asociación mundial

entre los países desarrollados y en vías de desarrollo. Se adoptaron los siguientes acuerdos:

- **Programa 21:** contiene recomendaciones prácticas donde se abordan los problemas urgentes de hoy en día. Incluye propuestas concretas en cuestiones sociales y económicas como la lucha contra la pobreza, la evolución de las modalidades de producción y consumo, la conservación y ordenación de nuestros recursos naturales, la dinámica demográfica, la protección de la atmósfera, los océanos y la diversidad biológica, la prevención de la deforestación, y el fomento de la agricultura sostenible.
- **Declaración de Río:** se definen los derechos y las obligaciones de los Estados respecto de principios básicos sobre el medio ambiente y el desarrollo. Incluye que la incertidumbre o el desconocimiento en el ámbito científico no pueden demorar la toma de medidas de protección.
- **Declaración de Principios sobre los Bosques:** es el primer consenso mundial acerca de la gestión, conservación, y desarrollo sostenible de los bosques.
- **Convención Marco sobre el Cambio Climático:** reconoce la existencia del problema del cambio climático y tiene como objetivo conseguir estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera para permitir que los ecosistemas se adapten de forma natural al cambio climático. Durante la tercera reunión de esta convención, celebrada en 1997, se aprobó el protocolo de Kioto, por el que los países industrializados se comprometen a llevar a cabo medidas para reducir las emisiones de los gases que provocan el calentamiento global.
- **Convenio sobre la Diversidad Biológica:** sus principales objetivos son la conservación de la biodiversidad, el uso sostenible de sus componentes, y el reparto justo de los beneficios derivados de la utilización de los recursos energéticos.

El desarrollo sostenible debe ir acompañado de proyectos en energías renovables, en planificación urbana, en producción y consumo, y en agricultura. Se requiere un mayor

compromiso de todos los países y se necesitan estrategias de crecimiento y un uso eficiente de los recursos.

El “Green Deal” o Pacto Verde Europeo es el ambicioso proyecto de la Unión Europea para conseguir en las próximas décadas una economía baja en carbono y poner a la comunidad en el camino de la eficiencia y la tecnología. Algunos de sus pilares más importantes son la biodiversidad, la obtención de alimentos seguros, nutritivos y de alta calidad con un impacto mínimo sobre la naturaleza, y la lucha contra la contaminación para prevenir la polución del aire, el agua y el suelo. Hay objetivos claros para la calidad del aire, la contaminación industrial, y la de productos químicos peligrosos. Se espera reducir la contaminación del suelo y las aguas por el uso de productos agrícolas (Estrategia del Campo a la Mesa), y se pretende reducir el uso de abonos en un 20%, y el de productos fitosanitarios en un 50%, impulsando así la agricultura ecológica. El objetivo es que se logre que el 25% de la superficie agraria total sea ecológica en el 2030.

Tal y como ya se ha comentado, se imponen importantes reducciones en cuanto a la utilización de antibióticos, fertilizantes, y fitosanitarios, por lo que hoy, más que nunca, es necesario encontrar técnicas eficaces para poder eliminar estas sustancias químicas del medio (Comunicación sobre “Biodiversidad en el horizonte 2030” y en la conocida como Estrategia del Campo a la Mesa).

1.2.- SUELO

El suelo es la parte más superficial de la corteza terrestre; es una película delgada que recubre una parte de la superficie de los continentes, en la que se desarrolla la vida de los animales y las plantas y, por tanto, es un medio vivo y dinámico. Se fue formando a lo largo del tiempo a partir de rocas que se fueron desintegrando debido a la erosión, el viento, y la temperatura. En el proceso de la generación del suelo están implicadas variables físicas, químicas y biológicas. Está formado por compuestos sólidos, líquidos y gaseosos como restos de seres vivos, arena, minerales, sales, rocas, agua, aire y plantas. Los distintos estratos u horizontes que forman el suelo aparecen representados en la Figura 1.2.

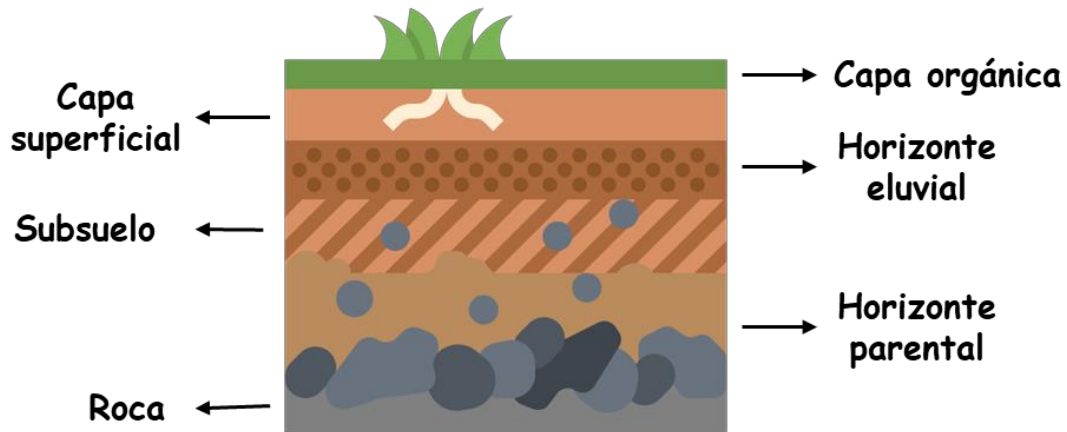


Figura 1.2: Estratos u horizontes que forman el suelo (icono obtenido de www.flaticon.com).

Las principales características y propiedades del suelo dependen del tipo del mismo, y de la historia de la zona donde se encuentra. Podemos destacar varias:

- **Variabilidad:** no suelen ser homogéneos, poseen elementos de distintos tamaños y naturaleza.
- **Fertilidad:** está relacionada con la porosidad del suelo y su contenido en agua y materia orgánica (MO).
- **Mutabilidad:** los suelos están en permanente cambio.
- **Solidez:** los suelos tienen distintas propiedades en función de su historia geológica.

1.2.1.- CLASIFICACIÓN DE SUELOS

Dependiendo de cómo se haya formado, de la sedimentación, de la deposición eólica, de la meteorización, y de los residuos orgánicos, los suelos pueden clasificarse en ocho tipos distintos:

- **Arenosos:** contienen muy poca materia orgánica y no retienen bien el agua, por lo que son muy poco fértiles y no son los más adecuados para la agricultura.

- **Calizos:** tienen un color blanquecino y una alta dureza y aridez debido a que contienen minerales calcáreos y son ricos en sales, tampoco son la mejor opción para el cultivo.
- **Humíferos:** son muy fértiles debido a su alto contenido en materia orgánica en descomposición y a que retienen muy bien el agua, suelen ser muy oscuros, son buenos para el cultivo.
- **Arcillosos:** se inundan con facilidad porque están formados por finos granos amarillentos que retienen el agua, su porosidad es baja y no se airean bien, por lo que no son una buena opción para la agricultura.
- **Pedregosos:** son muy porosos y no retienen el agua, están formados por rocas de distintos tamaños, lo que dificulta la agricultura.
- **Mixtos:** suelen ser una mezcla entre arcillosos y arenosos.
- **Limosos:** están formados por arcilla y arena, retienen el agua y los nutrientes, por lo que son suelos fértiles y aptos para el cultivo. En este tipo de suelos pueden desarrollarse la mayoría de especies vegetales.
- **De turba:** son óptimos para el cultivo debido a su porosidad y a que retienen la humedad, son muy oscuros, protegen las raíces de las bajas temperaturas y controlan las plagas gracias a su pH ácido.

1.2.2.- RIESGOS DE DEGRADACIÓN DEL SUELO

El suelo no es un recurso ilimitado, su formación a través de los distintos procesos implicados es muy lenta, sin embargo, se puede destruir fácil y rápidamente si no se toman las medidas oportunas para evitarlo. Su pérdida o degradación no es recuperable en el transcurso de una vida humana (Carta de los suelos del consejo de Europa, 1972). Entre algunas de las funciones más importantes del suelo se encuentran la de proporcionar un hábitat para las personas, animales, plantas y otros organismos vivos; ser parte importante de los ciclos del agua; hacer de protección de las aguas subterráneas; conservar materias primas y reservas minerales; mantener huellas históricas, naturales y culturales; y ser una

parte importante del desarrollo de la actividad económica y social. Debido a la importancia que tiene el suelo para la existencia de la vida, hay que evitar su destrucción, aunque sólo fuera por razones económicas, conservando su capacidad productiva, pues hay que seguir alimentando a una población que crece a un ritmo alto.

El viento, el agua y otros factores como el calor, el frío, el ser humano, y el paso del tiempo, pueden producir la erosión del suelo. Ésta no beneficia a la fertilidad del mismo, pues genera una disminución de su contenido en minerales y en materia orgánica. En particular, el uso agrícola del suelo es uno de los más importantes y de los que más interés despierta, pues produce efectos negativos en el medio ambiente, entre los que destacan la desertificación, la erosión, la deforestación, la sobreexplotación, la disminución de la vida silvestre y la contaminación por agroquímicos (Navarro et al., 2007). Cuanto mayor sea la calidad de un suelo, mayor será la producción agrícola que pueda obtenerse de él, pero es necesario conseguir un uso sostenible del mismo. El 95% de nuestros alimentos se producen de forma directa o indirecta en los suelos, por lo que sin suelos “sanos” no podríamos alcanzar la producción que se necesita. Durante las últimas décadas, se está trabajando con métodos que han permitido el aumento de la producción de los suelos intentando no destruir el equilibrio natural de los mismos, es decir, sin que se produzcan variaciones importantes en sus propiedades físicas, biológicas y químicas. Las buenas prácticas agrícolas contribuyen a la promoción de la agricultura sostenible y ayudan a conservar la materia orgánica del suelo, haciendo que éste no quede desprotegido, y que no sea fácilmente erosionable, aumentando así la eficiencia y productividad de los cultivos.

1.3.- CONTAMINACIÓN DEL SUELO

El suelo es uno de los medios más vulnerables y sensibles a la contaminación. Cuando se habla de contaminación del suelo, como ocurre cuando se habla de contaminación del agua y de la atmósfera, se hace referencia a la pérdida de su calidad natural por la presencia de sustancias extrañas o tóxicas que cambian sus propiedades químicas y hacen que sea incompatible con la vida. Según Porta et al. (2003), la contaminación del suelo puede definirse como *“La introducción de elementos extraños al sistema suelo o la existencia de un nivel inusual de uno propio que, por sí mismo o por*

su efecto sobre el resto de componentes, produce un efecto negativo para los organismos del suelo, sus consumidores, o es susceptible de transmitirse a otros sistemas”.

La contaminación a pequeña escala siempre ha estado presente entre los seres vivos. Hay estudios que evidencian que ya en la prehistoria, debido a la realización de fogatas, comenzó a haber contaminación. También en las civilizaciones antiguas como la griega, la romana y la china, se produjo contaminación debida a la utilización de metales. Esta contaminación era muy reducida y localizada, por lo que no se ponía en riesgo el equilibrio del planeta. Después de empezar la Primera Revolución Industrial, aparecen registros de contaminación que suponen un problema para el funcionamiento de los ecosistemas y del medio ambiente. Desde esa fecha hasta ahora, debido al aumento de la actividad industrial, la quema de combustibles fósiles, los vertidos químicos, el aumento de residuos por sobrepoblación, etc., la contaminación ha ido creciendo de forma alarmante.

La contaminación del suelo tiene un fuerte impacto en el medio ambiente y consecuencias negativas para todas las formas de vida que se ven afectadas. Produce una reacción en cadena y se ve alterada la biodiversidad, produciéndose una disminución de la materia orgánica, y de la capacidad del suelo de actuar como filtro, afectando así a su capacidad de resistir la erosión, y a la seguridad alimentaria. Los contaminantes pueden pasar a las aguas, por lo tanto, también se puede contaminar el agua que está almacenada en el suelo y el agua subterránea. Además, pueden acumularse en los tejidos de las plantas y pasar a distintos animales, para, finalmente, transmitirse a los humanos que se alimentan con esos animales o plantas.

Los contaminantes presentes en el suelo, las aguas y en la cadena alimentaria, pueden poner en riesgo nuestra salud, causando enfermedades varias (intoxicaciones e incluso cáncer), y un exceso de mortalidad en la población. Hay contaminantes que experimentan una concentración conforme van ascendiendo en la cadena alimentaria, por lo que aumenta también el daño que pueden ocasionar a la salud. Actualmente, debido al nivel de degradación que presenta el suelo, no está asegurada la capacidad de las futuras generaciones para tener satisfechas las necesidades más básicas.

La contaminación del suelo, además del impacto en el medio ambiente, también tiene un alto coste económico, pues se produce una disminución en los rendimientos y

calidad de los cultivos. Prevenir esta contaminación debería ser una prioridad a nivel mundial y es necesario conocer las causas de la contaminación para poder encontrar soluciones y ser capaces de implantarlas.

Las principales fuentes de contaminación del suelo pueden clasificarse en dos grupos, fuentes locales o puntuales, y fuentes difusas (Martínez-Sánchez et al., 2005), (Figura 1.3).

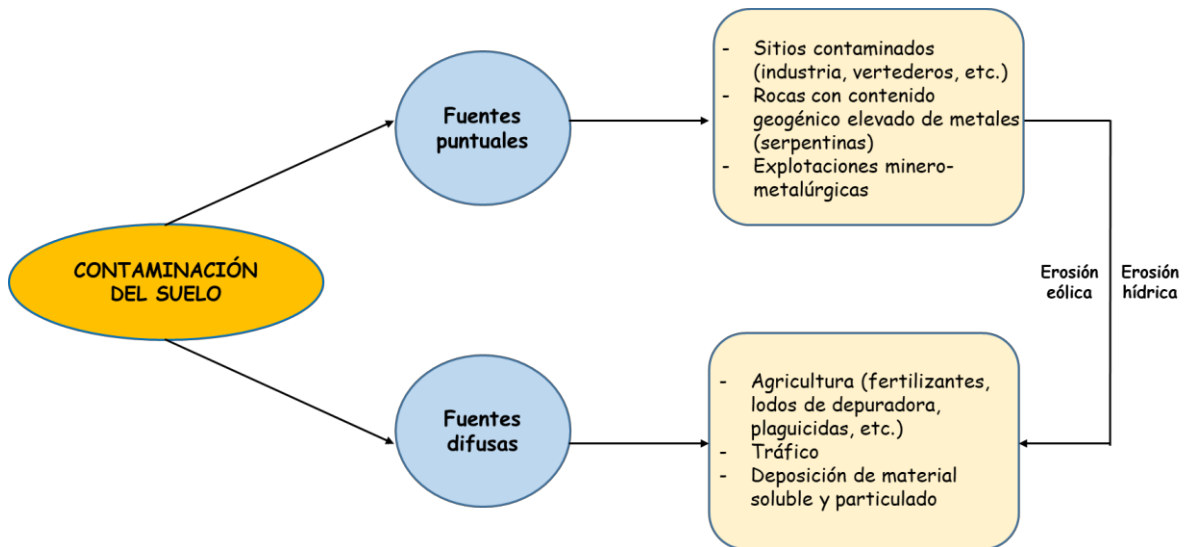


Figura 1.3: Contaminación local y difusa del suelo.

- **Contaminación local:** en este tipo de contaminación existe una relación directa entre la zona contaminada y el origen de la contaminación, y puede afectar tanto al suelo como al agua. Se produce por razones concretas, en áreas reducidas, y sus causas se identifican de forma fácil. Normalmente va unida a los vertederos, a la minería, y a las instalaciones industriales, tanto cuando están en funcionamiento como cuando ya han dejado de usarse. Aparece en zonas de alta densidad urbana y donde hay industrias pesadas o antiguas instalaciones militares. El 65% de los residuos urbanos que generamos acaba en vertederos, por lo que las fugas de éstos también son muy importantes para la contaminación.
- **Contaminación difusa:** sus causas son diversas y difíciles de identificar, ocurre en zonas muy amplias. Normalmente está causada por el transporte de sustancias contaminantes, que pueden ser solubles o particuladas, a zonas alejadas de la fuente de contaminación. Entre las fuentes más importantes que provocan contaminación difusa están los metales pesados, los lodos de depuradora, las

deposiciones atmosféricas de agentes contaminantes acidificantes, los compuestos orgánicos (aditivos, fertilizantes y fitosanitarios), las actividades ganaderas, el tráfico, y la agricultura. Una consecuencia de esta contaminación es la disminución de la capacidad de amortiguación del suelo, que es la capacidad de degradar o inmovilizar a los contaminantes, de inactivar sus efectos negativos. Puede llegar un momento en el que el suelo no pueda degradar a todos los contaminantes que recibe, superando así ciertos límites que provocarían que el suelo pueda transferir dichos contaminantes a otros medios e incorporarlos en las cadenas tróficas. El suelo pasaría de esta forma de ser un sistema protector a poder causar problemas ambientales.

El suelo puede verse muy afectado por las acciones de las personas. Incluso si algunos elementos o compuestos se encuentran de manera natural en los suelos, la actividad humana es la principal causante de la contaminación. La FAO destaca entre las causas antropogénicas (de origen humano) más importantes de la contaminación del suelo las siguientes: industria, minería, actividades militares, la gestión de residuos (también la basura tecnológica) y aguas residuales, la agricultura, la ganadería, los transportes, y la construcción de infraestructuras urbanas. Las sustancias tóxicas generadas y que se van depositando en la superficie terrestre, pueden perjudicar nuestra salud y bienestar, así como la calidad de los alimentos, el agua y el aire. Según la FAO (2018) los efectos más importantes que se derivan de la contaminación del suelo son: desaparición de especies, desertificación, desplazamientos de población, cambio climático, contaminación de agua y aire, daños a la salud, peores cultivos, y un impacto negativo en la economía.

1.3.1.- TIPOS DE CONTAMINANTES DEL SUELO

Los agentes contaminantes son sustancias que se encuentran en el medio natural y que producen efectos negativos en el medio ambiente y en la salud de los seres vivos. Pueden ser de tres tipos:

- **Físicos:** intercambian energía entre los seres vivos y su entorno. Con su presencia, se modifica la calidad de los componentes en el ambiente. Entre este tipo de contaminantes se encuentra el ruido, las radiaciones y los agentes térmicos.

- **Químicos:** son sustancias naturales o de origen artificial, tanto orgánicas como inorgánicas, que se encuentran en el medio natural y pueden ser absorbidas por el organismo de los seres vivos, produciéndoles efectos perjudiciales tanto a corto como a largo plazo.
- **Biológicos:** organismos que pueden causar la degradación del aire, del agua, del suelo y de los alimentos mientras que realizan su ciclo de vida. Pueden causar enfermedades parasitarias o infecciosas. Un ejemplo de este tipo de contaminantes son los virus y las bacterias patógenas.

Los contaminantes más importantes que podemos encontrar en el suelo se resumen en la Figura 1.4.

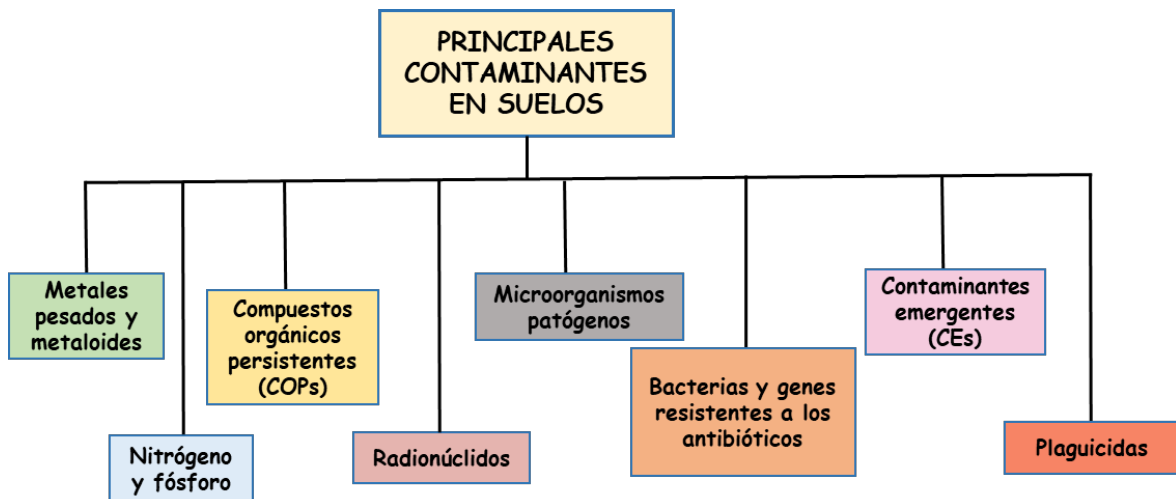


Figura 1.4: Principales contaminantes en suelos.

1.3.1.1.- Metales pesados y metaloides

En este grupo se encuentran los metales y no metales con densidad alta (igual o superior a 5 g cm^{-3}): Pb, Cd, Cu, Hg, Sn, Zn, As, Sb y Se. Estos elementos están en bajas concentraciones en suelos de forma natural, son micronutrientes esenciales para plantas, animales y humanos. Si su concentración es alta pueden provocar fitotoxicidad, pues no son biodegradables, acumulándose en los tejidos y organismos vivos. Los metales pesados son los contaminantes más persistentes y difíciles de eliminar. Afectan a la

calidad de la atmósfera, del agua y de los cultivos. Además, al no sufrir degradación metabólica, también afectan a los organismos vivos, acumulándose en ellos.

Entre los metales pesados, Zn, Ni, Co y Cu son más tóxicos para las plantas, y As, Cd, Pb, Cr y Hg, para los animales (McBride, 1994). Los elementos más importantes si nos fijamos en la contaminación de la cadena alimentaria son As, Cd, Hg, Pb y Se (McLaughlin et al., 1999). Las trazas de metales que se pueden encontrar tanto en plaguicidas orgánicos como inorgánicos, representan un importante problema ambiental y toxicológico (Komárek et al., 2010), especialmente en las zonas con una elevada actividad agrícola.

1.3.1.2.- Nitrógeno y fósforo

El nitrógeno (N) es un componente esencial de todas las formas vivas como las proteínas, el ADN, el ARN, las hormonas, las enzimas, y las vitaminas. Se puede encontrar tanto de forma orgánica como inorgánica, y en diferentes estados de oxidación. Las plantas necesitan compuestos con mayor disponibilidad química como el amonio (NH_4^+) y el nitrato (NO_3^-), y los animales necesitan formas complejas como los aminoácidos y los ácidos nucleicos (Yaron et al., 2012).

El fósforo (P) es uno de los principales macronutrientes de los organismos vivos, forma parte de las moléculas biológicas como el ADN y el ARN, y se usa para transportar energía celular (a través del trifosfato de adenosina).

Durante el siglo XX, debido a la necesidad del aumento en la producción de los cultivos, se ha adicionado tanto N, como P y K a los suelos mediante el uso de fertilizantes sintéticos. Si bien el aumento del aporte de fertilizantes en general, provoca una mejora de los rendimientos en la producción, dicha mejora tiene un límite, y esta práctica aumenta el riesgo de contaminación, pudiendo provocar problemas ambientales. El exceso de fertilizantes puede causar problemas de eutrofización, como se conoce a la toxicidad debida a la acumulación de nitratos (Frumin y Gildeeva, 2014), y también puede provocar cambios en la acidez y salinidad del suelo (Han et al., 2015).

1.3.1.3.- Compuestos orgánicos persistentes (COPs)

Los compuestos orgánicos persistentes (COPs) son sustancias químicas que se caracterizan por ser persistentes, bioacumulables, tóxicos, y que pueden transportarse a larga distancia. Normalmente son hidrofóbicos (repelen el agua de su superficie) y lipofílicos (se disuelven en las grasas), persisten en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo, y se acumulan a través de la cadena alimentaria, por lo que tienen efectos negativos sobre la salud humana (PNUMA, 2011). Se acumulan en los tejidos grasos de los seres vivos y sufren el proceso conocido como “biomagnificación”, es decir, su concentración va aumentando conforme pasan de un organismo a otro. Aunque los suelos son su principal reservorio, tienen una alta movilidad, pasando de forma sencilla al agua y pudiéndose volatilizar hacia la atmósfera, lo que hace que puedan encontrarse residuos a mucha distancia del punto en el que se han utilizado. Las bajas temperaturas favorecen su deposición, y reaccionan con la materia orgánica del suelo formando enlaces muy estables y dificultando su extracción.

El origen de los COPs es muy diverso, pues se han utilizado tanto en el control de enfermedades de las plantas en agricultura como en procesos industriales. En este grupo de sustancias se incluye a los compuestos aromáticos clorados y bromados, a los plaguicidas organoclorados (DDT y sus metabolitos), a las dioxinas, y a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PHAs). Dentro de los PHAs destacan el antraceno, fluoranteno, naftaleno, pireno, fenantreno y benzopireno. La concentración de estos COPs puede variar en función de las propiedades del suelo, de las condiciones climáticas, y de la distancia a la fuente de contaminación. Tienden a acumularse en los tejidos lipídicos de las plantas y animales, pero no en los tejidos vegetales con un alto contenido en agua. Entre las acciones que provocan que estos compuestos se encuentren en los suelos a altas concentraciones están la combustión incompleta de carbón, gas, petróleo y basura; la pirólisis de materiales orgánicos; el tráfico; la reutilización de lodos residuales, y el uso de fertilizantes en agricultura (Conte et al., 2001).

Después de la Convención de Estocolmo, la producción y el uso de COPs ha disminuido bastante, pero se prevé que sigan afectando tanto al medio ambiente como a la seguridad alimentaria y la salud de muchas generaciones, debido a la alta persistencia que presentan (Odabasi et al., 2016).

1.3.1.4.- Radionúclidos

Un radionúclido es un isótopo inestable que se convierte en más estable por la liberación de energía como radiación. Se pueden encontrar en el medio ambiente de forma natural, pero también pueden tener origen antropogénico (Mehra et al., 2010; Navas et al., 2002). Contaminan a través de la emisión de radiación ionizante durante la desintegración de átomos activos. La principal fuente de este tipo de contaminantes se encuentra en la industria nuclear. Después de un accidente radioactivo se genera una cantidad importante de residuos, por lo que no es suficiente con la remoción o limpieza del suelo, sino que hay que abandonar durante muchos años las prácticas agrícolas en las zonas afectadas.

1.3.1.5.- Microorganismos patógenos

Algunos de estos microorganismos pueden ser negativos para los humanos al ser capaces de causar enfermedades transmitidas por el suelo. Pueden proceder de las heces de los animales, siendo así el suelo la principal vía de contaminación por el contacto con agua y alimentos, o por el contacto a través de la piel (Ercumen et al., 2017). Algunos permanecen en el suelo durante largos períodos de tiempo. Las prácticas agrícolas no controladas, como el riego con aguas residuales no tratadas o la utilización de enmiendas con estiércol de ganado tratado de forma incorrecta, producen problemas de contaminación con estos microorganismos (Ongeng et al., 2011; Scallan et al., 2011; Allende y Monaghan, 2015; Plessis et al., 2015). Debido a la importancia de seguir una dieta saludable, y al aumentar de forma considerable el consumo de frutas y verduras crudas o muy poco procesadas (lechuga, espinaca, zanahoria), corremos el riesgo de padecer infecciones debidas a este tipo de patógenos (Beuchat, 2002; Ingham et al., 2004).

1.3.1.6.- Bacterias y genes resistentes a los antimicrobianos

El uso de antibióticos de forma repetida y generalizada ha hecho que las bacterias, cuya capacidad de adaptarse genéticamente es muy alta, se hagan resistentes a ellos (Rensing y Pepper, 2006). Los microbios también se pueden hacer resistentes debido a la introducción de bacterias al suelo durante las prácticas agrícolas. El actual crecimiento y propagación de bacterias muy resistentes se ha visto impulsado por actividades humanas como el uso indebido de antibióticos tanto en personas, como en animales y en agricultura (FAO, 2016).

1.3.1.7.- Contaminantes emergentes (CEs)

Los contaminantes emergentes (CEs) son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente y los posibles daños que pueden ocasionar, han pasado inadvertidos hasta hace poco tiempo. Este tipo de compuestos comprende a los productos farmacéuticos, los plaguicidas, los productos para el cuidado personal, los disruptores endocrinos, las hormonas, las toxinas, y a contaminantes biológicos como bacterias y virus. Existe un gran número de contaminantes de este tipo que son tóxicos para el medio ambiente, por lo que es necesario conocer su naturaleza y sus propiedades tanto físicas como químicas (Petrie et al., 2015). Los CEs pasan a las aguas residuales y no se eliminan fácilmente mediante las tecnologías convencionales (Miège et al., 2009), por lo que se acumulan en los lodos, y cuando éstos se aplican al suelo como fertilizantes, se introducen en el medio ambiente afectando a los ciclos de los nutrientes. Además, si estas aguas residuales que contienen CEs se utilizan en agricultura, pueden también contaminar los suelos.

1.3.1.8.- Plaguicidas

Los plaguicidas son “*sustancias que se utilizan para prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga*” (FAO, 1990). Su utilización ha permitido aumentar la producción de alimentos, pues se utilizan para disminuir las pérdidas que se producen en las cosechas debido a las diferentes plagas o enfermedades (FAO y GTIS, 2017). Su uso continuo e incontrolado puede tener efectos negativos, afectando a la salud de las personas, y provocando la contaminación de distintas partes del medio ambiente (Olea et al., 2001; Goldner et al., 2010; Kachaiyaphum et al., 2010; Mnif et al., 2011). De entre todas las causas de origen antropogénico responsables de la aparición de contaminantes en el suelo, la agricultura es la fuente de contaminación más importante, y la principal en el caso de los plaguicidas. Es una de las pocas actividades donde se trata el medio ambiente de forma intencionada con sustancias químicas, generándose residuos que pueden tardar en desaparecer largos períodos de tiempo, es decir, con una alta persistencia.

Los productos fitosanitarios son mezcla de una o varias sustancias activas y de otros ingredientes. A nivel comunitario, las sustancias activas son autorizadas por la

Unión Europea, y cada estado miembro autoriza los compuestos formulados con dichas sustancias activas.

Los plaguicidas pueden ser compuestos químicos naturales o sintéticos, mayoritariamente se trata de compuestos orgánicos. Se pueden clasificar en función de su naturaleza química o en función del fin al que están destinados (naturaleza del enemigo a combatir, su uso, su forma de actuación, su forma de penetración, su toxicidad, su persistencia, etc.).

El modo en el que se presentan los plaguicidas se conoce como “formulados”, y están formados por:

- **Materia activa:** sustancia que actúa contra la plaga.
- **Aditivos:** sustancias que ayudan a identificar el producto.
- **Ingredientes inertes:** sustancias que permiten dosificar y aplicar de forma cómoda los plaguicidas.
- **Coadyuvantes:** sustancias que ayudan a mejorar la eficacia del plaguicida.

La utilización de estos formulados permite conseguir la máxima efectividad en su uso. Normalmente se utilizan en estado líquido, pues así es más fácil su manejo.

Dependiendo de cómo se comporten en la planta, los fitosanitarios se pueden clasificar como **sistémicos** (son absorbidos por las hojas o raíces y se trasladan al resto de la planta) o **de contacto** (el producto sólo es efectivo cuando entra en contacto directo con la plaga).

Según su uso y su estructura química, los plaguicidas se pueden clasificar como:

- **Insecticidas:** piretroides, organofosforados, carbamatos y organoclorados.
- **Herbicidas:** bupiridilos, clorfenoxi, glifosato, acetanilidas y triazinas.
- **Fungicidas:** tiocarbamatos, ditiocarbamatos, sales de cobre, tiabendazoles, triazoles, dicarboximidias, dinitrofenoles, organestácnicos y miscelánea.
- **Rodenticidas:** warfarinas e indanodionas.

- **Fumigantes:** fosfuro de aluminio y zinc, bromuro de metilo y dibromuro de etileno.
- **Repelentes de insectos:** dietiltoluamida.

Si nos fijamos en la toxicidad de los plaguicidas, la clasificación sería:

- **Clase IA:** compuestos extremadamente peligrosos.
- **Clase IB:** compuestos altamente peligrosos.
- **Clase II:** compuestos moderadamente peligrosos.
- **Clase III:** compuestos ligeramente peligrosos.

No existe el plaguicida ideal, para que lo fuese éste debería cumplir los siguientes requisitos:

- Ser lo más específico posible.
- Tener un amplio espectro de actividad.
- Presentar la menor persistencia posible en el suelo o cultivo tratado.
- Poder destruir y controlar el mayor número de plagas sin perjudicar a la flora y la fauna beneficiosas.
- Tener una formulación económicamente rentable.

Cuando los plaguicidas llegan al suelo, debido a la complejidad del mismo, se producen interacciones (físicas, químicas y biológicas) tanto con los componentes del suelo, como con las distintas poblaciones que lo forman (animales, vegetales y microbiota). Se forma así un equilibrio dinámico donde conviven todos, y donde se puede producir una alteración del ecosistema que puede ocasionar riesgos ecotoxicológicos.

1.3.2.- SOSTENIBILIDAD DEL USO DEL SUELO

Es necesario luchar contra la contaminación del suelo, hay que prevenir posibles problemas e intentar disminuir la contaminación ya existente. Es un trabajo de todos, de los gobiernos, de las instituciones implicadas y de las personas. En muchas zonas del planeta, debido a la producción agrícola intensiva, se han agotado los suelos y se ha sobrepasado su capacidad para amortiguar los efectos de los contaminantes, por lo que su producción se ha visto gravemente mermada. Las prácticas agrícolas sostenibles son imprescindibles para evitar la degradación del suelo y poder garantizar, a nivel mundial, la seguridad alimentaria, tanto actualmente como en un futuro. De hecho, el nuevo marco estratégico de la FAO indica, como uno de sus objetivos más importantes, la necesidad de conseguir una producción agrícola sostenible.

Definir el tipo de prácticas que contaminan o pueden contaminar los suelos, así como los principales contaminantes que pueden penetrar en ellos, es imprescindible para poder establecer medidas preventivas, tomar medidas de remediación, y poder entender por qué la contaminación ha alcanzado niveles tan preocupantes.

Para mejorar la salud del suelo, además de prácticas agrícolas sostenibles, se puede actuar sobre otros factores tales como el reciclaje, mejorar el tratamiento de las aguas residuales, hacer una mejor planificación urbanística de las ciudades y el transporte, incentivar un modelo más ecológico de industria, controlar los residuos de fármacos, etc.

A pesar de que el suelo es uno de los medios más sensibles a la contaminación y de su vulnerabilidad ecológica, hasta la aparición de la Ley de Residuos 10/1998 de 21 de abril, no se disponía de normas (ni a nivel europeo ni a nivel nacional) que promovieran su protección. La ausencia hasta esa fecha de metodologías normalizadas para tener información acerca de los suelos contaminados, producía una gran disparidad de criterios en función de los distintos países. Con la aparición de la citada norma se permite proteger los suelos contra la contaminación, e identificar y caracterizar los ya contaminados a través de una metodología normalizada y rigurosa a nivel técnico. A través de esta ley, el Gobierno dispone, previa consulta a las comunidades autónomas, de criterios que permiten evaluar los riesgos que pueden afectar a la salud de las personas y al medio ambiente en función de la naturaleza y el uso de los suelos.

El RD 9/2005 de 14 de enero establece una relación de posibles actividades que pueden provocar la contaminación del suelo, y adopta criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Unos años más tarde se promulgó la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los residuos, y por la que se derogan otras Directivas integrándolas en una única norma (Directiva Marco de Residuos). En ella se establece el marco jurídico de la Unión Europea para la gestión de residuos, y se incide especialmente en las medidas a adoptar para que un producto no se convierta en residuo, y para reducir tanto la cantidad como el impacto de las sustancias peligrosas. La transposición de esta Directiva en nuestro ordenamiento jurídico ocurrió a través de la Ley 22/2011 de 28 de julio, que sustituyó a la que estaba vigente hasta ese momento, la Ley 10/1998. Esta modificación fue necesaria para adaptar nuestra legislación interna a las modificaciones del derecho comunitario y, además, fue una oportunidad para actualizar y mejorar la Ley anterior. En ella se matiza y se profundiza en algunos aspectos como son la realización y actualización de un inventario de suelos contaminados, en determinar quién es responsable de la descontaminación de los suelos, y en la recuperación de forma voluntaria de suelos que no hayan sido declarados contaminados.

La actual legislación vigente viene recogida en el RD 7/2015 de 30 de octubre, por el que se aprueba el texto de la Ley del Suelo y rehabilitación urbana. Esta ley es uno de los pilares del derecho urbanístico, pues regula el derecho a edificar y el valor del suelo, y reglamenta los derechos y las obligaciones de los dueños de los terrenos (Tabla 1.1).

El control de los residuos de plaguicidas en el suelo no es obligatorio a nivel de la Unión Europea. Sin embargo, a través de la Directiva Marco del Agua (2000), que nace como respuesta a la necesidad de unificar las actuaciones en materia de gestión de agua en la Unión Europea, sí que se controlan los residuos de plaguicidas en agua. A pesar de los avances realizados, actualmente sigue habiendo un vacío legal en cuanto a la presencia de residuos de contaminantes en el suelo. Desafortunadamente, aún no existen políticas adecuadas de protección del suelo para combatir y poder revertir la amenaza oculta de la contaminación del suelo debida, principalmente, a los plaguicidas. Se necesitan políticas comunes de protección del suelo para poder conseguir una producción alimentaria sostenible. Dichas políticas deberían ocuparse de la introducción de un plaguicida al

mercado, de controlar su uso, de conocer la composición de plaguicidas en los suelos y de monitorizar su contenido real, y también, de establecer estándares de calidad del suelo (Silva et al., 2019). Si se tiene en cuenta que se pueden encontrar residuos de productos contaminantes a lo largo de todo el ecosistema, se evidencia la necesidad de programas de monitoreo de plaguicidas que estudien el nivel existente de residuos en suelos, aguas (tanto superficiales, como subterráneas y potables), y en productos alimenticios.

Tabla 1.1: Resumen de las leyes que regulan la política de suelos en España.

NORMATIVA SUELOS	OBJETIVO
Ley 10/1998 (21 abril 1998)	Protección de los suelos contra la contaminación. Identificación y caracterización de los contaminantes.
RD 9/2005 (14 enero 2005)	Establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.
Ley 22/2011 (28 julio 2011)	Mantiene el régimen jurídico anterior (ley 10/1998) y matiza algunos aspectos (determinación de los sujetos responsables de la contaminación, obligaciones de información, y creación de un inventario estatal de suelos contaminados).
RD 7/2015(30 octubre 2015)	Establece la Ley del Suelo y rehabilitación urbana (reglamenta los derechos y las obligaciones de los dueños de los terrenos).

También es necesario recuperar los suelos que ya están contaminados para poder conseguir un desarrollo sostenible, de ahí la gran importancia que tienen las distintas técnicas de remediación que pueden emplearse. Dichas técnicas deberían estar reguladas para que se aplicaran de forma obligatoria, controlando su eficacia en cada caso.

1.4.- COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

Debido a su persistencia, los residuos de plaguicidas son una fuente de contaminación en las zonas donde se emplean durante tiempos prolongados. Afectan no sólo a plantas y suelos, sino que también se pueden introducir en la cadena alimentaria debido a su movilidad a través del aire y del agua. Permanecen mucho más tiempo en el suelo que en las plantas o animales, pues los seres vivos provocan su metabolización o dilución de forma mucho más rápida. En la Figura 1.5 se muestra una aproximación del porcentaje de producto que se transfiere a la atmósfera, al suelo, y a la planta después de realizar un tratamiento fitosanitario. Como se observa, siempre se produce la generación de un residuo.

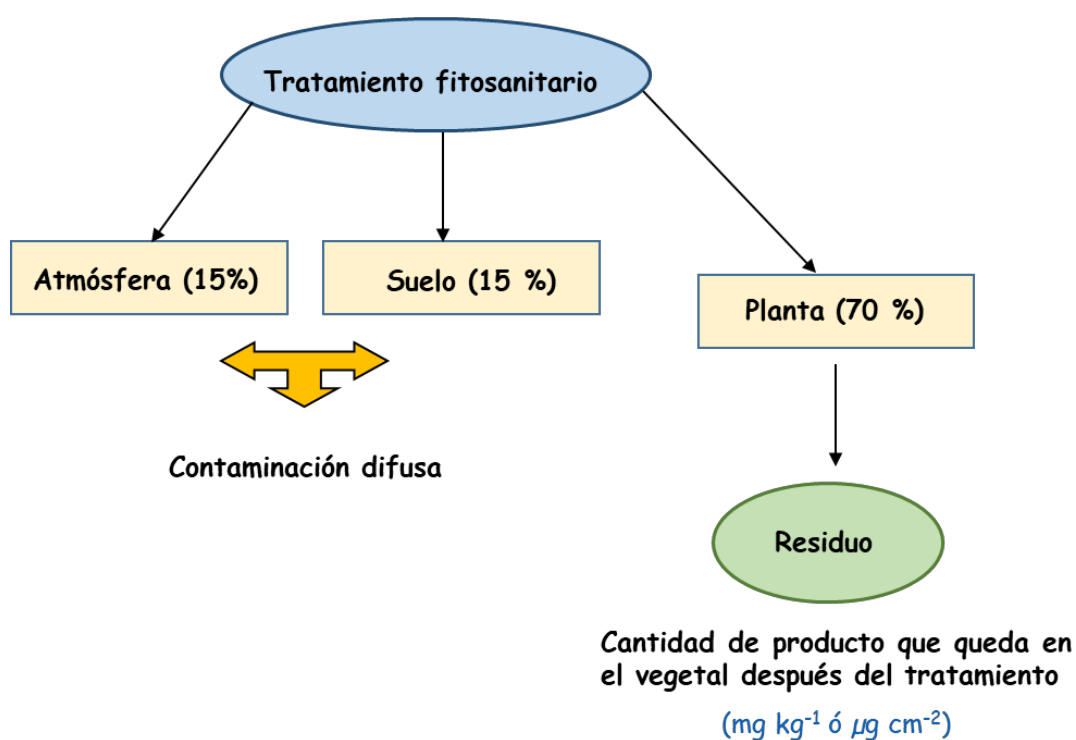


Figura 1.5: Formación de residuos tras el tratamiento con fitosanitarios.

Todos los fitosanitarios que se utilizan hoy en día tienen sus ventajas e inconvenientes, lo que se refleja en el gran número que existe, y en los estudios que se realizan para comprender su comportamiento en los distintos medios en los que pueden encontrarse. Los problemas que causan los plaguicidas se pueden dividir en cuatro grupos: efectos indirectos como consecuencia de la alteración del medio ambiente por el tratamiento, daños causados por los residuos, alteraciones producidas tras un uso erróneo, y descuidos y accidentes (Navarro y Barba, 1996).

Hasta hace unos años se prestaba una mayor atención a conocer la dinámica de estos compuestos en plantas y animales, y a controlar sus residuos en los alimentos que se ingerían. Sin embargo, durante las últimas décadas, la investigación se ha centrado principalmente en conocer el comportamiento de los plaguicidas en el suelo debido a la alta interacción que tienen con él, donde se degradan o metabolizan de forma mucho más lenta que en humanos, en agua o en la atmósfera.

Los plaguicidas pueden encontrarse en los suelos agrícolas debido principalmente a los tratamientos que se realizan sobre las plantas (insecticidas, fungicidas y herbicidas), a los tratamientos que se realizan directamente sobre el suelo (nematicidas y desinfectantes), y a los restos de vegetales desprendidos durante los tratamientos realizados o durante la recolección. Los riesgos potenciales que pueden aparecer cuando estos agroquímicos son incorporados al medio dependen de varios factores: la persistencia, la movilidad, el tiempo y el método de aplicación, el tipo de compuesto, la cantidad aplicada, y las propiedades tóxicas del mismo. Para evitar perjudicar el medio hay que tener en cuenta algunas características como la identificación del compuesto activo y su formulación, las propiedades físico-químicas del mismo, el tamaño molecular, la ionizabilidad, la solubilidad en agua, la polarizabilidad, lipofilicidad y volatilidad.

Algunos de estos agroquímicos no son tóxicos a las concentraciones en las que se encuentran en el medio, pero pueden alcanzar niveles peligrosos si se biomagnifican en la cadena alimentaria, por lo que es muy importante conocer el proceso por el que se degradan para conocer su grado de persistencia en el suelo, organismos o aguas. En el caso concreto del suelo, los plaguicidas se degradan en tres fases (Figura 1.6):

- **Fase de latencia:** tiene poca duración, la concentración se mantiene constante.
- **Fase de disipación:** es una etapa rápida, se produce una disminución importante de la concentración.
- **Fase de persistencia:** es la más lenta (horas, días, meses e incluso años). Se emplea el término $t_{1/2}$ para expresar el tiempo que se necesita para que se disipe el 50% del compuesto inicialmente presente en el suelo.

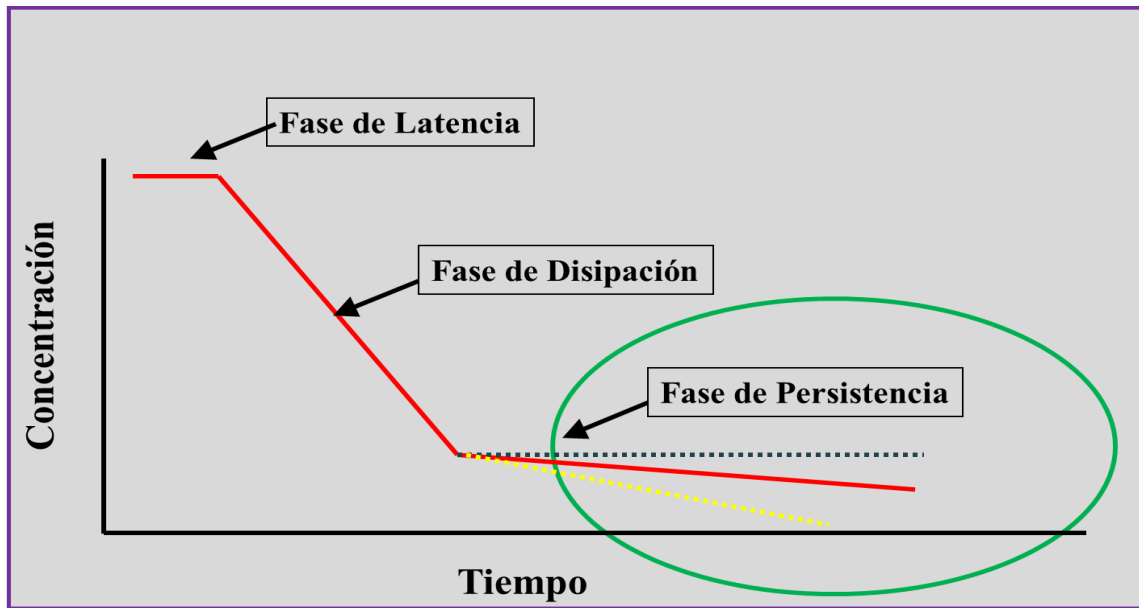


Figura 1.6: Curva de degradación de plaguicidas.

Cuando el plaguicida ya está en el suelo entra en un proceso dinámico en el que puede moverse, degradarse, o permanecer en él durante un determinado tiempo, con su estructura original o transformada. En esta interacción intervienen procesos de distintos tipos, tanto físicos, como químicos y microbiológicos. Dichos procesos están relacionados entre sí y son responsables de su dinámica. El comportamiento de los plaguicidas en el suelo se puede predecir a partir de los datos físico-químicos de adsorción, movilidad y degradación (Navarro et al., 1992; Navarro y Barba, 1996). Las características físico-químicas más importantes que influyen en la evolución ambiental de los plaguicidas se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Principales características físico-químicas de los plaguicidas que influyen en su comportamiento ambiental.

Persistencia	Tiempo que permanece el plaguicida en el suelo manteniendo su actividad. Se expresa mediante el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que es el tiempo transcurrido desde la aplicación del plaguicida hasta que su concentración se reduce a la mitad.
Solubilidad en agua	Indica la máxima concentración de plaguicida que se disuelve en un volumen dado de agua.
Coefficiente de partición octanol-agua (K_{ow})	Mide el potencial hidrofílico o lipofílico de una sustancia para prever su evolución ambiental en el suelo y en los seres vivos.
Coefficiente de adsorción al carbono orgánico (K_{oc})	Representa el grado de retención de los plaguicidas en el suelo, estimando su persistencia y biodisponibilidad.
Índice de ubicuidad en agua subterránea (GUS)	Informa acerca del potencial de lixiviación de un plaguicida en el suelo y de la probabilidad de contaminar aguas subterráneas.
Constante de Henry (H)	Representa la tendencia de una sustancia a volatilizarse, relaciona la solubilidad en agua, la presión de vapor y el peso molecular.
Presión de vapor (P_v)	Mide la velocidad a la que se volatiliza el fitosanitario así como la probabilidad de que penetre en la atmósfera.

En la Figura 1.7 se representan los distintos tipos de procesos que forman parte de la dinámica de los plaguicidas en el suelo. Se pueden dividir en procesos de acumulación, movimiento, y degradación. Los más importantes son los fenómenos de adsorción y los de degradación.

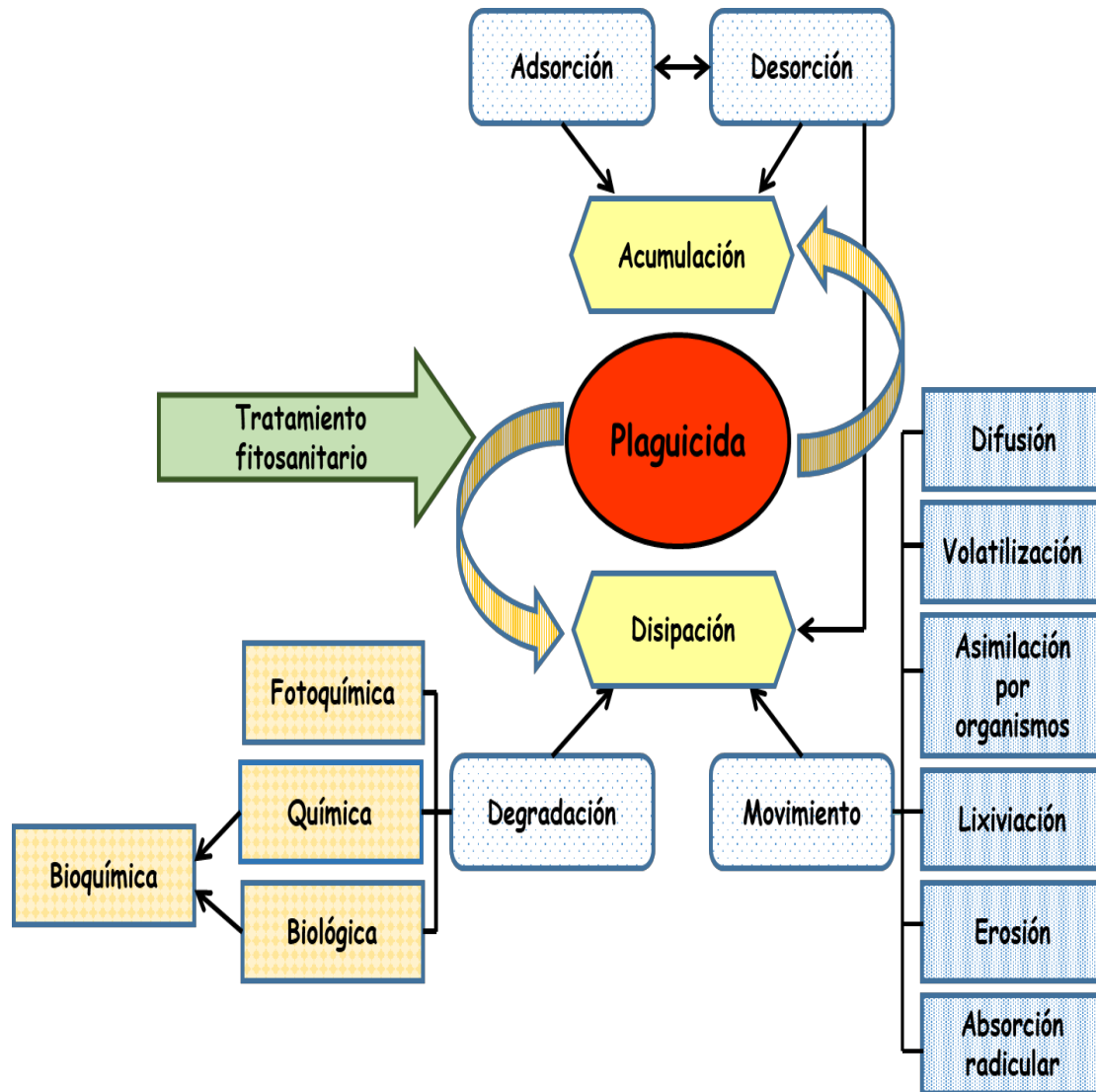


Figura 1.7: Esquema de la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

1.4.1.- PROCESOS RESPONSABLES DE LA ACUMULACIÓN DE PLAGUICIDAS. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Existen diversos procesos que influyen en la acumulación de plaguicidas en el suelo, entre ellos destaca el proceso de adsorción-desorción. Es un fenómeno (químico o físico) por el que las moléculas o iones de un fluido entran en contacto con una superficie sólida y quedan retenidas en ella durante un periodo más o menos largo de tiempo. En el caso de los productos fitosanitarios, la adsorción es el resultado de la atracción eléctrica entre partículas cargadas. Los plaguicidas actúan como adsorbatos (normalmente tienen carga positiva) y quedan retenidos sobre el suelo (partículas de arcilla y materia orgánica con

carga negativa) que actúa como adsorbente (Orlov y Sadovnikova, 2005; Cornejo et al., 2008). El grado de adsorción depende principalmente de la naturaleza y composición coloidal del suelo, de las características físicas y químicas del plaguicida, del pH, humedad y temperatura del suelo, y de la naturaleza y el estado de saturación de los coloides (Haberhauer et al., 2000).

Existen distintos mecanismos de adsorción, los más importantes son:

- **Cambio iónico:** las moléculas de los plaguicidas que tienen comportamiento catiónico pueden intercambiarse con los cationes inorgánicos de las arcillas y materia orgánica, quedando retenidos por fuerzas electrostáticas.
- **Enlaces por puentes de hidrógeno o de agua:** las moléculas polares no iónicas se adsorben a los minerales arcillosos y al humus. Los átomos de hidrógeno forman puentes entre dos átomos electronegativos. En los suelos húmedos se forman puentes de H₂O.
- **Cambio de ligando:** el plaguicida actúa de quelatante, desplazando a otros ligandos en los complejos entre iones metálicos y el suelo.
- **Enlace por transferencia de carga:** interacción que ocurre cuando existe una transferencia de electrones entre un plaguicida (dador) y la materia orgánica (aceptor).
- **Fuerzas de Van der Waals:** los compuestos orgánicos neutros (moléculas apolares) interaccionan con partículas minerales a través de interacciones físicas débiles. Ocurre en moléculas de gran tamaño.
- **Interacciones hidrofóbicas:** ocurre en compuestos con baja solubilidad en agua, plaguicidas no polares, y disolventes orgánicos.

Cuando una molécula de plaguicida está fuertemente adsorbida cambia su actividad biológica, su movilidad, y su capacidad para contaminar, por lo que también cambia su persistencia en el suelo. La retención de las moléculas en el suelo se mide mediante el coeficiente de distribución (K_d), que relaciona las concentraciones del compuesto en las fases sólida y líquida, y que es directamente proporcional a la

solubilidad del plaguicida en agua, e inversamente proporcional al contenido de materia orgánica y arcilla del suelo, como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$K_d = C_a/C_d$$

donde C_a ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de masa del adsorbente, C_d ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración de plaguicida en disolución, y K_d (mL g^{-1}) es el coeficiente de partición entre suelo y agua.

Hay estudios que muestran que los valores del coeficiente de partición entre el suelo y el agua están relacionados directamente con la concentración de plaguicida en el suelo (Wauchope et al., 2002; Papiernik et al., 2006; Dos Reis et al., 2014). Además, se ha demostrado la existencia de una relación lineal entre el coeficiente de partición y el contenido en carbono orgánico en el suelo (CO), obteniéndose así una ecuación para calcular la constante de adsorción (K_{OC}) que se puede aplicar a todo tipo de suelos (Karickhoff y Brown, 1978; Veith et al., 1979).

$$K_{OC} = (K_d/CO) \cdot 100$$

donde K_d es el coeficiente de distribución, y CO el contenido de carbono orgánico total del suelo.

En la expresión anterior, si $\log K_{OC} < 2$ se considera que el plaguicida está débilmente adsorbido (afinidad por aire y agua), y si $\log K_{OC} > 2$ se considera que el plaguicida está fuertemente adsorbido (afinidad por suelo y materia orgánica).

1.4.2.- PROCESOS RESPONSABLES DEL MOVIMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS

1.4.2.1.- Difusión

Proceso por el que un plaguicida es trasladado a través del suelo, pasando de las zonas de mayor concentración a las de menor. Los factores que más influyen en este proceso son la temperatura, humedad y porosidad del suelo, y el grado de adsorción del compuesto (a mayor adsorción, menor difusión) (Graham-Bryce, 1969). También afectan, aunque en menor medida, el coeficiente de difusión, la presión de vapor del

plaguicida, y la solubilidad. Además, la difusión aumenta a mayor cantidad de agua en el suelo (Shearer et al., 1973).

1.4.2.2.- Lixiviación

Proceso que consiste en el arrastre de los plaguicidas a través del suelo por las aguas de lluvia o de riego, por lo que puede provocar la contaminación de aguas subterráneas (Reichenberger et al., 2007). El movimiento se puede realizar en disolución, suspendido en el agua, o emulsionado. La movilidad relativa es inversamente proporcional al coeficiente de distribución (K_d) en el suelo. El factor más influyente en este proceso es el contenido en carbono orgánico, pues condiciona la adsorción de los plaguicidas y su movilidad (Huang y Lee, 2001; Worrall et al., 2001; Wauchope et al., 2002; Majumdar y Singh, 2007; Gámiz et al., 2012, Navarro et al., 2012; Fenoll et al., 2014a,b). También afectan las características físico-químicas del plaguicida, las del suelo (principalmente textura, contenido en arcillas y permeabilidad), y el contenido en calcita en suelos con un alto contenido en CaCO_3 (El Arfaoui et al., 2012). Para estudiar el potencial de lixiviación de los plaguicidas en el suelo se puede utilizar el conocido como índice GUS (del inglés *Groundwater Ubiquity Store*), que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{GUS} = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc})$$

donde K_{oc} es la constante de adsorción y $t_{1/2}$ el tiempo de vida media expresado en días. El criterio que se sigue para valorar el poder de lixiviación es el que aparece a continuación:

- Si el índice $\text{GUS} < 1.8$ se considera un plaguicida no lixiviable, inmóvil, lo que implica una baja probabilidad de contaminación de acuíferos.
- Si el índice GUS está entre 1.8 y 2.8 se habla de un plaguicida de transición, en este caso existe una probabilidad media de contaminación de acuíferos.
- Si el índice $\text{GUS} > 2.8$ se considera un plaguicida lixiviable, es decir, con una alta probabilidad de contaminación de acuíferos.

1.4.2.3.- Volatilización

La evaporación de los plaguicidas del suelo y su dispersión a la atmósfera es un proceso frecuente e importante a nivel ecológico. Los factores que más influyen son la temperatura, el pH, la composición coloidal, porosidad, estructura y contenido en agua del suelo, y la presión de vapor, la naturaleza, la adsorción y la concentración de plaguicida en el suelo (Gan et al., 1998; Majewski, 1999; Schroll et al., 1999; Neumans et al., 2000; Davie-Martin et al., 2013; García et al., 2014).

1.4.2.4.- Erosión

Este proceso provoca que se destruyan los agregados del suelo, quedando éste desprotegido y pudiendo las partículas que se generan ser arrastradas por el agua, los seres vivos o el viento. Si hay plaguicidas en el suelo, el arrastre producido puede hacer que se contaminen las aguas superficiales u otras superficies del terreno. Entre los factores que intervienen en la erosión los más importantes son: el tiempo que transcurre desde la aplicación, la formulación del compuesto, la estabilidad estructural del suelo y la vegetación que soporta, la intensidad de la lluvia, las características físico-químicas del plaguicida, y su grado de adsorción (Giráldez, 1998).

1.4.2.5.- Asimilación por los organismos del suelo

La presencia en los suelos agrícolas de organismos que pueden absorber y degradar determinados plaguicidas, hace que éstos puedan acumularse, y por tanto, puedan encontrarse a mayores concentraciones que los niveles ambientales. La absorción de los plaguicidas por el organismo es variable y se ve afectada por diversos factores como las características propias de la especie, las propiedades físicas y químicas del plaguicida y del suelo, y las condiciones ambientales. Se puede calcular la probabilidad de absorción y distribución de un compuesto en un organismo determinado a través del coeficiente de partición entre octanol y agua ($\log K_{ow}$). El valor de este coeficiente es constante para cada plaguicida a una temperatura dada. Se acumulará en los organismos vivos si su valor es alto y no lo hará si es bajo (Ros et al., 2003; Jager et al., 2005; Armitage y Gobas, 2007).

1.4.2.6.-Absorción por las plantas

Parte de los plaguicidas aplicados a los cultivos pueden ser asimilados por el suelo y por las plantas. Al mismo tiempo, las plantas también pueden absorber restos de los fitosanitarios que se han quedado en el suelo, esto depende de factores como el tipo de cultivo, el clima, el tipo de suelo y su nivel de contaminación, y las propiedades físicoquímicas del compuesto utilizado (Jiang et al., 2011). Una vez absorbidos, los plaguicidas pueden almacenarse en el interior de las plantas o descomponerse en otros compuestos con mayor o menor toxicidad que el compuesto de partida, por lo que puede cambiar la composición química del mismo y, por lo tanto, su rendimiento.

1.4.3.- PROCESOS RESPONSABLES DE LA DEGRADACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

La degradación, junto con los procesos de movimiento, son las causas que más influyen en la evolución y desaparición de los plaguicidas en el suelo. Podemos destacar tres procesos de degradación: fotoquímica, química y biológica. Sin embargo, las degradaciones química y biológica, en la mayoría de los casos no son independientes, sino que están relacionadas entre sí, pues se ven afectadas por factores comunes. Para que pudieran estudiarse de forma independiente sería necesario eliminar la actividad de los microorganismos del suelo mediante técnicas de esterilización o radiación, lo que provocaría el cambio de otros sistemas catalíticos que influyen también en la degradación. Por este motivo, ambos tipos de reacciones se agrupan y se habla de reacciones bioquímicas (Fenner et al., 2013; Jacobsen et al., 2014).

1.4.3.1.- Degradación fotoquímica o fotodescomposición

Muchos plaguicidas se descomponen con la luz ultravioleta (UV), produciéndose la máxima descomposición a longitudes de onda más cortas que las que llegan a la superficie terrestre (< 300 nm). Este tipo de degradación consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de cada una de las etapas (Wolfe et al., 1978).

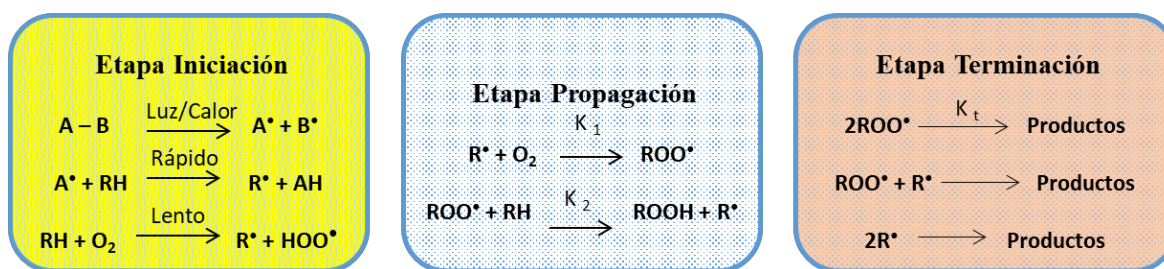


Figura 1.8: Esquema de las etapas del proceso de fotodescomposición.

Al recibir energía una molécula de plaguicida, se produce una excitación de electrones, con la posible ruptura o formación de enlaces menos estables, lo que da lugar al inicio del proceso. La fotólisis puede ser directa o indirecta.

- **Fotólisis directa:** el plaguicida absorbe la luz UV dentro del espectro de la radiación solar, es decir, $< 300 \text{ nm}$.
- **Fotólisis indirecta:** hay otros compuestos que absorben la energía para después transmitirla a la molécula de plaguicida, o producir diferentes especies reactivas.

La degradación fotoquímica es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas, y en los ecosistemas acuáticos. A medida que el plaguicida penetra en el suelo, los procesos de fotodescomposición son menos frecuentes, pues la radiación solar se atenúa (hasta un 90% en los primeros 0.2 mm del suelo). A lo largo de los años se han realizado numerosos estudios para conocer los distintos mecanismos de fotodegradación, tanto en el suelo como en el agua (Dureja y Chattopadhyay, 1995; Romero et al., 1995; Cheng y Hwang, 1996; Conceicao et al., 2000; Perchenrancier et al., 2005; Spliid et al., 2006; Remucal, 2014).

Entre los factores que afectan a la degradación fotoquímica podemos destacar la estructura química y el estado físico en el que se encuentra el plaguicida, el grado de adsorción de los coloides en el suelo, la presencia de catalizadores fotoquímicos, la intensidad y tiempo de exposición del fitosanitario a la radiación solar, el pH, y el grado de aireación que presenta el suelo.

1.4.3.2.- Degradación bioquímica

La degradación química puede ocurrir mediante procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, desalquilación, rotura de anillos e hidrólisis. La acción de los microorganismos, bacterias, algas y hongos del suelo producen la degradación biológica. Estos microorganismos son capaces de degradar a los plaguicidas y generar productos de transformación (PTs) o metabolitos (Tabla 1.3), además, catalizan muchas de las reacciones de los plaguicidas tanto en el agua como en el suelo. Los metabolitos que forman pueden incorporarse por polimerización a las sustancias húmicas del suelo, produciendo otras estructuras muy estables a las que se les llama residuos ligados al suelo. La formación de estos residuos está considerada como un método de descontaminación de suelos, pues se inactiva el compuesto original debido a la formación de otras estructuras complejas.

Entre los factores que influyen en este tipo de degradación podemos destacar los relacionados con la naturaleza química del plaguicida (materia activa, estructura molecular, volatilidad, polaridad, etc.), la formulación y la dosis utilizada, la cantidad de tratamientos y la forma de aplicación (Bischoff et al., 2005; Sopeña et al., 2007), la humedad y el pH del suelo, la cantidad y tipo de microorganismos presentes, la naturaleza de los coloides, el contenido en materia orgánica (Barriuso et al., 1997; Hustert y Moza, 1997; Houot et al., 1998; Crespín et al., 2001; Rice et al., 2002; Briceño et al., 2007; Cabrera et al., 2007; Grenni et al., 2012), la temperatura y la humedad (Mervosh et al., 1995; Baer y Calvet, 1997; Cáceres et al., 2008).

Conocer la cinética de la degradación bioquímica es indispensable para poder evaluar la persistencia de los plaguicidas y su exposición a humanos, animales y plantas. Debido a la variedad de productos químicos, la complejidad de algunos medios, y los distintos tipos de microorganismos que pueden provocar la biodegradación, es poco probable que haya sólo un modelo válido para explicar la degradación de los plaguicidas en el suelo. De acuerdo con Alexander (1994), para estudiar la cinética se tienen en cuenta dos factores. El primer factor consiste en evaluar la cantidad de plaguicida transformado por unidad de tiempo según la influencia de la temperatura, el pH, la humedad del suelo y otras fuentes de carbono. El segundo factor consiste en determinar la forma de las curvas que representan la transformación evaluando qué patrón de descomposición se ajusta mejor.

Tabla 1.3: Principales transformaciones bioquímicas en el suelo.

Oxidación	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Descarboxilación	$RCOOH \rightarrow R-H + CO_2$
Hidroxilación aromática	$Ar \rightarrow ArOH$
Ruptura de anillos	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOCHCHCOHCOOH$
β-oxidación	$CH_3CH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$
Epoxidación	$RC=CR \rightarrow \begin{array}{c} RC-CR \\ \quad \\ O \end{array}$
Oxidación de compuestos con S	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Oxidación de aminoácidos	$RNH_2 \rightarrow RNO_2$
Deshalogenación hidrolítica	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHOHCH_3 + Cl^-$
Deshalogenación reductiva	$RCCl_2R \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Deshidrohalogenación	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RHC=CHCH_3$
Nitrorreducción	$RNO_2 \rightarrow RNH_2$
Desalquilación oxidativa	$ROCH_3 \rightarrow ROH + HCHO$

Para describir la disipación de un plaguicida en el suelo la mayoría de los modelos propuestos se basan en considerar una única variable, la concentración de plaguicida (Timme et al., 1986). Si se representa en una gráfica la evolución de los residuos frente al tiempo transcurrido desde la aplicación, se obtiene una gráfica exponencial (Figura 1.9) que responde a la siguiente ecuación: $R_t = R_0 e^{(-Kt)}$, donde R_t es el residuo después de un tiempo t , R_0 es el residuo teórico inicial, K es la constante de la reacción y t es el tiempo que transcurre desde la aplicación.

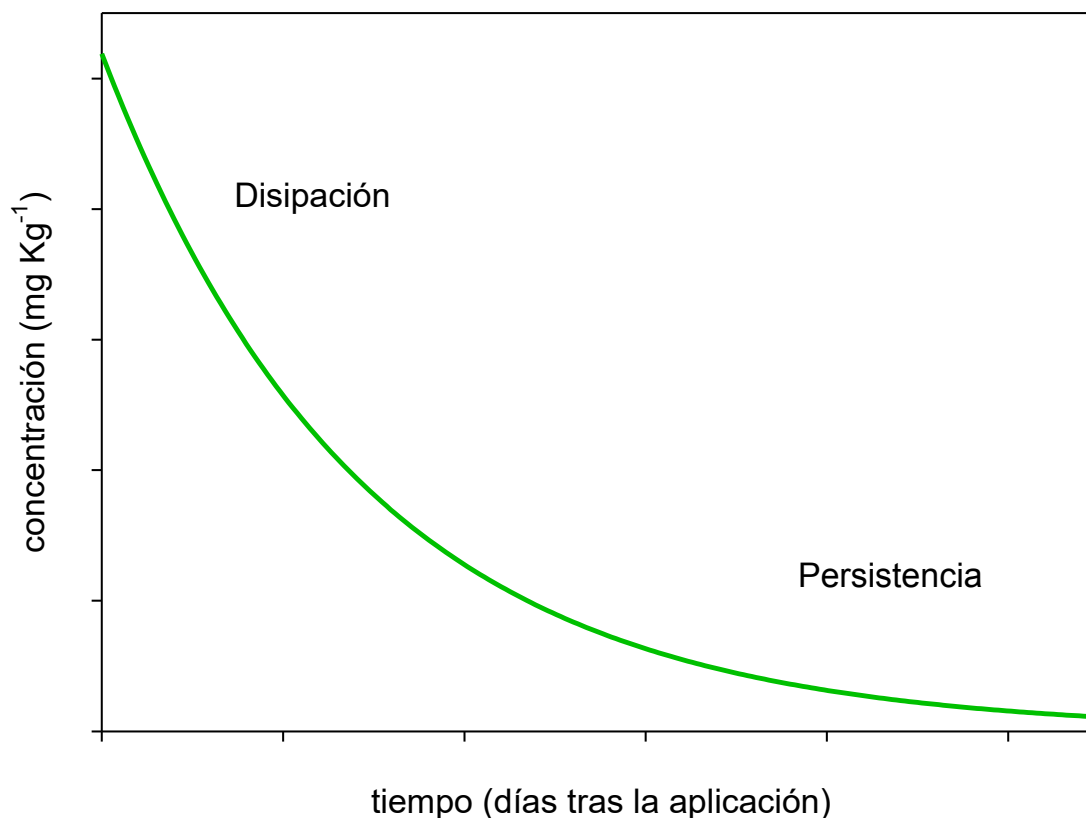


Figura 1.9: Curva típica de degradación de plaguicidas.

Mediante un ajuste lineal semilogarítmico, se puede transformar en una recta del tipo: $\ln R_t = \ln R_0 - Kt$, se puede calcular K a partir de la pendiente de la recta, y el tiempo de vida media, que es el tiempo necesario para que se produzca la disipación de la mitad del plaguicida presente inicialmente en el suelo, mediante la siguiente expresión $t_{1/2} = \ln 2/K = 0.693/K$. El valor de $t_{1/2}$ permite comparar la persistencia química de distintos plaguicidas, definida como la tendencia de un compuesto a conservar sus propiedades estructurales durante un cierto tiempo en el medio en el cual es distribuido y/o transportado. Si $t_{1/2} < 30$ días se considera un plaguicida no persistente, si $t_{1/2} = 30-100$ días se habla de un compuesto moderadamente persistente y, si $t_{1/2} > 100$ días, se considera persistente (Gravilescu, 2005).

La persistencia agronómica se define como el tiempo durante el cual el plaguicida presenta una actividad biológica, es decir, un efecto fitotóxico. Es mucho más corta que la persistencia química, y depende de la concentración del plaguicida en la disolución del suelo, por lo que está muy influenciada por el proceso de adsorción. Los suelos ricos en arcillas y materia orgánica (MO) tienen una capacidad de adsorción alta, por lo que la persistencia agronómica que presentan puede ser muy baja.

1.5.-TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN O DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS

El uso de plaguicidas se ha generalizado y ha aumentado de forma considerable, pues se han convertido en una parte importante de la agricultura moderna debido a la necesidad de aumentar la producción agrícola como consecuencia del marcado incremento de población que se ha producido durante las últimas décadas. La presencia de los plaguicidas en el medio ambiente (aire, agua y suelo) se ha convertido en un problema ambiental grave. Su uso excesivo y persistente a lo largo del tiempo causa daños en el suelo, produciéndose un deterioro en la calidad del mismo, y por lo tanto, su contaminación (Niti et al., 2013). Agronómicamente se necesita que los plaguicidas permanezcan en el medio el tiempo necesario para acabar con las enfermedades de los cultivos, pero cuanto más tiempo persistan en el suelo, más problemas ocasionan, debido a que sus residuos y sus PTs o metabolitos pueden acumularse en él alcanzando niveles inaceptables.

La contaminación del suelo es un problema bastante complejo y con una gran cantidad de variables involucradas. En los países desarrollados hay generalmente leyes ambientales relacionadas con la contaminación del agua y el aire, sin embargo, no las hay para regular la contaminación del suelo. Por lo tanto, recuperar los suelos contaminados para conseguir un desarrollo sostenible y proteger la salud humana se ha convertido en un objetivo a nivel mundial (Cheng et al., 2016).

Se está realizando un esfuerzo importante para tratar de recuperar los suelos contaminados y para desarrollar nuevas tecnologías y más efectivas para conseguir la remediación de los mismos. Seleccionar la mejor técnica no es fácil, pues la mayoría de las tecnologías de remediación son específicas del sitio, del contaminante, y dependen de muchos factores. Los métodos que se han utilizado tradicionalmente para descontaminar los suelos se basaban en barreras de contención para evitar posibles fugas, y en el aislamiento de las zonas afectadas (Scullion, 2006). Estos métodos conseguían evitar la propagación de los contaminantes, pero sólo eran una solución provisional, pues no actuaban sobre la fuente que los provocaba. Desde hace un tiempo se están desarrollando nuevas técnicas de remediación que permiten modificar la estructura de los contaminantes a través de acciones químicas, físicas o biológicas que reducen la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA, 2001).

La eficacia del proceso de descontaminación o remediación se basa en la selección de la mejor técnica, así como en la correcta elección del diseño, y la estrategia a seguir. Se deben tener en cuenta numerosos factores, pues son muy específicas. Los principales puntos que hay que tener en cuenta para elegir una técnica de remediación u otra son los siguientes:

- **Condiciones ambientales:** geografía, demografía, hidrología y ecología de la zona a descontaminar.
- **Tipo de suelo y propiedades físico-químicas del mismo:** porosidad, permeabilidad, tamaño de partícula, heterogeneidad, temperatura, pH, humedad y contenido en materia orgánica.
- **Concentración, toxicidad y tipo de contaminante:** puede tratarse de compuestos orgánicos o inorgánicos, sus propiedades físico-químicas pueden indicar su comportamiento en el suelo, así como su persistencia y su peligrosidad.
- **Coste económico:** es muy difícil comparar con precisión el coste asociado a las diferentes tecnologías que pueden utilizarse. La información disponible proviene de datos sobre la aplicación de una técnica determinada y con unas condiciones específicas, por lo que no es fácil extrapolar esta información a otras condiciones en las que hay otro tipo de suelo, otro contaminante, y a una concentración diferente. Otro problema radica en la utilización de distintos parámetros para expresar los costes: superficie de área tratada, volumen de suelo, reducción en la concentración de contaminantes, reducción de la movilidad del contaminante o masa de contaminante eliminado. También hay que tener en cuenta no sólo los costes de la puesta en funcionamiento, sino los que son variables (instalación del equipo en el sitio a descontaminar, modificación de las condiciones del sitio, etc.) (Castelo-Grande et al., 2010).

Podemos clasificar las técnicas de remediación o descontaminación de suelos en función del lugar donde se realizan, de la naturaleza del tratamiento a aplicar y de la estrategia de remediación utilizada (Figura 1.10).

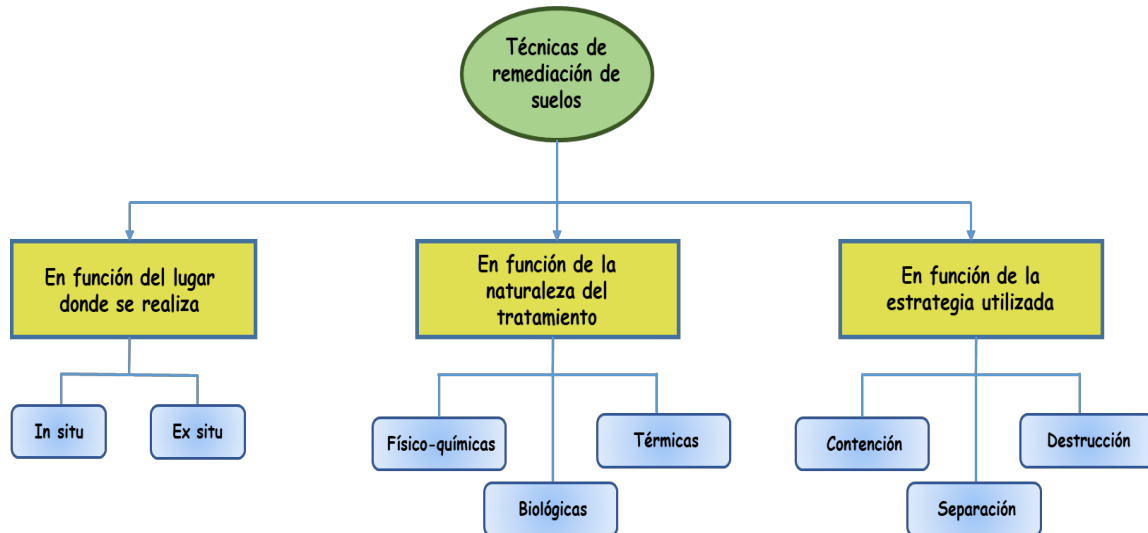


Figura 1.10: Clasificación de las técnicas de remediación o descontaminación.

1.5.1.- EN FUNCIÓN DEL LUGAR DONDE SE REALIZA LA DESCONTAMINACIÓN

1.5.1.1.- Tratamientos *in situ*

Se aplican sin excavar el suelo, directamente sobre la zona donde ocurrió la contaminación. Necesitan tiempos de tratamiento altos, tienen el inconveniente de la distribución heterogénea de los contaminantes en el suelo y de la dificultad de verificar la eficacia del proceso. La mayor ventaja que presentan es que no son técnicas caras.

1.5.1.2.- Tratamientos *ex situ*

Para llevarlos a cabo es necesario excavar el suelo contaminado y transportarlo a otro lugar para aplicar la técnica. Presenta las ventajas de necesitar tiempos de tratamiento bajos y de poder homogeneizar de forma periódica los suelos, por lo que su uniformidad es alta. Los mayores inconvenientes que presentan serían los riesgos derivados de la manipulación del material, la necesidad del equipamiento para realizar la excavación, y la exposición al contaminante.

1.5.2.- EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL TRATAMIENTO A APLICAR

1.5.2.1.- Tratamientos físico-químicos

Se basan en las propiedades físico-químicas del suelo o del contaminante a eliminar. No necesitan demasiado tiempo para llevarse a cabo y los costes asociados no suelen ser muy altos debido a que los equipos utilizados tienen un consumo energético normal y su mantenimiento es sencillo.

1.5.2.2.- Tratamientos biológicos

Estos tratamientos utilizan distintos seres vivos para degradar, extraer, o transformar los contaminantes en otros compuestos que no sean tóxicos o que lo sean menos que los compuestos de los que proceden. Se pueden usar plantas, levaduras, bacterias, hongos, etc. El éxito de estas técnicas depende de la capacidad de estos organismos para utilizar los contaminantes como fuente de energía y alimento (Eweis et al., 1998). Además de beneficiar al medioambiente, suelen ser económicas, no necesitan tratamientos posteriores, y consiguen la mineralización total de las sustancias contaminantes. Entre los inconvenientes que presentan podemos destacar los mayores tiempos de tratamiento y la posible toxicidad de los productos que se generan en la biodegradación.

1.5.2.3.- Tratamientos térmicos

En ellos se usa calor para separar, inmovilizar, o destruir los contaminantes del suelo. Este tipo de tratamientos se suele realizar de forma rápida, pero son caros debido a la mano de obra necesaria y al precio de la energía y del equipamiento. Se generan vapores, cenizas y residuos líquidos que también hay que tratar y eliminar del medio, pero el volumen de estos subproductos es más bajo que el volumen de los compuestos de partida, por lo que los tratamientos siguen siendo rentables (Van Deuren et al., 1997).

1.5.3.- EN FUNCIÓN DE LA ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN UTILIZADA

1.5.3.1- Tratamientos de contención/inmovilización

- **Contención:** consisten en excavar y en realizar un relleno sanitario que tapone para limitar la infiltración y la lixiviación. Incluye técnicas de ingeniería para eliminar o aislar la fuente de contaminación. Se ha usado para controlar la contaminación ambiental debida a plaguicidas organoclorados. A pesar de su alta utilización durante años debido a que eran la única posibilidad de remediación para suelos muy contaminados, con este tipo de procesos no se consigue una remediación real, son sólo una solución temporal en la que hay que supervisar de forma permanente los residuos porque pueden pasar a las aguas subterráneas.

- **Inmovilización:** la aplicación de enmiendas orgánicas adsorbentes en suelos agrícolas es una alternativa nueva y rentable para remediar suelos contaminados con plaguicidas, se reduce así la biodisponibilidad del contaminante y se aportan nutrientes que estimulan el crecimiento de las plantas y promueven la restauración ecológica (Khorram et al., 2016). La adsorción es el primer proceso que ocurre cuando el plaguicida entra en contacto con el suelo, y afecta no sólo a la biodisponibilidad, sino también a la toxicidad y a la lixiviación (Villaverde et al., 2009). Normalmente se utilizan materiales con carbono originados a partir de materia biológica que requieren muy poco tratamiento antes de ser aplicados al suelo.

Dentro de las técnicas de inmovilización se encuentra la de vitrificación. En este proceso el suelo se transforma en una matriz silíceo química estable, donde se retienen generalmente los compuestos inorgánicos, aunque también es eficaz para eliminar compuestos orgánicos volátiles, semivolátiles, dioxinas y bifenilos policlorados (PCBs). Esta técnica puede realizarse tanto *in situ* como *ex situ*, y evita los lixiviados. Las altas temperaturas alcanzadas y la destrucción de los compuestos orgánicos hacen que sea necesario instalar un sistema que pueda tratar los gases generados antes de que se liberen a la atmósfera.

1.5.3.2.-Técnicas de separación

El objetivo de estas técnicas consiste en separar los contaminantes del suelo. Los procesos que forman parte de las técnicas de separación se muestran en la Figura 1.11. Se van a desarrollar brevemente algunos de estos procesos.

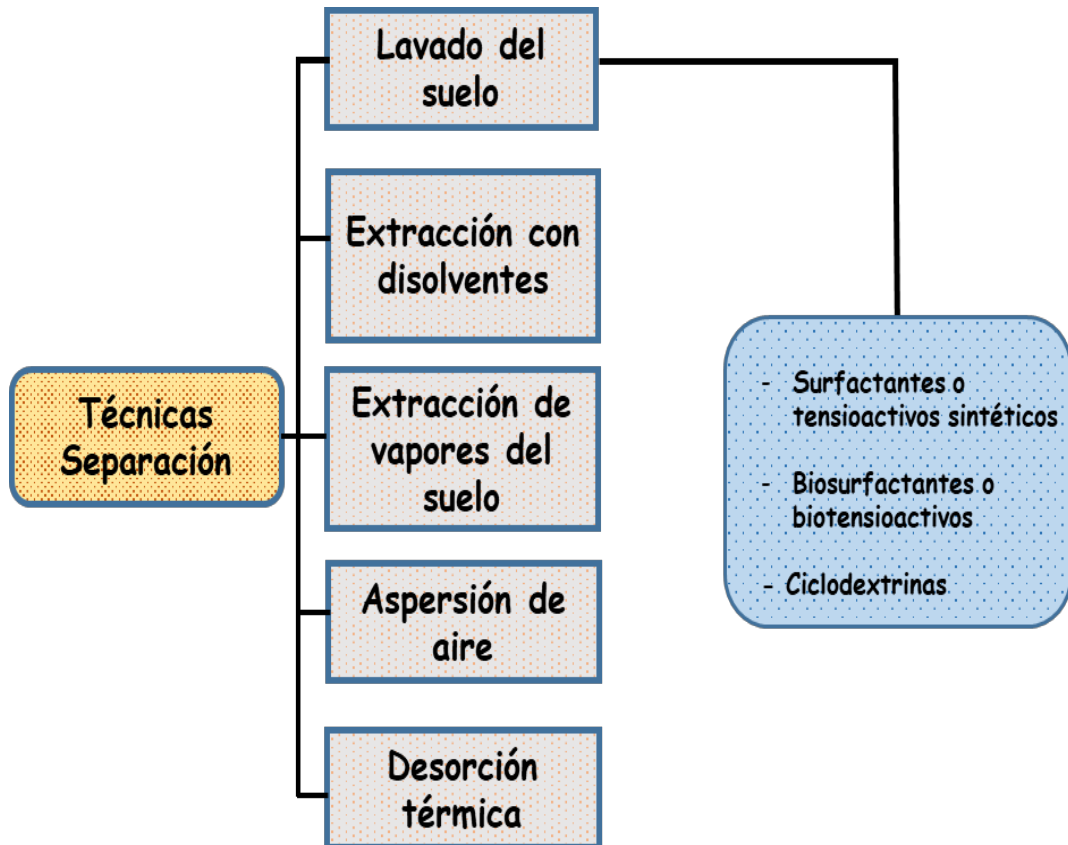


Figura 1.11: Clasificación de las técnicas de separación.

1.5.3.2.1.- Lavado del suelo

Esta tecnología utiliza líquidos, normalmente soluciones acuosas con diferentes tipos de extractantes en función de los contaminantes que se vayan a separar. Se puede realizar *in situ* o *ex situ* y, en el segundo caso, hay que realizar antes del lavado algunas operaciones como pueden ser la excavación, la separación en distintos tamaños de grano, y la fragmentación. Se puede usar para separar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, y también en la separación de metales y sustancias radioactivas.

Normalmente se considera como un pretratamiento, pues hace que se concentre el contaminante y se reduce el volumen del suelo contaminado (Smith et al., 1993). Esta técnica suele ser apropiada para suelos cuyo porcentaje de grava y arena está entorno al 50%. Después del lavado, las partículas del suelo se dejan sedimentar y las soluciones de lavado se pueden separar y regenerar, o desechar.

Para realizar el lavado, se puede añadir a la solución acuosa los siguientes compuestos:

- **Surfactantes o tensioactivos sintéticos:** este tipo de compuestos hacen que disminuya la tensión superficial, mejorando por tanto la solubilización de los contaminantes persistentes en el suelo. También se pueden utilizar para aumentar la biodisponibilidad de los plaguicidas y que puedan ser así más fácilmente degradados por los microorganismos presentes en el suelo. Muchos de estos compuestos presentan el inconveniente de ser tóxicos para la población microbiana cuando se usan a concentraciones altas (Laha et al., 2009). Debido al riesgo medioambiental de este tipo de compuestos, una alternativa interesante es el uso de biosurfactantes.
- **Biosurfactantes o biotensioactivos:** son ecológicamente aceptables en la remediación de suelos contaminados con plaguicidas (Mulligan, 2009). Para su aplicación, se ha propuesto el uso de bacterias capaces de producir estos compuestos que incluyen, entre los más usados, glicolípidos y lipopéptidos. Tienen la capacidad de desorber y disolver a los contaminantes y facilitan su biodegradación.
- **Ciclodextrinas (CD):** también se han propuesto como alternativa a los tensioactivos sintéticos y a los disolventes orgánicos debido a su bajo impacto ambiental (Fenyvesi et al., 2009). Son compuestos no tóxicos que no perjudican a las poblaciones microbianas y se consideran biodegradables debido a que contienen glucosa (Fenyvesi et al., 2005). Pueden aumentar la solubilidad en agua de compuestos orgánicos poco polares (Morillo et al., 2012) reduciendo su adsorción al suelo (Sánchez-Trujillo et al., 2013, 2014), lo que hace que aumente de forma significativa la eficiencia posterior de la remediación del suelo con otras

técnicas como la oxidación química o biodegradación (Gruiz et al., 2011; Morillo et al., 2014).

1.5.3.2.2.- Extracción con disolventes

A diferencia de la técnica de lavado del suelo, en la que se utilizan soluciones acuosas con distintos aditivos, en ésta se utilizan disolventes orgánicos. Al tratarse de un proceso de separación, requiere de un tratamiento posterior para eliminar los contaminantes del suelo, por lo que puede considerarse como un pretratamiento (Castelo-Grande et al., 2010). Antes de aplicar este proceso es necesario preparar el suelo, separando los desechos de gran tamaño y las piedras, y después hay que mezclar todo bien para que los contaminantes puedan disolverse. Es muy importante la elección del disolvente a utilizar, que se elige en función del tipo de contaminante a extraer (Ye et al., 2013). La aplicación de esta técnica está limitada por factores como la extracción de metales ligados de manera orgánica a los plaguicidas, la poca efectividad de la extracción para compuestos de muy alto peso molecular o la toxicidad que presenta el disolvente para la población microbiana del suelo (Pavel y Gavrilescu, 2008).

1.5.3.2.3.- Extracción de vapores del suelo

Se suele utilizar para separar contaminantes que pueden volatilizarse fácilmente como son los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los PCBs. Consiste en aplicar una fuente de vacío al suelo para crear un gradiente de presión que produce un movimiento de aire que arrastra a los contaminantes en estado gaseoso hasta la superficie. Una vez en la superficie, se extraen y son sometidos a otros tratamientos de remediación antes de ser liberados a la atmósfera. Este proceso tiene más o menos éxito en función de lo volátil que sea el contaminante, y de la homogeneidad y permeabilidad del suelo tratado (Sellers, 1999).

1.5.3.2.4.- Aspersión de aire

También es conocida como extracción por aire *in situ* o volatilización *in situ*. Consiste en bombear aire para introducirlo en el suelo y que los contaminantes puedan ascender mediante burbujas a la superficie, donde pueden extraerse mediante la técnica anterior. Este proceso, al introducir oxígeno en el suelo, favorece la biorremediación.

1.5.3.2.5.- Desorción térmica

En este procedimiento, el suelo se calienta para provocar la desorción y el transporte de los contaminantes. Los compuestos volatilizados se transportan mediante una corriente de gas o un sistema de vacío para ser tratados posteriormente. Tanto la temperatura como el tiempo de residencia promueven la volatilización de los compuestos. Estos procesos se clasifican en dos categorías dependiendo de la temperatura a la que se trabaja: desorción térmica de alta temperatura (320-560°C), utilizada para tratar suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles y plaguicidas, y desorción térmica de baja temperatura (90-320°C), utilizada para tratar suelos en los que hay compuestos orgánicos volátiles no halogenados y gasolinas. Hemos considerado la desorción térmica como una técnica de separación, pero también podría considerarse como una técnica de destrucción.

1.5.3.3.- Técnicas de destrucción

En estas técnicas se destruyen los contaminantes, por lo que no necesitan tratamientos posteriores como ocurría con las técnicas de contención/inmovilización y con las de separación. Las técnicas de destrucción se pueden clasificar en técnicas químicas, biológicas y térmicas (Figura 1.12).

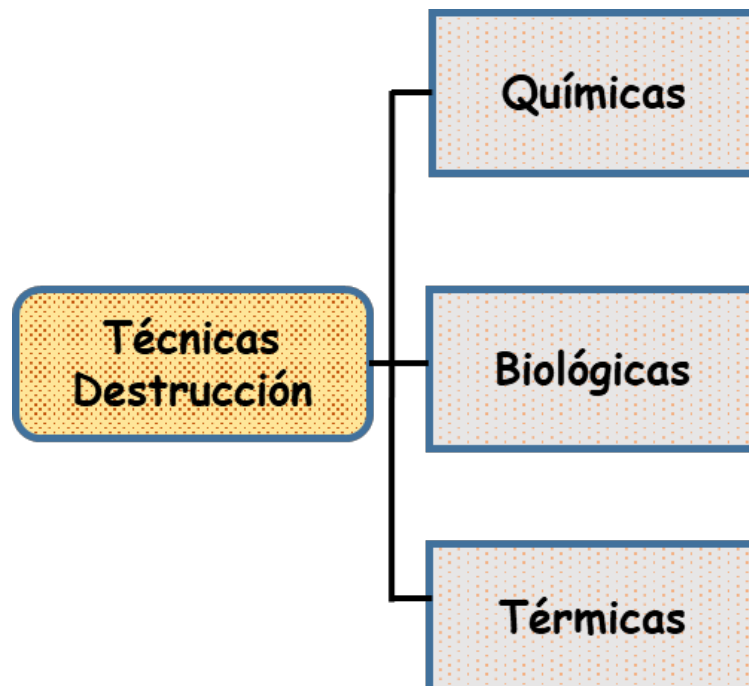


Figura 1.12: Clasificación de las técnicas de destrucción.

1.5.3.3.1.- Técnicas químicas

Se incluyen varios tipos de reacciones como son ionización, hidrólisis, deshalogenación, reacciones de oxidación y reacciones de reducción, relacionadas, en la mayoría de los casos, con el valor del pH (Figura 1.13). Generalmente se hacen *ex situ*, pero algunas de ellas también pueden aplicarse *in situ*.

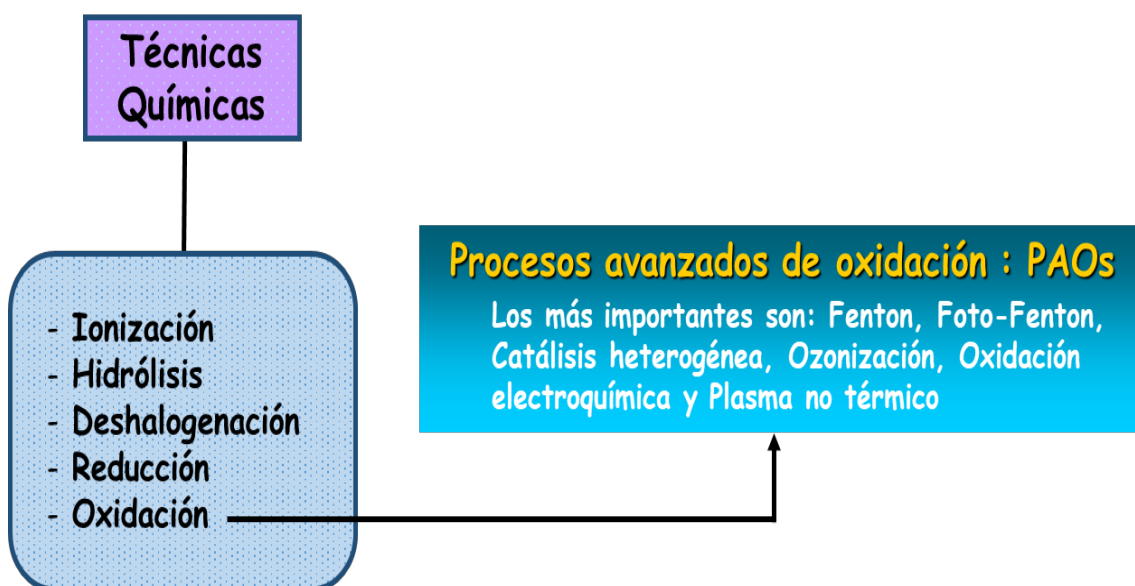


Figura 1.13: Esquema de las técnicas de destrucción químicas.

- **Deshalogenación:** esta técnica está basada en reacciones de sustitución nucleofílica en las que se pierde un átomo de halógeno por parte de los compuestos orgánicos halogenados. La reacción hace que el compuesto que se origina sea menos tóxico que el original, y la mayoría de las veces soluble en agua, por lo que puede separarse con facilidad del suelo (Castelo-Grande y Barbosa, 2003). Para realizar la deshalogenación se pueden usar hidróxidos de sodio y potasio, y también polietilenglicol (Nzungung et al., 1999; Nam et al., 2001).

- **Reducción:** es un proceso electroquímico en el que un átomo o ion gana electrones, lo que implica la disminución de su estado de oxidación, es decir, se reduce. Es el proceso contrario a la oxidación (el elemento pierde iones, aumentando así su estado de oxidación). Se suele usar como reductor químico Fe con valencia (0), que promueve una rápida degradación en suelos contaminados con plaguicidas organoclorados. El

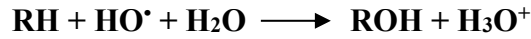
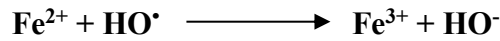
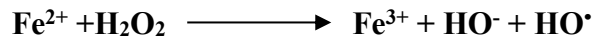
pequeño tamaño y la alta reactividad redox de este reductor son muy útiles para la remediación ambiental, pero no lo son tanto para las poblaciones microbianas (El-Temseh et al., 2016). El Fe (0) reacciona con el oxígeno disuelto formando minerales de óxido y materia orgánica.

- **Oxidación:** el objetivo de este tipo de reacciones en suelos contaminados consiste en mineralizar los contaminantes a CO₂, agua y compuestos inorgánicos, o transformarlos en productos biodegradables y no tóxicos. Los agentes oxidantes más conocidos y utilizados tradicionalmente son el peróxido de hidrógeno, los hipocloritos, el cloro y el ozono (Pavel y Gavrilescu, 2008). En suelos contaminados con plaguicidas, los métodos tradicionales de oxidación no son suficientes para lograr la degradación de los mismos, por lo que hay que hablar de procesos de oxidación avanzados (PAOs, AOPs, del inglés *Advanced Oxidation Processes*), que consisten en combinar los métodos tradicionales con sales de hierro, semiconductores, y radiación con luz ultravioleta-visible para obtener mejores resultados (Cheng et al., 2016). Los PAOs producen cambios en la estructura química de los contaminantes, generando especies intermedias con gran poder oxidante, principalmente radicales HO[•]. La reacción de éstos con los contaminantes orgánicos lleva a su destrucción y proporciona las condiciones óptimas para su mineralización completa (John y Shaik, 2015).

Los PAOs se pueden dividir en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, en función de si utilizan energía luminosa (solar o artificial) para generar los radicales HO[•] o no. Los más importantes son: Fenton, Foto-Fenton, catálisis heterogénea con TiO₂, ozonización, oxidación electroquímica, y plasma no térmico (Rodrigo et al., 2014). La investigación en PAOs aún se encuentra en sus primeras etapas, la mayoría de los estudios se han realizado sólo a escala de laboratorio y se han centrado en eliminar contaminantes a concentraciones mayores que las que suelen encontrarse en el suelo (Morillo y Villaverde, 2017). La aplicación de estas técnicas en la remediación de suelos es escasa, siendo la oxidación Fenton y la fotocatalisis con TiO₂ las técnicas más aplicadas actualmente. A continuación, se describen brevemente dichos procesos:

- **Proceso Fenton:** se basa en una reacción que utiliza como catalizador Fe (II) y como oxidante el peróxido de hidrógeno. Se puede usar para descontaminar *in situ*, de forma rápida y sin necesidad de excavación, pero también es una

técnica muy agresiva y puede destruir la microbiota del suelo (Brillas et al., 2009). Las reacciones que tienen lugar aparecen en el siguiente esquema:



Esta reacción depende mucho del pH del medio. Si el $\text{pH} < 3$ la reacción es autocatalítica, pues el Fe^{3+} descompone al H_2O_2 y al O_2 en H_2O a través de un mecanismo en cadena. Si el $\text{pH} > 5$ se genera Fe^{3+} que precipita.

- **Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 :** se utiliza como catalizador el semiconductor TiO_2 , pues presenta una alta fotoactividad, no es tóxico, es barato, y fácil de obtener (Cheng et al., 2016). El proceso fotocatalítico tiene lugar a partir de la irradiación del TiO_2 con luz de una energía suficiente para hacer que se iguale o supere la banda energética del semiconductor, produciéndose la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Los factores que influyen en este tipo de procesos son: la radiación solar, la naturaleza y concentración tanto del plaguicida como del fotocatalizador, el pH, la temperatura, y la composición de la matriz. Se trata de una tecnología efectiva para descomponer diferentes plaguicidas en suelos, pues es sencilla, rápida, económica y sostenible para el medio ambiente, al usar radiación solar como fuente de luz UV. En la Figura 1.14 aparece un esquema de las reacciones que ocurren durante la fotocatalisis heterogénea en agua.

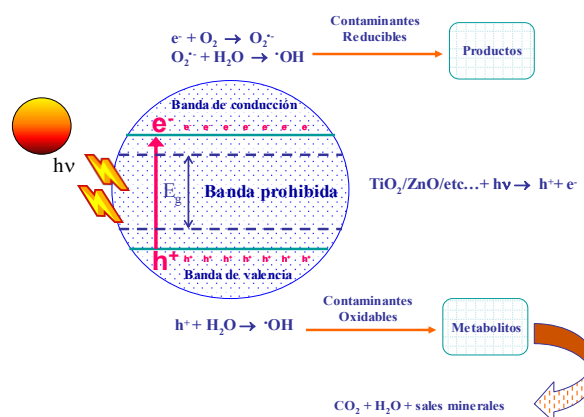


Figura 1.14: Esquema de la fotocatalisis heterogénea.

- **Ozonización:** aunque los procesos Fenton y la fotocatalisis con TiO_2 son los dos procesos de oxidación avanzada más comunes, la ozonización también puede considerarse una técnica muy prometedora, en la que el plaguicida puede ser descompuesto directamente por la actividad oxidante del O_3 , o puede reaccionar con los radicales HO^\bullet que se generan por la descomposición del O_3 con las materias activas del suelo. La aplicación de esta técnica para la remediación de plaguicidas es relativamente reciente, y la mayoría de estudios se han realizado en medio acuoso (Morillo y Villaverde, 2017). En este trabajo se ha utilizado la ozonización para descontaminar suelos agrícolas, por lo que se desarrollará de forma más amplia más adelante.

1.5.3.3.2.- Técnicas biológicas

A este tipo de procesos también se les conoce como biorremediación. Consiste en el uso de organismos vivos para remediar sitios contaminados con plaguicidas (Chawla et al., 2013). Las razones más importantes para utilizar esta técnica son su rentabilidad, que es respetuosa con el medio ambiente, y su capacidad para destruir los contaminantes orgánicos convirtiéndolos en compuestos inocuos mediante la actividad biológica natural. A menudo se realizan *in situ* e incluyen diferentes técnicas como la biodegradación con microorganismos del suelo, la fitorremediación con plantas, o la vermiremediación con lombrices de tierra (Figura 1.15).

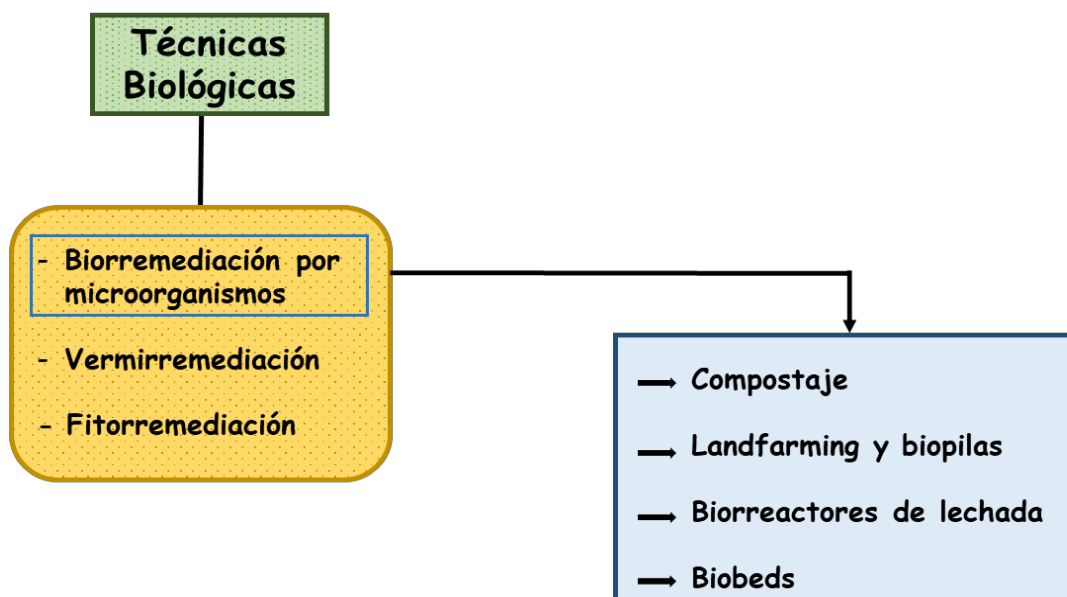


Figura 1.15: Esquema de las técnicas de destrucción biológicas.

- **Biorremediación por microorganismos:** los agentes biológicos utilizados son las bacterias y los hongos, que utilizan a los contaminantes como fuente de energía o nutrientes. Los parámetros que influyen en esta técnica son la diversidad microbiana del suelo, la naturaleza de los contaminantes, y algunas propiedades del suelo como el pH, la temperatura, el potencial de oxidación-reducción y el contenido en humedad (Niti et al., 2013).

Si la población microbiana del suelo no es lo suficientemente grande y diversa para poder degradar de forma eficaz los plaguicidas, se puede realizar la inoculación de las cepas adecuadas, lo que se conoce como bioaumentación (Lopes et al., 2012). También se pueden añadir los nutrientes adecuados (nitrógeno, fósforo, oligoelementos) para que los microorganismos se encuentren en un entorno óptimo en el que se favorezca la biodegradación, lo que se conoce como bioestimulación. Otros conceptos importantes a tener en cuenta son la biodisponibilidad, que se define como la accesibilidad de una sustancia química para ser asimilada por microorganismos, y la bioaccesibilidad, que abarca a lo que está disponible de forma inmediata más lo que puede estar disponible. Algunos compuestos no se degradan totalmente, por lo que son necesarias nuevas técnicas de biorremediación o modificar las ya existentes. Se han desarrollado varios métodos novedosos en los que se combina la bioestimulación con las mejoras en bioaumentación y biodisponibilidad, entre los que se encuentran los siguientes:

- **Compostaje:** consiste en mezclar el suelo contaminado con enmiendas orgánicas no peligrosas (normalmente desechos sólidos como estiércol, paja, serrín, desechos animales, etc.) que favorecen el crecimiento de los microorganismos para conseguir la transformación de los contaminantes en compuestos no peligrosos (Delgado-Moreno y Peña, 2009). La adición de la materia orgánica de los compost tiene muy buenos resultados, especialmente cuando el contaminante se encuentra en bajas concentraciones. Para conseguir un resultado óptimo es muy importante la bioaccesibilidad microbiana a los contaminantes, que depende de la composición, la humedad, el pH y la temperatura del suelo, y de las propiedades de la enmienda que se aplica. Se puede realizar *in situ* o *ex situ*, aunque el mejor tratamiento sería *ex situ*, siempre y cuando los costes económicos lo permitan. Los factores que

influyen en el compostaje son el tamaño del material a compostar, la relación entre C y N, la cantidad de O₂, la humedad y la temperatura (Figura 1.16).



Figura 1.16: Factores que influyen en el compostaje (Bortzirietako, 2021).

- **Landfarming y biopilas:** consiste en hacer un tratamiento *ex situ* en la parte superior del suelo, incorporando al mismo aire y nutrientes, y controlando la humedad. El *landfarming* se ha utilizado con éxito para el tratamiento de suelos contaminados por distintos contaminantes orgánicos como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y plaguicidas (Rubinos et al., 2007). Es una técnica fácil de implantar y rentable, pero necesita mucho tiempo, y es necesario controlar o prevenir la volatilización y lixiviación, tanto del compuesto original como de los metabolitos que puedan formarse. Para evitar las filtraciones se coloca una cubierta impermeable antes del inicio del tratamiento. Las biopilas consisten en un tratamiento similar pero más sofisticado y, por lo tanto, mucho más caro. Para implementarla se utiliza un sistema de tuberías en la pila y se introduce aire u oxígeno para mejorar la descomposición aeróbica del contaminante. También se aplica una solución con nutrientes a la superficie del suelo para estimular la actividad microbiana (Bertrand et al., 2015). El lixiviado que se genera se recolecta a través de un revestimiento instalado en el fondo del suelo, que puede ser un material sintético o arcilla.
- **Biorreactores de lodo:** es un tratamiento en el que se mezcla el suelo con residuos de aguas residuales para obtener lodo de una consistencia

determinada. Se puede monitorizar totalmente controlando los parámetros precisos, pero esto hace que su coste sea muy elevado. Este sistema funciona tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas, y en diferentes modos de alimentación (continuo, semicontinuo y por lotes). Se ha utilizado para realizar la biorremediación de contaminantes persistentes como los compuestos organoclorados (Robles-Gonzalez et al., 2008).

- **Biobeds o prevención de la contaminación del suelo:** los *biobeds* son sistemas económicos y simples de biorremediación que están diseñados para recolectar y biodegradar los posibles derrames de plaguicidas. Se realiza un agujero en el suelo en el que se coloca una capa de arcilla en el fondo y después se agrega una mezcla de paja, turba y tierra, seguida de una capa de pasto. La utilización de paja en la mezcla se debe a sus efectos positivos sobre la actividad biológica (crecimiento de hongos); el suelo es necesario para la adsorción de contaminantes y mejorar la actividad microbiana, y la turba hace que se pueda controlar la humedad. La paja puede ser difícil de encontrar en algunas regiones, por lo que puede sustituirse por materiales lignocelulósicos (Chin-Pampillo et al., 2015).

- **Vermirremediación:** en esta técnica se usan lombrices de tierra para degradar y/o eliminar los contaminantes en los suelos. Su tránsito intestinal puede modificar de forma importante la estructura del suelo, la biomasa, y el funcionamiento de las comunidades microbianas del mismo (Natal-Da-Luz et al., 2012). Se sabe que la actividad de las lombrices de tierra aumenta la disponibilidad de los nutrientes para los microorganismos del suelo, lo que consigue un aumento en la biodegradación de los plaguicidas (Meharg, 1996). Para mantener la actividad de las lombrices es necesario alimento suficiente, que el suelo tenga un contenido en agua determinado, y unas condiciones climáticas adecuadas. El coste de esta técnica puede ser muy alto y no se considera conveniente para tratar grandes áreas contaminadas. Un aspecto que se debería considerar al realizar el estudio económico es que las lombrices contribuyen a mejorar la calidad del suelo, lo que supone una ventaja adicional de la técnica.

- **Fitorremediación:** consiste en el uso de plantas para eliminar contaminantes del medio ambiente. Los compuestos con bajo peso molecular, como algunos plaguicidas, pueden transportarse a través de las membranas de las plantas eliminándose así del suelo.

Si se eliminan a través de las hojas se denominan procesos de evapotranspiración (fitovolatilización). Los compuestos no volátiles pueden degradarse (fitodegradación), o transformarse en otros inocuos mediante modificación enzimática y secuestro por parte de la planta (fitoextracción). También pueden ser degradados por microorganismos presentes en la zona de las raíces (rizodegradación) (Figura 1.17). Los compuestos secuestrados en las plantas se pueden eliminar mediante la posterior incineración (Gerhardt et al., 2009).

La actividad para descontaminar que presenta la planta depende del medio a tratar, del tipo de planta, y de las propiedades del contaminante (Newman y Reynolds, 2004). Esta técnica presenta muchas ventajas: es más barata que otras, mejora las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo, y reduce la erosión. Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes como el tiempo necesario para la restauración del suelo y su dependencia de las condiciones climáticas, la concentración y biodisponibilidad de los contaminantes, la tolerancia de las plantas a los contaminantes, la extensión del área contaminada, la eliminación de los residuos vegetales, el carácter estacional que presenta, y la posible bioacumulación en otros seres vivos. Se puede aplicar en zonas donde la contaminación es baja y difusa en áreas extensas, y cuando se dispone de tiempo para realizar el tratamiento (Bini, 2009). Se utiliza para tratar suelos contaminados con compuestos orgánicos, disolventes clorados y plaguicidas.

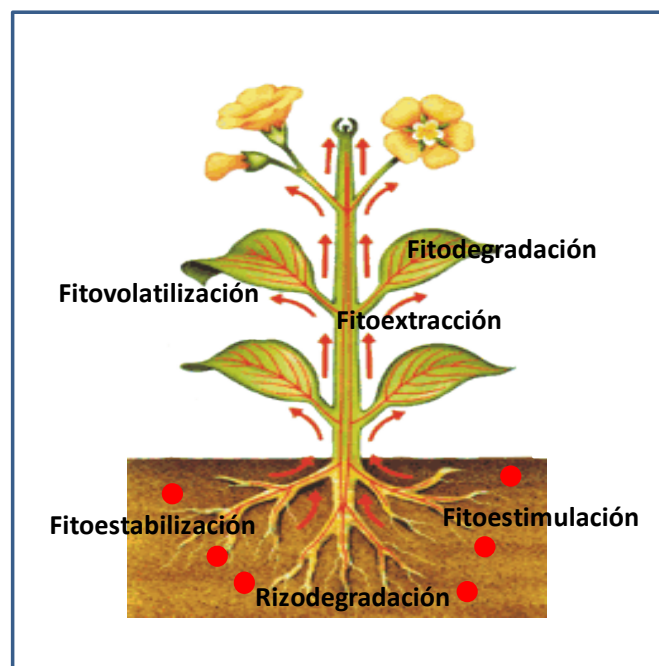


Figura 1.17: Mecanismos que ocurren en el proceso de fitorremediación.

1.5.3.3.3.- Técnicas térmicas

Son técnicas en las que se utiliza calor para destruir los contaminantes del suelo. Son rápidas, pero bastante caras debido a los costes de la energía, al equipamiento requerido, y a las necesidades de mano de obra. Se generan residuos sólidos (cenizas), y a veces, residuos líquidos, que requieren de un tratamiento posterior, pero el volumen de dichos residuos es mucho menor que el volumen de los compuestos de partida (Van Deuren et al., 1997). La mayoría de estos tratamientos se realizan *ex situ*, no directamente en la zona contaminada. Los distintos procesos que se van a estudiar dentro de las técnicas térmicas aparecen en la Figura 1.18.

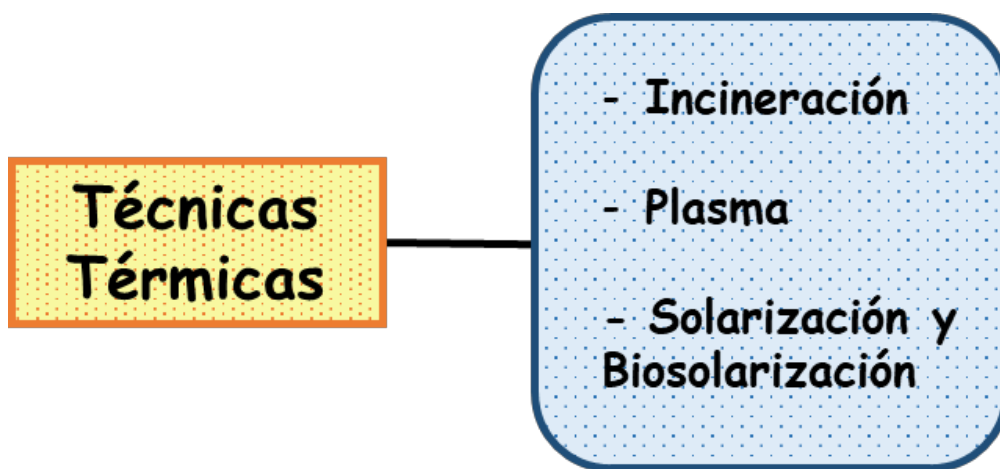


Figura 1.18: Esquema de las técnicas de destrucción térmicas.

- **Incineración:** consiste en la combustión de los contaminantes orgánicos a alta temperatura en presencia de suficiente oxígeno para poder destruirlos y que se conviertan en dióxido de carbono y agua. Hay distintos tipos de incineradores cuyo funcionamiento depende de la temperatura (es función del tipo de contaminantes), turbulencia (influye en el grado de oxigenación de la mezcla) y tiempo de residencia (debe ser el suficiente para que se produzca la completa combustión de la mezcla) (Everaert et al., 2002). Este proceso puede alcanzar hasta el 95% de eficiencia, pero produce tres tipos de residuos diferentes que necesitan un tratamiento posterior: sólidos que provienen del incinerador, gases de combustión y, si el suelo contiene gases ácidos, el agua del sistema de lavado. Se suele utilizar para descontaminar suelos que contienen compuestos tanto halogenados como no halogenados, plaguicidas, dioxinas, furanos, y algunos metales volátiles. Tras el tratamiento, hay que enfriar y estabilizar el suelo ajustando la humedad del mismo.

- **Plasma:** para este proceso se genera plasma calentando un gas a temperaturas extremas y se coloca el suelo contaminado junto a dicho plasma, en ausencia de oxígeno. Desde un punto de vista energético, esta técnica es más eficiente que el resto de procesos térmicos. Los compuestos orgánicos se degradan parcialmente y los inorgánicos sufren un proceso de vitrificación. Debido a la incompleta combustión, pueden aparecer productos como dioxinas y furanos que necesitan un tratamiento adicional.

- **Solarización y biosolarización:** se trata de técnicas de desinfección de suelo que se vienen utilizando como alternativa al bromuro de metilo, el fumigante de amplio espectro más utilizado hasta el año 2005 para controlar patógenos y evitar los efectos de la fatiga del suelo. En estas técnicas se coloca un plástico sobre el suelo previamente humedecido durante la época en la que la temperatura es más alta y las horas de radiación solar son mayores. La biosolarización es la combinación de solarización y biofumigación, que consiste en *“la acción de sustancias volátiles producidas en la biodegradación de la materia orgánica en el control de los patógenos de las plantas”* (Tello y Bello, 2002). Al añadir materia orgánica y cubrirla con plástico, aumenta la efectividad para luchar contra las enfermedades, y se necesitan temperaturas inferiores para controlar las poblaciones de patógenos, lo que hace que la técnica de biosolarización pueda aplicarse en zonas donde las condiciones climáticas no son óptimas para usar sólo la solarización. Es necesario realizar distintas operaciones en el suelo para prepararlo antes de aplicar estas técnicas de desinfección (Figura 1.19).

Además de para desinfectar el suelo, estas técnicas permiten acelerar los procesos de degradación de los plaguicidas en el medio (Flores et al., 2008; Fenoll et al., 2011a, b), y no son perjudiciales para el medio ambiente.



Figura 1.19: Operaciones que se realizan en el suelo antes de aplicar la técnica de biosolarización.

Para mejorar la eficacia de los resultados obtenidos con las distintas técnicas de remediación, es necesario combinar distintos métodos y materiales. La elección de la tecnología óptima a todos los niveles requiere la evaluación de las implicaciones agrícolas, ambientales, sociales y económicas de las diferentes técnicas.

En este trabajo se ha estudiado la combinación de dos procesos de descontaminación, solarización y ozonización, para estudiar cómo afectan en la degradación de los plaguicidas del suelo tratado.

- Solarización

Se ha comprobado que la solarización, que habitualmente sólo se utilizaba como técnica de desinfección, es decir, para el control de enfermedades y plagas transmitidas por el suelo, no sólo es una buena técnica de desinfección, sino que influye positivamente en la degradación de los plaguicidas en el suelo, acelerando el proceso, por lo que también puede aplicarse como una técnica de remediación (Flores et al., 2008).

La solarización es una técnica hidrotermal barata y simple, que no implica materiales tóxicos. Se basa en cubrir el suelo con un plástico de polietileno impermeable y transparente a la radiación solar (Figura 1.20). Este tratamiento se lleva a cabo durante los meses de verano, cuando la temperatura y la radiación solar son más intensas. El suelo, antes de ser cubierto con plástico, hay que humedecerlo, por lo que se le añade agua hasta la capacidad de campo, que se define como el contenido en agua o humedad que es capaz de retener el suelo después de la saturación o de haber sido mojado abundantemente y haberlo dejado drenar libremente.



Figura 1.20: Parcela donde se está realizando la técnica de solarización.

Durante el proceso de solarización se produce un aumento muy importante de la temperatura del suelo, alcanzando valores que son letales para nematodos, insectos, hongos y bacterias. Las altas temperaturas alcanzadas, y el número de horas acumuladas a dichas temperaturas, hacen que aumente la degradación de los contaminantes presentes en el suelo, y también que se puedan modificar las características físicas, químicas y biológicas del mismo, haciendo que mejore el desarrollo, crecimiento, calidad y la producción de los cultivos (Stapleton, 2000; Scopa et al., 2009; Katan, 2015).

La eficiencia de esta técnica depende de las características y humedad del suelo tratado, del tipo y espesor del plástico utilizado, así como del tiempo que permanece colocado sobre el terreno, y de las horas de radiación solar acumuladas. Por lo tanto, sólo es rentable aplicar esta tecnología en regiones con un clima idóneo y donde el suelo pueda permanecer sin cultivar durante un tiempo determinado (mínimo 30 días, aunque los resultados mejoran con el paso del tiempo, por lo que es mucho mejor poder aplicarlo durante todo el verano).

Los resultados de degradación de plaguicidas en el suelo obtenidos hasta ahora con las técnicas de solarización y biosolarización presentan una gran variabilidad, que depende de la naturaleza del plaguicida, del tipo de suelo tratado, y del tiempo de aplicación. Hay autores que han conseguido que la disipación de ciertos plaguicidas se produzca muy rápidamente (Flores et al., 2008; Fenoll et al., 2010a,b; 2011c; 2014c), y también hay resultados donde la degradación o no se ha producido, o lo ha hecho de forma muy lenta (Navarro et al., 2009).

- **Ozonización**

Los procesos de oxidación avanzada son tratamientos muy prometedores que se utilizan para tratar y reducir la toxicidad, tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos (Loeb et al., 2012). Entre los agentes oxidantes más ampliamente utilizados se encuentra el ozono, cuyo potencial de oxidación es 2.07 V (radicales hidroxilo 3.06 V, flúor 2.86 V y átomos de oxígeno 2.34 V) (Yang y Zhu, 2016). El ozono presenta ventajas sobre otros compuestos oxidantes muy utilizados (H_2O_2 , hipocloritos, cloro, permanganato, etc.), pues es menos costoso (se puede generar de forma económica a partir del aire), y su vida media es más larga. El inconveniente que presenta es su elevada toxicidad, que hace que tenga que destruirse el ozono residual tras su uso. Debido a su alto potencial de oxidación, el ozono se usa en el tratamiento del agua potable para desinfección, eliminación de color, control de sabor y olor, disminución de la formación de subproductos de desinfección, aumento de la biodegradabilidad, y para la degradación de muchos contaminantes (Games et al., 2017).

Aunque la mayoría de los estudios se han realizado en medio acuoso, la ozonización también puede considerarse como una técnica de descontaminación de suelos, que se puede aplicar *in situ* (Morillo y Villaverde, 2017). El suelo es una matriz muy heterogénea, por lo que existen más limitaciones en este medio que en el agua. El ozono se puede aplicar al suelo en fase gaseosa o acuosa, aunque es más estable en fase gas. El ozono es capaz de degradar de manera directa, como un potente oxidante, o de forma indirecta, mediante la generación de radicales hidroxilo, que son capaces de degradar a cualquier tipo de molécula orgánica hasta CO_2 , agua y sales minerales. Por lo tanto, el O_3 y los radicales OH^\bullet pueden reaccionar con la mayoría de los compuestos orgánicos del suelo, que se transforman en intermedios oxigenados que son más solubles y más biodegradables (Kulik et al., 2006). Se forman más o menos radicales OH^\bullet en

función del pH del medio y del contenido en materia orgánica natural. El O_3 molecular reacciona de forma selectiva con enlaces insaturados, sistemas aromáticos, y grupos amino, mientras que la reacción con los radicales OH^\bullet es un proceso más rápido y mucho menos selectivo. A continuación, se muestra un esquema con las posibles reacciones que pueden tener lugar:



La presencia de agua en el suelo hace que la reacción de ozonización tenga un menor rendimiento, pues un mayor contenido de humedad lleva a una mayor demanda de O_3 para la eliminación de los contaminantes del medio (Masten y Davies, 1997). Sin embargo, el contenido en agua favorece la formación de radicales OH^\bullet (Gómez-Alvarez et al., 2012), que son capaces de atacar al plaguicida, incrementando por lo tanto la velocidad de descomposición y el rendimiento de la ozonización. La materia orgánica del suelo también consume mucho O_3 , se ha demostrado que su presencia afecta negativamente a la eliminación de contaminantes, e influye de forma positiva en la supervivencia de los microorganismos que se encuentran en el suelo. La composición y la estructura de la materia orgánica pueden verse alteradas durante la ozonización. Debido al efecto antimicrobiano del ozono se desconoce el impacto que puede producir sobre la microbiología del suelo (Wang et al., 2019a, 2019b), que es imprescindible para que se mantenga la fertilidad y sostenibilidad del mismo. Según un estudio reciente (Díaz-López et al., 2021) se ha comprobado que, a pesar del carácter biocida del ozono, varias poblaciones microbianas fueron capaces de resistir el tratamiento con ozono, incrementando incluso su abundancia relativa.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Actualmente el planeta se enfrenta a graves problemas medioambientales que comprometen la sostenibilidad de los ecosistemas, entre ellos, el cambio climático, la escasez de agua, la pérdida de biodiversidad, la contaminación y, en general, el impacto negativo de las actividades que realiza el hombre en la naturaleza. Entre estos problemas, la contaminación del suelo ha despertado especial interés debido a sus potenciales efectos nocivos sobre los seres humanos, la fauna y la vegetación. El suelo es un medio dinámico en el que se desarrolla la vida de los animales y las plantas y que, además, actúa como regulador del flujo hídrico. Es un recurso natural que no puede recuperarse de forma rápida y sencilla, por lo que es necesario y urgente tomar las medidas oportunas para evitar su contaminación y destrucción.

Respecto al uso agrícola del suelo, cuanto mayor sea la calidad del mismo, mayor será el rendimiento que se puede obtener de él y, para evitar su degradación, es necesario implantar directrices de manejo que permitan un uso sostenible del mismo. El uso de plaguicidas en agricultura ha permitido aumentar de forma significativa la calidad y la producción de los cultivos a nivel mundial, pero también ha provocado efectos adversos en el medio ambiente y riesgos para la salud humana, principalmente debido a la persistencia y alta toxicidad que presentan. Actualmente, el uso de plaguicidas en

agricultura está considerado como una de las fuentes de contaminación más importantes del suelo. Las políticas medioambientales vigentes tienen como objetivo reducir los niveles de sustancias químicas peligrosas en los diferentes componentes del ecosistema, aunque, a corto o medio plazo, no se espera la prohibición del uso de productos fitosanitarios. Por esta razón, es importante y necesario evitar la contaminación del suelo derivada de la agricultura y, además, recuperar los suelos que ya se encuentran contaminados. Con este fin, durante los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de remediación basados en la modificación de la estructura de los contaminantes por medio de acciones químicas, físicas o biológicas. A pesar de los avances conseguidos, la actual situación pone de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan eliminar o reducir los actuales niveles de plaguicidas en el suelo.

El objetivo principal de este trabajo de Tesis es evaluar la eficacia de la combinación de dos técnicas de remediación, la solarización y la ozonización, para eliminar residuos de plaguicidas presentes en el suelo. El estudio se centró en diferentes materias activas, pertenecientes a cuatro familias de plaguicidas (neonicotinoides, triazoles, estrobilurinas y anilino pirimidinas), ampliamente utilizadas para el cultivo de especies hortícolas en la Región de Murcia. En función de este objetivo principal, el planteamiento del estudio se ha centrado en conseguir los siguientes objetivos específicos:

1. Desarrollar un método analítico preciso, sensible y rápido que permita determinar niveles residuales de los plaguicidas estudiados en suelo.
2. Describir la cinética de degradación de los plaguicidas en suelo durante los procesos de remediación seleccionados, así como identificar y monitorizar los principales metabolitos o productos de transformación que se generan durante el proceso de degradación.
3. Determinar el efecto de la temperatura sobre la eficacia de las técnicas de remediación de suelos empleadas.
4. Optimizar las variables relacionadas con la eficacia de la ozonización como técnica de remediación de suelos: dosis y forma de aplicación de ozono (superficial y subterránea).

5. Conocer la eficacia de la técnica de solarización y su combinación con la ozonización, para degradar residuos de plaguicidas, recientes y envejecidos, en suelo bajo condiciones de campo.
6. Evaluar el coste económico que supone la aplicación de las técnicas de descontaminación seleccionadas a diferentes escalas.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1.- PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

Se han estudiado quince plaguicidas que pertenecen a cuatro familias distintas: neonicotinoides, triazoles, estrobilurinas y anilinopirimidinas. Se han seleccionado estos compuestos y no otros, debido a que son de los más utilizados para tratar plagas y enfermedades en los cultivos de tomate en la Región de Murcia (Sureste de España). En este apartado se describe la naturaleza, el uso, y cómo actúan los citados compuestos.

- **Neonicotinoides:** son una familia de insecticidas que actúan sobre el sistema nervioso central de los insectos provocándoles una parálisis que les produce la muerte en pocas horas. También actúan, pero con menor toxicidad, sobre el sistema nervioso central de algunos vertebrados como las aves y los mamíferos. Son por lo tanto selectivos frente a insectos. Su efecto residual es prolongado, presentan una alta persistencia en los suelos, donde pueden acumularse durante años. En algunos países se ha restringido recientemente el uso de algunos productos químicos de esta familia debido a una posible conexión con la muerte en colonias de abejas. Así, el Reglamento de Ejecución (UE) N° 485/2013 de la Comisión, del 24 de mayo de 2013, modifica el Reglamento de Ejecución (UE) N°

540/2011 en lo relativo a las condiciones de aprobación de las sustancias activas clotianidina, tiametoxam e imidacloprid. Entre otras modificaciones, se prohíbe su uso como tratamiento de semillas, del suelo, o como aplicación foliar, con excepción de los usos en invernaderos y los tratamientos foliares después de la floración para una serie de cultivos. Los insecticidas de la familia de los neonicotinoides que se han estudiado en esta Tesis son: acetamiprid, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam, cuyas estructuras químicas aparecen en la Figura 3.1.

NEONICOTINOIDES

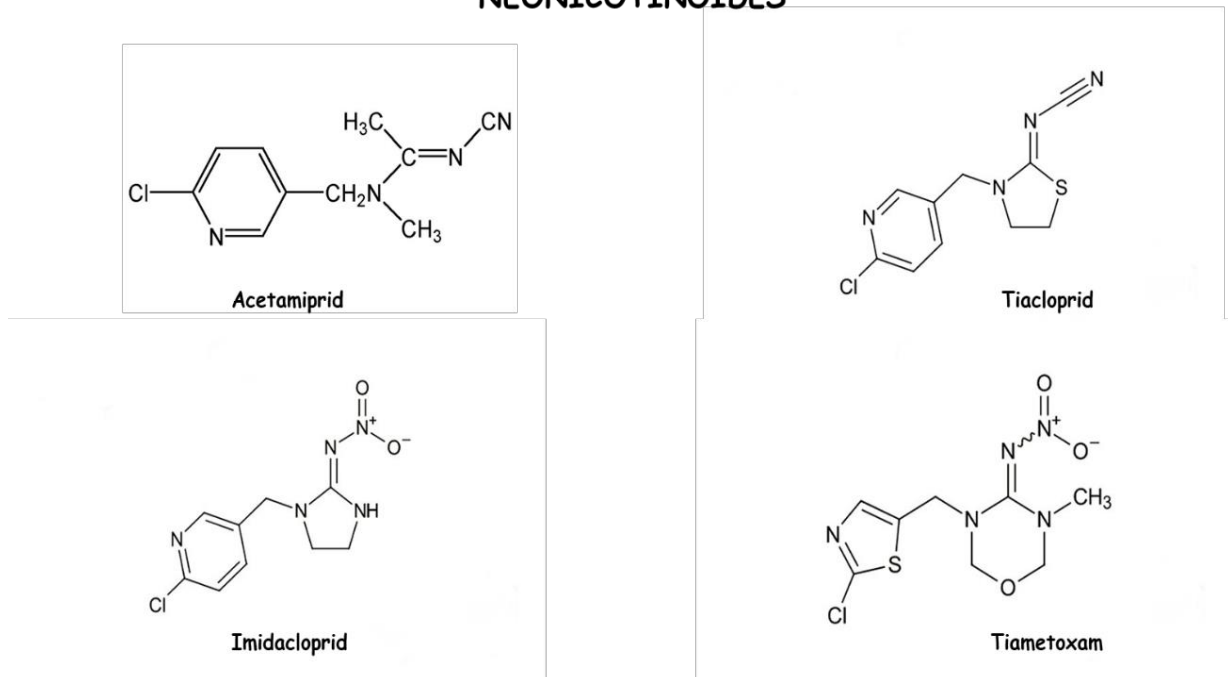


Figura 3.1: Estructura química de los neonicotinoides estudiados.

- **Triazoles:** son fungicidas (destruyen o previenen el crecimiento de hongos o esporas) de aplicación foliar y al suelo, actuando sobre un amplio espectro de enfermedades. Inhiben la biosíntesis del ergosterol, que tiene un papel muy importante en la estabilización y funcionamiento de la membrana celular y también influye en los procesos de división celular, estimulación del crecimiento y reproducción. Además, tienen una acción sistémica, se esparcen a través de las hojas y del xilema, desde abajo hacia arriba. Tienen acción preventiva, curativa y, de algún modo, funcionan como erradicantes. Los triazoles también tienen propiedades relacionadas con la regulación del

crecimiento de las plantas, tienen efecto sobre el contenido de clorofila en sus tejidos, amplían el período de asimilación, y mejoran la fotosíntesis.

Se podría pensar que todos los triazoles son iguales y que se usan indistintamente para cualquier enfermedad, pero no es así. Al analizar algunas de sus características químicas, encontramos diferencias en pesos moleculares, solubilidades y coeficientes de partición, lo que hace que tengan un mecanismo similar pero distinta velocidad de acción. En la Figura 3.2 aparece la estructura química de los triazoles estudiados.

TRIAZOLES

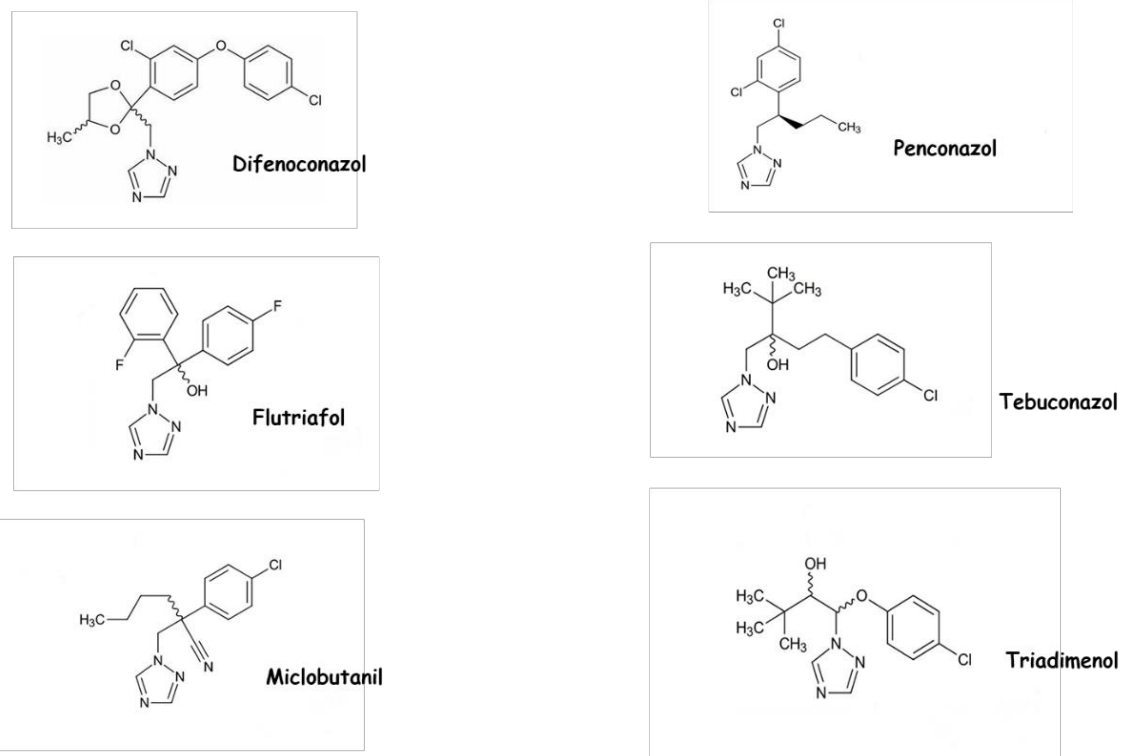


Figura 3.2: Estructura química de los triazoles estudiados.

- **Estrobilurinas:** son fungicidas sistémicos y de contacto de amplio espectro, cuyo modo de acción se basa en la inhibición de la transferencia de electrones en las mitocondrias de los hongos, interrumpiendo así la respiración y causando la muerte de los patógenos. Su actividad está dirigida contra los cuatro principales grupos de hongos

patógenos de las plantas. También actúan como bioestimulantes en el metabolismo vegetal y tienen efecto positivo sobre los procesos fisiológicos de las plantas, por lo que aumentan la producción de los cultivos. Dentro del grupo de las estrobilurinas se han estudiado tres compuestos (azoxistrobin, piraclostrobin y trifloxistrobin), cuyas estructuras aparecen en la Figura 3.3.

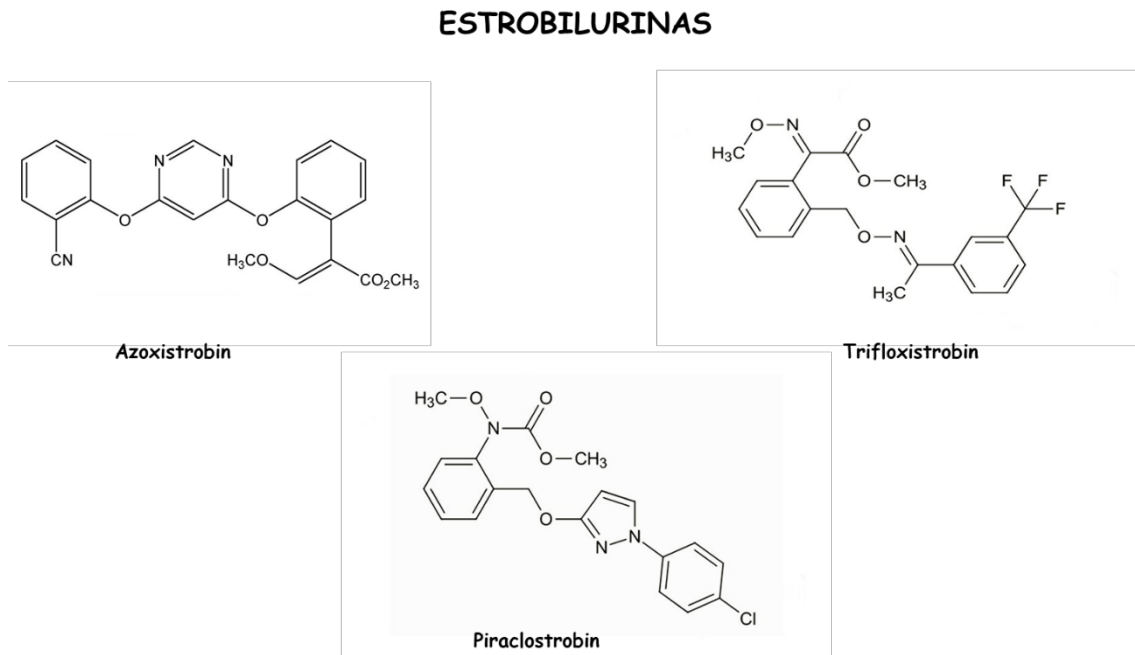


Figura 3.3: Estructura química de las estrobilurinas estudiadas.

- **Anilinopirimidinas:** al igual que los triazoles, son fungicidas de aplicación foliar y al suelo, son penetrantes y sistémicos. Han sido desarrolladas básicamente para el control de podredumbre gris (*Botrytis cinérea*). Son muy activas frente al hongo, pues actúan como inhibidores de la síntesis de aminoácidos y proteínas. Dentro de este grupo de fungicidas se han estudiado dos compuestos, ciprodinil y pirimetanil, cuya estructura química está representada en la Figura 3.4.

ANILINOPIRIMIDINAS

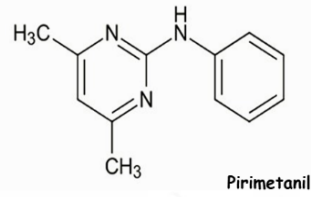
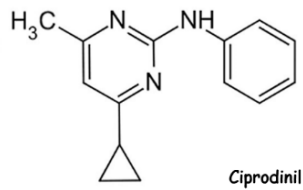


Figura 3.4: Estructura química de las anilino pirimidinas estudiadas.

Para la aplicación de estos cuatro grupos de plaguicidas se utilizaron las formulaciones cuyos nombres comerciales aparecen en la Tabla 3.1. Todos fueron suministrados por FitoDolores S.L. (Murcia, España). En dicha Tabla también se resumen las principales propiedades físico-químicas de todos los plaguicidas estudiados, así como su fórmula molecular (Tomlin, 2009; AERU, 2015).

3.2.- MATERIAS ACTIVAS Y REACTIVOS

Los estándares analíticos de los plaguicidas que se han estudiado, todos con un grado de pureza por encima del 97%, fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemania). Para realizar la correspondiente identificación y cuantificación se prepararon disoluciones madre conteniendo $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada uno de los compuestos estudiados. Para ello se diluyó 0.025 g de cada plaguicida en 25 mL de acetonitrilo. Las disoluciones se conservaron en oscuridad y a una temperatura de $4 \pm 1^\circ\text{C}$. A partir de ellas se hicieron las correspondientes diluciones (también en acetonitrilo) hasta que se obtuvo una mezcla de todos los compuestos a una concentración final de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. Para estudiar la linealidad del detector se realizó una recta de calibrado con concentraciones comprendidas entre 0.5 y $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ en acetonitrilo.

Para la fortificación de los suelos se prepararon disoluciones stock en agua conteniendo aproximadamente $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada uno de los compuestos empleando los formulados comerciales, se mantuvieron a temperatura ambiente y protegidas de la luz. Scharlab (Barcelona, España) fue el responsable de suministrar acetonitrilo y cloruro de sodio. A partir de un equipo Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) se obtuvo el agua pura (desionizada).

Tabla 3.1: Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.

Formulación comercial	Ingrediente activo	Fórmula molecular	Peso molecular	Log K_{ow} pH 7, 20°C	Presión de vapor H (mPa)	Indice GUS	Solubilidad en agua (mg L⁻¹)
Epik 20%	Acetamiprid	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222.7	0.80	1.7 x 10 ⁻⁴	0.94	2950
Couraze 20%	Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.7	0.57	4.0 x 10 ⁻⁷	3.76	610
Calypso 48%	Tiacloprid	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	252.7	1.26	3.0 x 10 ⁻⁷	0.14	184
Actara 25%	Tiametoxam	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291.7	-0.13	6.6 x 10 ⁻⁶	3.82	4100
Score 25%	Difenoconazol	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406.3	4.36	3.3 x 10 ⁻⁵	0.90	15.0
Impact 12.5%	Flutriafol	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	301.3	2.30	4.0 x 10 ⁻⁴	5.40	95.0
Systhane Forte 24%	Miclobutanil	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	288.8	2.89	0.198	3.30	132
Furabel 10%	Penconazol	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	284.2	3.72	0.366	1.36	73
Luna 20%	Tebuconazol	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.8	3.70	1.3 x 10 ⁻³	2.85	36
Amaltea 25%	Triadimenol	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	295.8	3.18	0.0005	3.34	72
Ortiva 25%	Azoxistrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4	2.50	1.1 x 10 ⁻⁷	2.65	6.7
Signum 6.7%	Piraclostrobin	C ₁₉ H ₁₈ BrClN ₃ O ₄	387.8	3.99	2.6 x 10 ⁻⁵	0.06	1.9
Flint 50%	Trifloxistrobin	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	408.4	4.50	3.4 x 10 ⁻⁴	0.19	0.61
Switch 37.5%	Ciprodinil	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225.3	4.00	5.1 x 10 ⁻¹	1.11	13
Pyrus 40%	Pirimetaniil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	199.1	2.84	1.10	2.65	121

K_{ow}: coeficiente de reparto octanol-agua; **H**: constante de Henry; **GUS**: índice de ubicuidad en aguas subterráneas (PPDB, 2022).

3.3.- DISEÑO EXPERIMENTAL

Este trabajo de Tesis se ha centrado en quince plaguicidas pertenecientes a cuatro familias distintas: neonicotinoides, triazoles, estrobilurinas y anilinopirimidinas. La selección se realizó teniendo en cuenta su amplio uso para controlar las plagas y enfermedades con mayor incidencia en los cultivos de tomate que actualmente se desarrollan en la Región de Murcia. El esquema del diseño experimental utilizado se muestra en la Figura 3.5. Para los ensayos se utilizaron cinco suelos (A, B, C, D y E) que fueron caracterizados antes de los tratamientos. Además, los suelos denominados A, D y E se caracterizaron también después de cada uno de los tratamientos de remediación aplicados. Para ello, se midieron los principales parámetros físico-químicos de los mismos mediante las adecuadas técnicas estandarizadas. El análisis de residuos de plaguicidas se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas triple cuadrupolo (HPLC/MS/MS), realizándose la correspondiente validación del método analítico para cada uno de los plaguicidas estudiados.

Se llevaron a cabo cuatro tipos de ensayos a distinta escala:

- **Ensayos a escala de laboratorio:** se realizaron ensayos de ozonización y degradación a distintas temperaturas para cuatro tipos de suelo (A, B, C y D) contaminados previamente con cada uno de los plaguicidas estudiados. Para el ensayo de ozonización, los suelos se colocaron en recipientes de vidrio de 100 mL de volumen, y se introdujeron en un contenedor estanco donde se aplicó ozono de forma continua. Se evaluó la dosis de ozono aplicada sobre la velocidad de degradación de los plaguicidas, y la capacidad de penetración del mismo en los distintos tipos de suelo. Para los ensayos de degradación a 20 y 40°C se introdujeron los recipientes conteniendo suelo contaminado en una estufa, y se estudió la degradación de los plaguicidas a partir del cálculo del porcentaje de remanente de cada plaguicida en el suelo. En todos los casos se tomaron muestras a distintos tiempos y se realizó la correspondiente determinación analítica mediante HPLC/MS/MS.

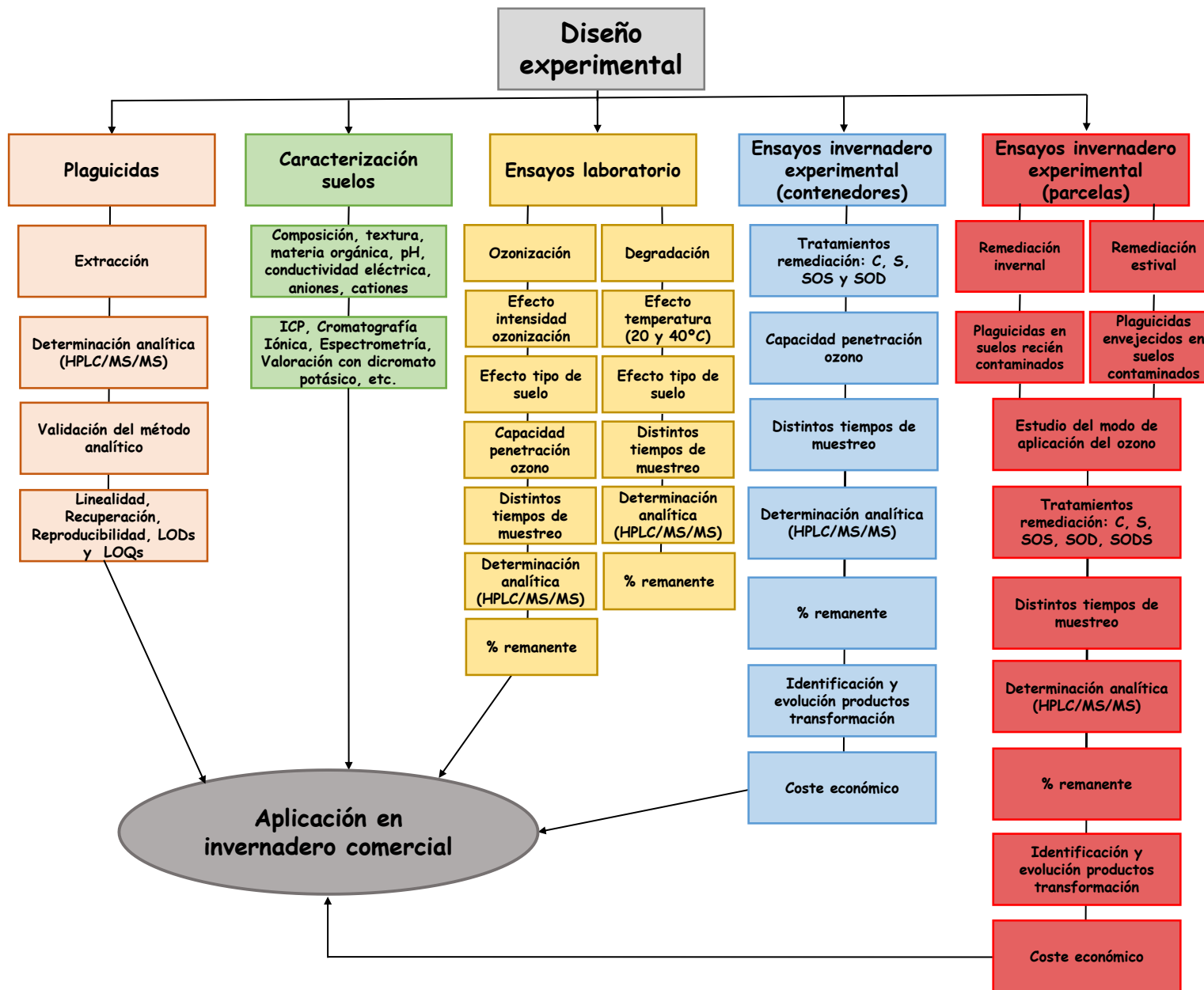


Figura 3.5: Diseño experimental de los ensayos realizados.

- **Ensayos en invernadero experimental (contenedores):** estos ensayos se realizaron durante los meses de julio y agosto de 2019 con el suelo denominado D, contaminado con cada uno de los plaguicidas estudiados. En este caso se introdujeron en un invernadero contenedores de 6 L de capacidad con 3 kg de suelo contaminado. Se realizaron distintos tratamientos de remediación combinando solarización (S) y ozonización. El ozono fue aplicado tanto de forma superficial (SOS) como subterránea (SOD), mediante un generador de ozono. Se tomaron muestras a distintos tiempos y se llevaron a cabo las determinaciones analíticas mediante HPLC/MS/MS, calculándose también el remanente de cada plaguicida en el suelo tras realizar los correspondientes tratamientos de remediación.
- **Ensayos en invernadero experimental (parcelas):** para este tipo de ensayos se utilizó el suelo denominado A. El primer ensayo se realizó durante los meses de febrero y marzo de 2020, lo que supuso una limitación para la técnica de solarización, que fue menos efectiva debido a la escasez de horas de sol frente a los meses de verano. Se utilizaron, dentro de un invernadero, 15 parcelas de 7 m² cada una, con suelo recién contaminado con los plaguicidas estudiados. Se realizaron 5 tratamientos distintos: C (suelo control), S (solarización), SOS (solarización y aplicación superficial de ozono), SOD (solarización y aplicación subterránea de ozono) y SODS (solarización y aplicación de ozono de forma superficial y subterránea simultáneamente). Después de llevar a cabo la remediación invernal del suelo, las parcelas no se sometieron a ningún otro tratamiento de remediación hasta el mes de junio, donde se volvieron a realizar 3 tratamientos (C, S y SODS). En todos los casos se muestreó el suelo a distintos tiempos, se realizaron las determinaciones analíticas, y se calculó la cantidad de remanente de plaguicidas en el suelo.
- **Ensayo en invernadero comercial:** se realizó durante los meses de julio y agosto de 2021 en un invernadero bajo plástico de 1000 m² situado en una finca de Águilas (Murcia). El suelo estudiado en este caso fue el denominado suelo E. Sólo se realizó un tratamiento de remediación (SODS), donde se combinó solarización y aplicación de ozono de forma superficial y subterránea de forma simultánea. Se muestreó el suelo inicialmente y tras los 40 días que duró el tratamiento. Se

realizaron las correspondientes determinaciones analíticas, y se calculó la cantidad de remanente de plaguicidas en el suelo.

Se realizó, para todos los ensayos llevados a cabo en invernadero, tanto la identificación de los productos de transformación (PTs) como un estudio de costes.

3.4.- SUELOS ESTUDIADOS

En este trabajo se realizaron ensayos con cinco suelos agrícolas distintos, cuyas muestras se tomaron en Murcia (Sureste de España). Dos de los muestreos se realizaron en el Campo de Cartagena (suelos denominados B y D) y tres en Águilas (suelos denominados A, C y E). Una vez secadas al aire, las muestras de suelo se pasaron a través de un tamiz de 2 mm de tamaño de poro y se homogeneizaron. Las principales características físico-químicas de los suelos estudiados se determinaron mediante técnicas estandarizadas de análisis de suelos. La textura del suelo (contenido en arena, limo y arcilla) se determinó mediante el densímetro de Bouyoucos (Gee y Bauder, 1986), y la materia orgánica mediante el método Walkley-Black (Nelson y Sommer, 1996).

Las concentraciones de aniones se midieron utilizando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-3000DC (Sunnyvale, CA, EE.UU) equipado con un supresor ASRS-ULTRAII (Dionex, Sunnyvale, CA, EE.UU) de 4 mm (75 mA). La columna utilizada fue AS11-HC (Dionex, Sunnyvale, CA, EE.UU), a una temperatura de 30°C y con una fase móvil de 30 mmol L⁻¹ de NaOH a un flujo de 1 mL min⁻¹.

El sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), hierro (Fe), cobre (Cu), manganeso (Mn), fósforo (P), y cinc (Zn), se cuantificaron con un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES) (Varian Vista MPX). Las longitudes de onda (nm), seleccionadas en función de la sensibilidad de la línea, y la concentración de los elementos en las muestras fueron: 589.592 (Na), 766.491 (K), 445.478 (Ca), 280.270 (Mg), 238.204 (Fe), 324.754 (Cu), 259.372 (Mn), 213.618 (P) y 212.857 (Zn).

Los resultados obtenidos antes de realizar los tratamientos de remediación con los suelos A, B, C y D se muestran en la Tabla 3.2. En la Tabla 3.3 se observan los resultados

obtenidos tras los distintos tratamientos realizados en el suelo denominado D, que fue el utilizado para realizar los ensayos en contenedores en un invernadero experimental.

Tabla 3.2: Características de los suelos A, B, C y D antes de los tratamientos de remediación (suelos A, C y E son franco arenosos y los suelos B y D son franco arcillosos).

Parámetros	Suelo A	Suelo B	Suelo C	Suelo D
Arcilla (%)	17.8	34.0	10.3	33.7
Limo (%)	15.6	26.1	27.4	40.1
Arena (%)	66.6	39.9	62.3	26.2
Materia orgánica (%)	0.27	0.51	1.20	2.05
pH (H ₂ O 1:5)	7.96	7.38	8.1	7.87
CE (1:5) (dS m ⁻¹)	0.92	9.11	4.8	1.08
CO ₃ ²⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
HCO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.03	0.09	<0.01	0.09
Cl ⁻ (g kg ⁻¹)	0.03	0.78	0.25	0.05
NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.02	0.98	0.15	0.02
NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.76	1.24	2.04	56.18
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	4.15	1.90	1.63	4.95
SO ₄ ²⁻ (g kg ⁻¹)	0.05	0.59	0.20	0.06
PO ₄ ³⁻ (g kg ⁻¹)	<0.01	<0.01	<0.01	ND
Br ⁻ (mg kg ⁻¹)	<0.01	7.86	0.82	0.47
F ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.15	0.38	0.30	0.20
Na ⁺ (g kg ⁻¹)	0.03	22.49	0.18	0.03
K ⁺ (g kg ⁻¹)	<0.01	0.54	0.10	0.02
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.03	18.35	0.07	0.05
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	ND	10.05	0.03	ND
Cu(mg kg ⁻¹)	ND	ND	0.20	0.1
Fe(mg kg ⁻¹)	ND	ND	1.50	0.2
Mn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	0.10	ND
Zn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
P(mg kg ⁻¹)	ND	ND	<0.01	ND

ND: No detectado

Tabla 3.3: Características del suelo D al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en un invernadero experimental (contenedores).

Parámetros	Suelo D				
	Inicial	Después del tratamiento			
		C	S	SOS	SOD
Materia orgánica (%)	2.05	2.03	1.97	1.80	1.84
pH (H ₂ O 1:5)	7.87	7.90	7.86	7.65	7.67
CE (1:5) (dS m ⁻¹)	1.08	1.59	2.17	3.62	3.90
CO ₃ ²⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND
HCO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.09	0.07	0.08	0.07	0.05
Cl ⁻ (g kg ⁻¹)	0.05	0.06	0.09	0.07	0.07
NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.02	0.07	0.25	0.57	0.75
NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	56.18	37.86	23.12	22.67	8.70
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	4.95	0.91	2.62	13.90	14.98
SO ₄ ²⁻ (g kg ⁻¹)	0.06	0.10	0.13	0.14	0.12
PO ₄ ³⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND
Br ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.47	0.23	2.45	0.36	1.69
F ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.20	0.08	0.04	0.06	0.10
Na ⁺ (g kg ⁻¹)	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05
K ⁺ (g kg ⁻¹)	0.02	0.02	3.00	0.04	0.03
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.05	0.07	0.12	0.18	0.21
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	0.04	ND
Cu(mg kg ⁻¹)	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Fe(mg kg ⁻¹)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
Mn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND
Zn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND
P(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND

ND: no detectado; C: control; S: solarización; SOS: solarización y ozonización superficial; SOD: solarización y ozonización subterránea.

Mientras, en las Tablas 3.4 y 3.5 se observan los resultados obtenidos tras los distintos tratamientos realizados en el suelo denominado A (con el que se realizaron los ensayos en parcelas en un invernadero experimental), durante la remediación invernal y estival, respectivamente.

Tabla 3.4: Características del suelo A al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en parcelas de un invernadero experimental durante la remediación invernal.

Parámetros	Suelo A					
	Inicial	Después del tratamiento				
		C	S	SOS	SOD	SODS
Materia orgánica (%)	0.27	0.25	0.25	0.22	0.20	0.19
pH (H ₂ O 1:5)	7.96	7.65	7.48	7.40	7.24	7.14
CE (1:5) (dS m ⁻¹)	0.92	1.45	1.56	1.72	2.30	2.74
CO ₃ ²⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HCO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
Cl ⁻ (g kg ⁻¹)	0.03	0.07	0.05	0.05	0.06	0.06
NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.02	0.08	0.08	0.10	0.20	0.24
NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.76	1.59	0.47	0.42	0.37	0.35
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	4.15	3.45	2.53	4.52	5.39	9.90
SO ₄ ²⁻ (g kg ⁻¹)	0.05	0.09	0.09	0.10	0.11	0.16
PO ₄ ³⁻ (g kg ⁻¹)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Br ⁻ (mg kg ⁻¹)	<0.01	0.25	0.19	0.79	0.81	0.62
F ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.15	0.07	0.14	0.17	0.15	0.14
Na ⁺ (g kg ⁻¹)	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
K ⁺ (g kg ⁻¹)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.03	0.05	0.04	0.04	0.06	0.09
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cu(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: no detectado; C: control; S: solarización; SOS: solarización y ozonización superficial; SOD: solarización y ozonización subterránea; SODS: solarización y ozonización superficial y subterránea.

Tabla 3.5: Características del suelo A al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en parcelas de un invernadero experimental durante la remediación estival.

Parámetros	Suelo A			
	Inicial	Después del tratamiento		
		C	S	SODS
Materia orgánica (%)	0.25	0.23	0.25	0.16
pH (H ₂ O 1:5)	7.33	7.38	7.36	7.07
CE (1:5) (dS m ⁻¹)	1.99	2.20	2.01	4.49
CO ₃ ²⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
HCO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.02	0.02	0.01	0.02
Cl ⁻ (g kg ⁻¹)	0.07	0.09	0.08	0.09
NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.14	0.25	0.20	0.42
NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.56	0.76	0.18	0.35
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	4.15	3.83	3.77	8.14
SO ₄ ²⁻ (g kg ⁻¹)	0.08	0.13	0.12	0.14
PO ₄ ³⁻ (g kg ⁻¹)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Br ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.73	0.72	0.53	2.10
F ⁻ (mg kg ⁻¹)	0.14	0.16	0.15	0.17
Na ⁺ (g kg ⁻¹)	0.04	0.05	0.05	0.06
K ⁺ (g kg ⁻¹)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.06	0.14	0.10	0.15
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
Cu(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
Fe(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
Mn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
Zn(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
P(mg kg ⁻¹)	ND	ND	ND	ND

ND: no detectado; C: control; S: solarización; SODS: solarización y ozonización superficial y subterránea.

Por último, en la Tabla 3.6 aparecen los datos del suelo E, con el que se han realizado los ensayos en un invernadero comercial.

Tabla 3.6: Características del suelo E al inicio, y tras el tratamiento de remediación SODS realizado en un invernadero comercial.

Suelo E (antes y después del tratamiento SODS)		
Parámetros	Inicial	Final
Arcilla (%)	13.4	
Limo (%)	19.3	
Arena (%)	67.3	
Materia orgánica (%)	3.89	3.58
pH (H ₂ O 1:5)	7.11	6.93
CE (1:5) (dS m ⁻¹)	13.05	13.53
CO ₃ ²⁻ (g kg ⁻¹)	ND	ND
HCO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	0.08	0.09
Cl ⁻ (g kg ⁻¹)	2.26	2.30
NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹)	2.71	2.87
NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	ND	ND
NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	8.70	10.43
SO ₄ ²⁻ (g kg ⁻¹)	2.10	2.11
PO ₄ ³⁻ (g kg ⁻¹)	0.01	0.01
Br ⁻ (mg kg ⁻¹)	<0.01	<0.01
F ⁻ (mg kg ⁻¹)	<0.01	<0.01
Na ⁺ (g kg ⁻¹)	1.47	1.36
K ⁺ (g kg ⁻¹)	0.18	0.16
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.86	0.92
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	0.59	0.56
Cu(mg kg ⁻¹)	0.19	0.16
Fe(mg kg ⁻¹)	0.13	0.12
Mn(mg kg ⁻¹)	0.30	0.27
Zn(mg kg ⁻¹)	0.03	0.02
P(mg kg ⁻¹)	41.7	47.2

ND: no detectado; SODS: solarización y ozonización superficial y subterránea.

3.5.- ENSAYOS A ESCALA DE LABORATORIO

3.5.1.-ENSAYOS DE DEGRADACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS

El estudio de degradación de los plaguicidas en el suelo a distintas temperaturas se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por la OECD (OECD, 2002) y el protocolo descrito por Aliste et al. (2021). Se realizaron los ensayos con los suelos A, B, C y D, descritos en el apartado 3.4 de esta Tesis. Se colocaron 10 g de cada tipo de suelo (previamente secado) en recipientes de vidrio, y se les añadió la cantidad necesaria de la disolución mezcla de todos los formulados de los plaguicidas para conseguir una concentración de aproximadamente 1 mg kg^{-1} de cada una de las materias activas. Después de evaporar el disolvente, los recipientes se incubaron en oscuridad durante 30 días con una cantidad de agua equivalente a su capacidad de campo. Durante el período de incubación, las pérdidas de agua que se produjeron se compensaron mediante la adición de agua destilada. El estudio de degradación se realizó a dos temperaturas distintas, 20 y 40°C. Se tomaron muestras de suelo ($n=3$) a intervalos regulares de tiempo durante el experimento (0, 7, 15 y 30 días), que se mantuvieron en condiciones idóneas hasta realizar el correspondiente análisis. También se realizaron los ensayos de degradación a 40°C para el suelo A contaminado con residuos envejecidos de los plaguicidas estudiados (aplicados 4 meses antes).

3.5.2.-ENSAYOS DE OZONIZACIÓN

Se realizaron distintos experimentos para conocer la degradación de los plaguicidas estudiados utilizando ozono a escala de laboratorio. También se realizaron los ensayos de ozonización para el suelo A contaminado con residuos envejecidos de los plaguicidas estudiados (aplicados 4 meses antes). Para generar ozono de forma constante a partir de aire seco, se utilizó un primer generador Osmagua Ozono (India). El generador estaba dotado de sistemas de medición y control para poder conocer la concentración de O_2 antes de la formación de O_3 , y la concentración de O_3 a la salida. Para generar O_3 se utiliza aire atmosférico que recibe un pretratamiento de secado y filtrado, finalmente se retiene el N_2 mediante el uso de zeolitas. El aire saturado de O_2 se convierte en O_3 por la acción de una lámpara de descarga eléctrica que provoca que las dos moléculas de O_2 se reagrupen en O_3 .

Cuando el generador trabajó a su máxima capacidad, es decir, a $4.49 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, la concentración de ozono influente, medido en gramos de ozono gas por metro cúbico de aire a temperatura ambiente, fue de aproximadamente 10.7 g m^{-3} y el caudal fue de 7 L min^{-1} . Tanto la concentración de ozono en el influente como en el efluente se midió con un analizador BMT 964 (Alemania).

Debido a los efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente que produce la exposición al ozono, para evitar cualquier posible fuga del sistema empleado, y poder comprobar de forma continua el correcto funcionamiento del detector, se instaló un destructor de ozono con una alarma y un sensor en la salida del contenedor estanco donde se realizaron los tratamientos de ozonización. Este equipo está formado por una resistencia que calienta el aire antes de pasarlo por un filtro de pirolusita que provoca la transformación de O_3 en O_2 . Al final del proceso hay una lámpara UV.

Se estudió el efecto de la dosis de ozono aplicada sobre la degradación de los plaguicidas. En todos los ensayos realizados se utilizaron recipientes de vidrio Pyrex® de 80 mm de largo y 50 mm de diámetro que contenían distinta cantidad de suelo en función de la profundidad a la que se realizó la ozonización. Cuando el tratamiento se realizó a una profundidad de 1.5 cm los recipientes contenían 30 g de suelo, y cuando se realizó a una profundidad de 5.0 cm los recipientes contenían 100 g de suelo. Todos ellos, independientemente del tratamiento al que fueron sometidos, excepto el suelo contaminado con residuos envejecidos de plaguicidas, fueron contaminados con las formulaciones comerciales de los plaguicidas seleccionados a una concentración aproximada de 1 mg kg^{-1} de cada ingrediente activo. Los recipientes se colocaron en un contenedor hermético de vidrio de 150 L de capacidad y estuvieron sometidos durante 7 días al tratamiento de ozonización de forma continua (Figura 3.6).

Para poder estudiar la degradación de los plaguicidas, se tomaron tres muestras ($n=3$) de cada suelo contaminado a intervalos de tiempo programados (0, 0.2, 1, 2, 4 y 7 días). Para el suelo contaminado con residuos envejecidos de plaguicidas, el intervalo de tiempo al que se realizó el ensayo fue 0, 0.16, 1, 2, 3 y 6 días. También se realizó un ensayo control (C) con un suelo no tratado con ozono.

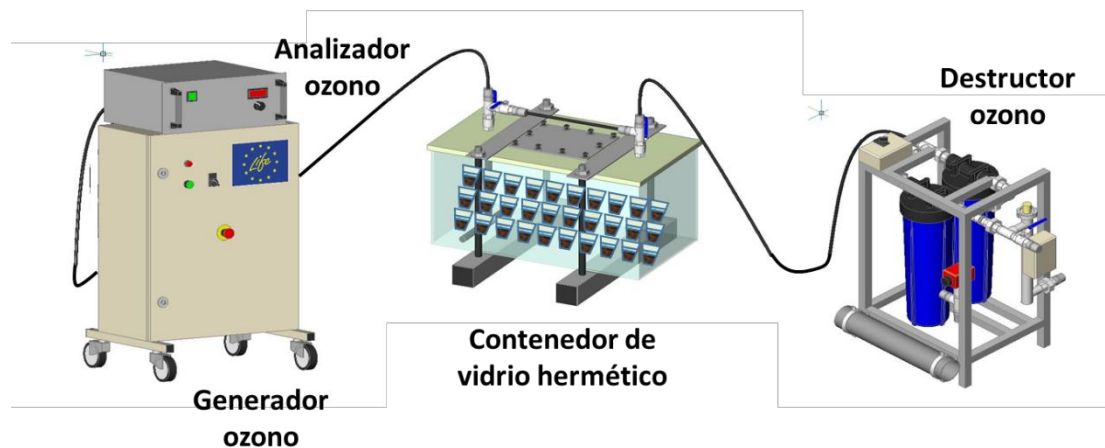


Figura 3.6: Esquema del sistema de ozonización empleado a escala de laboratorio.

3.5.3.-DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ADSORCIÓN

Los valores de K_{OC} en el suelo empleado (suelo A) se determinaron utilizando el protocolo propuesto por la OECD (OECD, 2000). Su valor se obtiene a partir de la expresión:

$$K_{OC} = (K_d/CO)100$$

donde CO el contenido de carbono orgánico total del suelo. CO está relacionado con la materia orgánica mediante la expresión:

$$\% CO = \% MO / 1.724$$

Para calcular los valores de K_d se agregaron 5 g de suelo a un tubo de centrifuga de 50 ml que contenía 25 ml de $CaCl_2$ (0.01 M) contaminado a una concentración $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada plaguicida ($n = 3$). Los tubos se agitaron durante 24 h a una temperatura de $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, y a continuación se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 min antes de filtrar el sobrenadante a través de un filtro de nailon ($0.22 \mu\text{m}$).

El coeficiente de distribución (K_d) se calculó como la relación entre C_a y C_d ($K_d = C_a/C_d$), donde C_a ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de masa del adsorbente y C_d ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración de plaguicida en disolución, una vez alcanzado el equilibrio.

3.6.- ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (CONTENEDORES)

Los ensayos de solarización y ozonización se realizaron durante los meses de julio y agosto de 2019 en un invernadero experimental situado en La Alberca, Murcia (Sureste de España). Se eligió esa época del año debido a que las horas de radiación solar son muy altas, lo que podría aumentar la efectividad de las dos técnicas empleadas en este trabajo (solarización y ozonización). El suelo empleado fue el denominado suelo D. En la Figura 3.7 se muestra un esquema de los distintos tratamientos de remediación llevados a cabo.

Se realizaron distintos tratamientos de remediación al suelo previamente contaminado con las formulaciones comerciales de los plaguicidas, a una concentración aproximada de 1 mg kg^{-1} de cada ingrediente activo. Se utilizaron 120 contenedores cilíndricos de 6 L de capacidad (16 cm de diámetro y 30 cm de profundidad), que se llenaron con 3 kg de suelo, y a los que se añadió agua hasta su capacidad de campo.

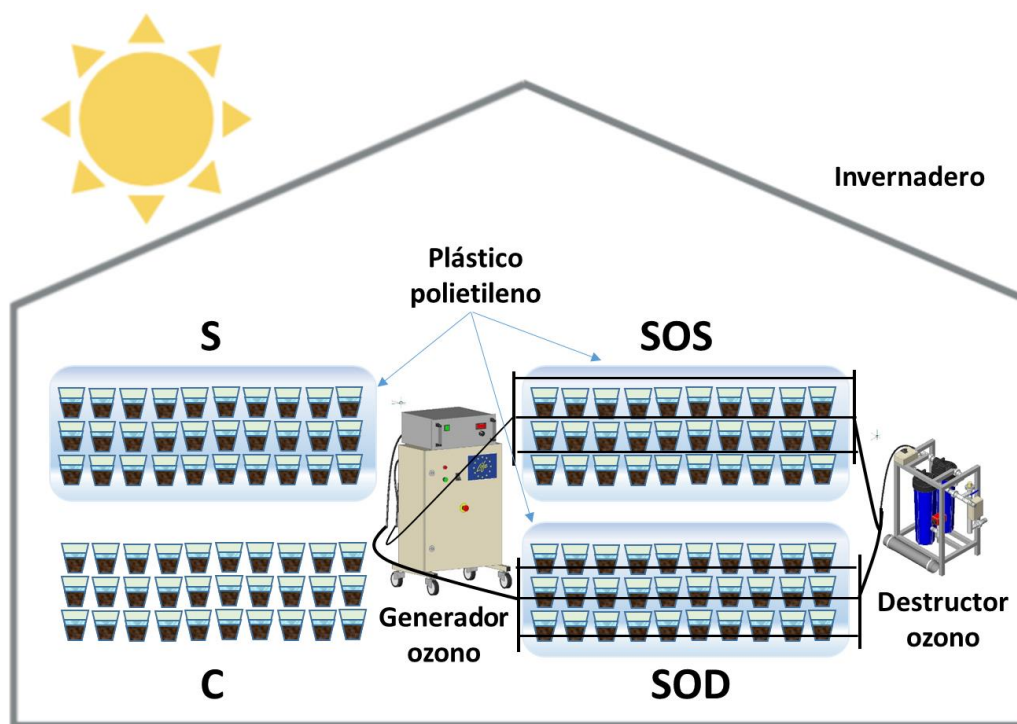


Figura 3.7: Esquema de los tratamientos de remediación de suelo llevados a cabo en contenedores en un invernadero experimental.

El generador de ozono Osmaqu se utilizó con la máxima eficacia para poder generar ozono ($4.49 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$) constantemente a partir de aire seco. El caudal obtenido fue de 10.7

$L \text{ min}^{-1}$ y la concentración de ozono fue aproximadamente de 7 g m^{-3} . Los medidores de caudal verificaron que la distribución de gas en las líneas fuese homogénea

Se aplicaron cuatro tratamientos distintos:

- Control (C): suelo sin solarización ni ozonización.
- Solarización (S): suelo cubierto con un plástico de polietileno.
- Solarización + ozonización superficial (SOS): suelo cubierto con un plástico de polietileno y aplicación de ozono de manera superficial. El aporte de O_3 se realizó entre el plástico de polietileno y la superficie del suelo mediante una manguera de polietileno con gotero de 4 L integrado cada 30 cm.
- Solarización + ozonización subterránea (SOD): suelo cubierto con un plástico de polietileno y aplicación de ozono de manera subterránea. El aporte de O_3 se realizó mediante una manguera de polietileno subterránea, colocada 8 cm por debajo de la superficie del suelo, con gotero de 4 L integrado cada 30 cm.

Se seleccionó un plástico con estructura multicapa, transparente a la radiación solar e impermeable al ozono, para evitar posibles fugas del mismo. Su espesor era de 30 μm y fue suministrado por SOLPLAST S.A. En los tratamientos en los que se aplicó ozono, se envolvieron los contenedores con este plástico, y se desplazó el aire debajo del mismo, asegurando así que todo lo que había debajo del plástico fuera ozono. En este ensayo, al igual que se realizó en el anterior (escala de laboratorio), se instaló un equipo destructor del ozono residual. Los tiempos de muestreo fueron 0, 7, 14, 21, 28 y 50 días. Para cada tiempo, se utilizaron cinco contenedores (muestras) por cada tratamiento. El suelo de cada recipiente se dividió en dos partes de 1.5 kg cada una, una parte abarcó de 0 a 8 cm y la otra de 8 a 16 cm.

3.7.- ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (PARCELAS)

El ensayo de solarización y ozonización se realizó durante los meses de febrero y marzo de 2020 en un invernadero ubicado en Torre Pacheco, Murcia (sureste de España). En la Figura 3.8 se muestra un esquema del ensayo de degradación realizado aplicando las dos técnicas objeto de estudio.

Se distribuyeron 9600 kg del suelo denominado A en 15 parcelas de 7 m² cada una. El suelo fue previamente cribado y homogeneizado. Posteriormente se contaminó con formulaciones de los plaguicidas estudiados a una concentración aproximada de 1 mg kg⁻¹ de cada materia activa, y se volvió a mezclar y homogeneizar para introducirlo en las parcelas, donde finalmente, se le añadió agua hasta humedecerlo.

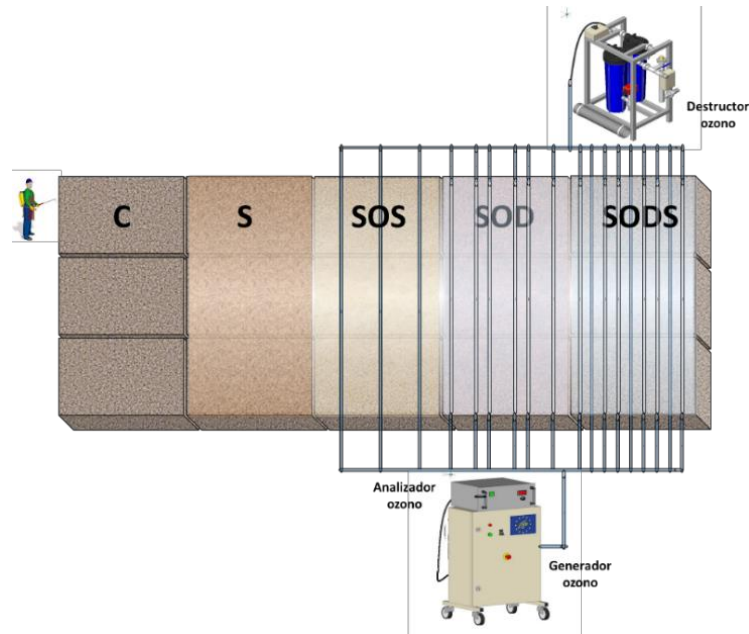


Figura 3.8: Esquema de los tratamientos de remediación de suelo llevados a cabo en parcelas de un invernadero experimental.

Las etapas de preparación del suelo, que se realizaron para llevar a cabo los distintos tratamientos de remediación, incluyeron la retirada, cribado y homogeneización del suelo (Figura 3.9), la contaminación del suelo con los formulados comerciales (Figura 3.10), y la reincorporación del suelo, una vez contaminado, en las parcelas de ensayo (Figura 3.11).



Figura 3.9: Retirada, cribado y homogeneización del suelo.



Figura 3.10: Contaminación del suelo con los formulados comerciales.



Figura 3.11: Introducción del suelo contaminado en las parcelas.

En este caso se utilizó un segundo generador de ozono Osmatua que tenía una eficacia máxima de $35 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, para poder generar de forma constante ozono a partir del aire seco. Se obtuvo un caudal de 15 L min^{-1} y una concentración de ozono influente (gramos de gas ozono por metro cúbico de aire a temperatura ambiente) de 40 g m^{-3} . Al igual que en el ensayo realizado a escala de contenedores dentro de un invernadero experimental, se utilizó un destructor, un analizador de ozono, y un plástico de polietileno de $30 \text{ }\mu\text{m}$ transparente a la radiación solar e impermeable al ozono. En este ensayo se realizaron cinco tratamientos distintos:

- Control (C): suelo sin film de polietileno y sin ozonización.
- Solarización: suelo con film de polietileno (solarizado) y sin ozonización.
- Solarización + ozonización superficial (SOS): suelo con film de polietileno (solarización) y con ozonización superficial. El ozono se aplicó en el espacio libre entre el film de polietileno y el suelo mediante 3 tuberías de superficie.

- Solarización + ozonización subterránea (SOD): suelo con film de polietileno (solarización) y con ozonización subterránea. Se aplicó el ozono 10 cm por debajo de la superficie del suelo mediante 6 tuberías subterráneas.
- Solarización + ozonización superficial + ozonización subterránea (SODS): suelo con film de polietileno (solarización) y con ozonización aplicada simultáneamente tanto de forma superficial como subterránea.

La ozonización del suelo se realizó mediante un sistema de riego por goteo compuesto por emisores de 4 L h^{-1} insertados en tuberías superficiales y subterráneas, separadas entre sí 30 cm. En las fotos de la Figura 3.12 se observa la distribución de las tuberías y la colocación del plástico durante los trabajos previos a la realización del ensayo. Se tomaron muestras de tres parcelas por cada tratamiento a los 25 y 50 días de haber comenzado el ensayo de remediación.



Figura 3.12: Preparación de las parcelas antes de realizar el ensayo.

Después de llevar a cabo la remediación del suelo durante los meses de febrero y marzo, las parcelas no se sometieron a ningún otro tratamiento hasta que se repitió el ensayo durante los meses de junio y julio de 2020, cuando se volvieron a realizar tres tratamientos de remediación: C (control), S (solarización) y SODS (solarización + ozonización superficial y subterránea de forma simultánea). Los tratamientos se aplicaron durante 25 días en las parcelas anteriormente sometidas a los tratamientos de remediación invernal C, S y SOS, es decir, en aquellas que sufrieron una degradación de plaguicidas en suelo más baja.

3.8.- ENSAYO EN INVERNADERO COMERCIAL

El ensayo se realizó en la finca “Cuesta Mula”, explotación dedicada de forma exclusiva al cultivo de tomate desde hace 30 años y que está situada en Águilas (Murcia). Además de los tratamientos de desinfección que en la finca se habían realizado anualmente durante los últimos 20 años, también se aplicaron los productos fitosanitarios que el agricultor consideró necesarios en cada campaña. El tratamiento de solarización y aplicación de ozono se realizó antes del cultivo y durante 40 días (entre el 8 de julio y el 16 de agosto de 2021). En la Figura 3.13 se muestra un esquema del ensayo de degradación realizado a escala de finca comercial.

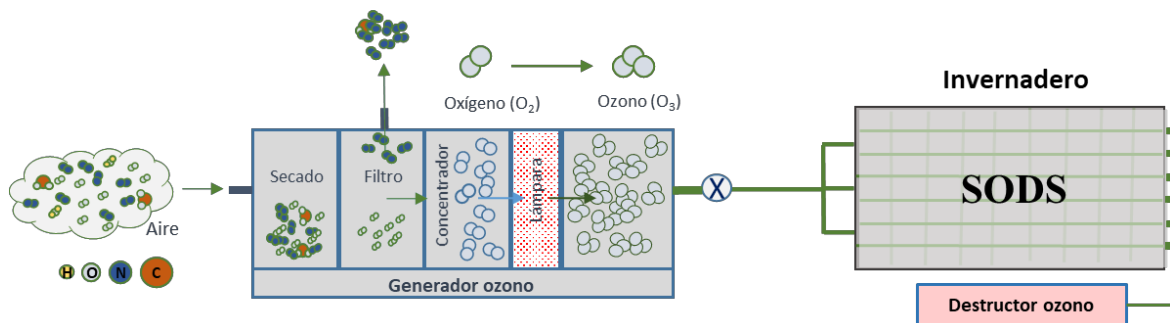


Figura 3.13: Esquema del tratamiento de remediación de suelo llevado a cabo a escala de invernadero comercial.

El ensayo se realizó en un invernadero bajo plástico de 1000 m². Antes de empezar con el tratamiento de remediación hubo que realizar diferentes trabajos de preparación del suelo, incluyendo la eliminación de malas hierbas y restos de la cosecha anterior, y la homogeneización del mismo. Las tuberías para la aplicación de gas ozono se distribuyeron a lo largo de todo el invernadero y se colocaron tanto en la superficie del suelo, como 10 cm por debajo de la superficie del mismo. Se colocaron de forma alterna, de forma que, entre una tubería superficial y otra subterránea siempre había una separación de 0.5 m y, entre 2 superficiales o 2 subterráneas, una separación de 1 m. Todas las tuberías fueron conectadas al generador de ozono. La aplicación de ozono al suelo se realizó de forma similar a como se hizo en ensayos anteriores, mediante un sistema de riego por goteo compuesto por emisores de 4 L h⁻¹ insertados en las tuberías. Después de realizar las tareas de preparación, se añadió agua al suelo para humedecerlo y se cubrió con un plástico de polietileno de 30 μm (SOLPLAST S.A.) transparente a la

radiación solar e impermeable al ozono, similar al usado en ensayos anteriores (Figura 3.14).

Para este ensayo se utilizó un tercer generador de ozono Osmagua más potente, trabajando a su máxima capacidad de producción ($60 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$), para poder generar de forma constante ozono a partir del aire seco. Se obtuvo un caudal de $25\text{-}28 \text{ L min}^{-1}$ y una concentración de ozono (gramos de gas ozono por metro cúbico de aire a temperatura ambiente) de $33\text{-}35 \text{ g m}^{-3}$. Al igual que en ensayos previos, también se instalaron un destructor y un analizador de ozono.



Figura 3.14: Preparación del suelo del invernadero comercial antes de realizar el ensayo.

En esta ocasión sólo se realizó un tratamiento de remediación en el que se combinó solarización y aplicación simultánea de ozono de forma superficial y subterránea (SODS). Los muestreos de suelo se realizaron antes y después del tratamiento.

3.9.- MODELO CINÉTICO

Para explicar la degradación o desaparición de los plaguicidas presentes en el suelo han sido propuestos varios modelos. La mayoría se basan en una única variable dependiente, la concentración del plaguicida (Boesten et al., 2006). En este trabajo hemos trabajado con dos modelos:

- **Modelo monofásico o cinética de primer orden:** este modelo es válido cuando los tiempos de reacción son cortos. Si la reacción se alarga en el tiempo, a pesar de obtener valores aceptables del coeficiente de correlación (R^2), los resultados nos pueden llevar a concentraciones negativas y valores mínimos inexistentes. Siguiendo este modelo, se puede calcular la concentración del residuo de plaguicida en suelo a un tiempo determinado (R_t) mediante la siguiente ecuación:

$$R_t = R_0 e^{-kt}$$

donde R_0 es la concentración inicial de plaguicida, k es la constante de velocidad de la reacción y t el tiempo transcurrido desde que se ha realizado la aplicación del plaguicida. El tiempo de vida media ($t_{1/2}$), es decir, el tiempo necesario para que la concentración del plaguicida se reduzca a la mitad, se obtiene a partir de la constante de velocidad mediante la siguiente expresión:

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

- **Modelo bifásico o cinética de segundo orden:** se utiliza este modelo cuando los resultados no se ajustan a una estimación lineal, que suele ocurrir cuando se produce una degradación inicial rápida a la que le sigue una fase en la que el compuesto desaparece más lentamente. En este caso, la concentración del residuo de plaguicida en suelo a un tiempo determinado (R_t) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_t = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$$

donde la suma de las dos constantes a y b es aproximadamente igual a R_0 , y k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de cada fase. En este modelo, el tiempo necesario para conseguir la disipación del 50% de plaguicida se conoce como DT_{50} .

3.10.- DETERMINACIONES ANALÍTICAS

3.10.1.- MUESTREO REALIZADO

En función del ensayo realizado, ya sea a escala de laboratorio, invernadero experimental (contenedores o parcelas) o invernadero comercial, el muestreo realizado fue distinto, aunque el tratamiento de las muestras antes de someterlas a la correspondiente extracción fue siempre el mismo, éstas se tomaron antes y después de la aplicación de los tratamientos. Las muestras de suelo se secaron al aire, se tamizaron (tamiz con tamaño de poro de 2 mm) y se homogeneizaron. Las muestras obtenidas se mantuvieron en oscuridad, a una temperatura de $5 \pm 1^\circ\text{C}$, hasta su posterior análisis. La cantidad y la profundidad a la que se recogieron las muestras dependió del tipo de ensayo:

- **Ensayos en laboratorio:** se muestreó la totalidad del suelo de cada recipiente de vidrio, 30 g en el caso de la ozonización a 1.5 cm y 100 g cuando ésta se realizó a 5 cm. Para los ensayos de degradación a distintas temperaturas, se muestreó el contenido total de suelo de cada recipiente, es decir, 10 g.
- **Ensayos en invernadero experimental (contenedores):** se tomaron los 3 kg de suelo de cada recipiente cilíndrico utilizado y se dividió en 2 partes de 1.5 kg cada una. Una parte contenía el suelo entre los 0 y 8 cm del recipiente y la otra entre los 8 y los 16 cm del mismo.
- **Ensayos en invernadero experimental (parcelas):** el suelo se repartió en parcelas de 7 m² cada una. Para asegurar que el muestreo fuese representativo se tomaron 20 catas (aproximadamente 200 g cada una) de cada parcela a 20 cm de profundidad desde la superficie.
- **Ensayo en invernadero comercial:** el invernadero de 1000 m² se dividió en nueve sectores. Para asegurar que el muestreo fuese representativo se tomaron 40 catas de cada sector (aproximadamente 200 g cada una) a unos 20 cm de profundidad desde la superficie.

3.10.2.- EXTRACCIÓN

La extracción de residuos de plaguicidas en suelos se realizó mediante el método descrito por Fenoll et al. (2009). Para ello se pesaron 10 ± 0.1 g de suelo en un

recipiente de 50 mL y se adicionaron 10 mL de acetonitrilo, 10 mL de agua y 2 ± 0.1 g de cloruro sódico. Las muestras se homogeneizaron durante 5 minutos en un agitador rotatorio (Heidolph, Schwabach, Alemania), y posteriormente se centrifugaron en una centrífuga modelo 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 4000 rpm durante 15 minutos y a una temperatura de 4 °C. Una alícuota de la fase orgánica se separó y se pasó a través de un filtro de 0.45 μm . Después se encapsuló en un vial para su posterior análisis cromatográfico (Figura 3.15).

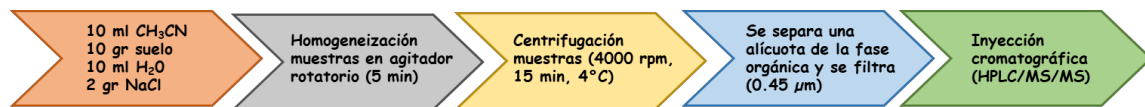


Figura 3.15: Esquema del método de extracción de plaguicidas en suelo.

3.10.3.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Durante los últimos años, la técnica más utilizada para analizar plaguicidas en distintas matrices ha sido la cromatografía de gases (GC, del inglés *Gas Chromatography*) acoplada a espectrometría de masas (MS, del inglés *Mass Spectrometry*). Sin embargo, para analizar compuestos no volátiles, térmicamente inestables, o de una polaridad elevada, es necesario utilizar otras alternativas como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, del inglés *High-Performance Liquid Chromatography*) acoplada a un espectrómetro de masas triple cuadrupolo (MS/MS) (Fenoll et al., 2011a, 2012).

Para valorar la idoneidad del método aplicado es necesario realizar un protocolo de validación experimental del mismo. La validación de plaguicidas en una matriz como el suelo, consiste en el análisis de muestras fortificadas en una matriz “blanco” (muestra en la que la respuesta del compuesto a analizar es menor o igual al 30% de la respuesta correspondiente al límite de cuantificación). Esta fortificación se realiza a distintas concentraciones que comprenden todo el rango en el que se trabaja, y con varias repeticiones para cada una de ellas. Se realizó una recta de calibrado para cada plaguicida estudiado, evaluando así su linealidad. Con los datos que se obtuvieron de los ensayos experimentales se calcularon los diferentes parámetros de validación.

- **Límite de detección (LD):** se define como la menor cantidad o concentración de analito que puede analizarse.
- **Límite de cuantificación (LQ):** se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se puede cuantificar dentro de los límites de precisión y exactitud. Su valor suele ser entre tres y diez veces el límite de detección (LD).
- **Selectividad:** representa la fiabilidad de un método para determinar el compuesto a analizar dentro de una matriz donde hay otros componentes que pueden interferir. Se considera que un método es selectivo para un compuesto determinado si la respuesta del compuesto a analizar en la matriz del blanco es inferior o igual al 30% de la respuesta del mismo al LQ.
- **Linealidad:** se define como la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad del analito en un rango definido. Se tiene que cumplir una función lineal ($y=ax+b$), donde y es la respuesta del analito y x la concentración de éste. Un ajuste de regresión por mínimos cuadrados permite conocer la pendiente de la recta (a), la ordenada en el origen (b), y el coeficiente de correlación (R). Se considera que una recta es lineal si el coeficiente de correlación es mayor o igual que 0.99.
- **Precisión:** hace referencia a la concordancia o similitud de los resultados que se obtienen al realizar repetidas veces el análisis de la misma muestra con el mismo método. Normalmente se define en términos de la desviación estándar o el coeficiente de variación. Las dos medidas más comunes de la precisión son la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad representa la variación que cabe esperar cuando un único analista aplica varias veces un método en un mismo equipo durante un corto espacio de tiempo. La reproducibilidad indica la variabilidad que se obtiene al analizar una misma muestra por distintos técnicos, en un mismo o en diferentes laboratorios y en distintos periodos de tiempo.
- **Exactitud:** indica la capacidad del método analítico para obtener resultados lo más próximos posibles al valor aceptado o valor teórico. Este parámetro se

obtiene a través del cálculo de los valores de recuperación de cada compuesto. Para poder calcular las recuperaciones es necesario obtener los valores de concentración de las muestras fortificadas (C_i), para ello se aplica la ecuación de la recta de calibración. Se hace la media de todos los valores y se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{Rec (\%)} = (\Sigma C_i / \Sigma C_{t_i}) \times 100$$

donde ΣC_i es la media de las concentraciones que se obtiene cuando se aplica la metodología analítica y ΣC_{t_i} es la media de los niveles de concentración teóricos de las distintas adiciones llevadas a cabo.

La identificación, confirmación y cuantificación de los plaguicidas objeto de estudio, se realizó mediante HPLC/MS/MS. Para ello, disoluciones estándares de una muestra blanco de suelo a distintos niveles de concentración de los analitos fueron inyectadas para conocer los límites de cuantificación (LQs) y detección (LDs). Dichos valores fueron calculados a partir de la relación señal/ruido 3 y 10, respectivamente. Se contaminaron muestras de suelo con distintas concentraciones de los plaguicidas estudiados (entre 0.5 y 200 $\mu\text{g L}^{-1}$) para preparar rectas de calibrado matriciales. Además, se llevaron a cabo estudios de reproducibilidad y recuperación a dos concentraciones, 25 y 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Un HPLC Agilent 1200 equipado con desgasificador, automuestreador para 100 viales y bomba binaria (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) se utilizó para llevar a cabo los análisis. Un detector de masas G6410A (Agilent) tipo triple cuadrupolo que operaba en modo de ionización positivo fue acoplado al cromatógrafo líquido. Las condiciones cromatográficas que se emplearon aparecen resumidas en la Tabla 3.7.

Una concentración de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada uno de los distintos compuestos a analizar se inyectó para poder conocer las transiciones óptimas de cada plaguicida. Se optimizaron las condiciones MRM (del inglés *Multiple Reaction Monitoring*) aplicando distintas energías de colisión (EC) y voltajes de fragmentación (VF). Para todos los plaguicidas estudiados, la identificación de los residuos tuvo lugar utilizando el tiempo de retención y dos transiciones. La transición con mayor sensibilidad (MRM₁) se utilizó para cuantificar y la otra (MRM₂), para el análisis de confirmación.

Tabla 3.7: Condiciones cromatográficas de análisis.

Volumen de inyección	5 μ L
Columna	Zorbax Eclipse XDB-C8 (150 mm x 4.6 mm, 5 μ m)
Temperatura columna	25 °C
Modo de trabajo	Gradiente
Flujo fase móvil	0.6 ml min ⁻¹
Composición fase móvil	A: CH ₃ CN; B: 0.1 % HCOOH en H ₂ O
Programa de elución	0-5 min: 10 % A; 35 min: 100 % A
Voltaje capilar	4000 V
Presión del nebulizador	40 psi
Flujo de gas de secado	9 L min ⁻¹
Temperatura de gas de secado	350°C
Rango de masas	50-1000 m/z

3. 11.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El ajuste a los modelos cinéticos propuestos de los datos obtenidos de forma experimental, y el cálculo de los parámetros estadísticos se realizó usando el programa SigmaPlot 15.0 (Systat, Software Inc., San José, CA, USA). Para poder evaluar las diferencias entre los distintos tratamientos aplicados se sometieron los datos a un análisis de varianza (ANOVA), utilizando el software estadístico IBM-SPSS Statistics 19 (Armonk, NY, USA). Para comprobar si existían diferencias significativas entre medias, se utilizó el test post-hoc de Tukey.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE LOS PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

Un nuevo método analítico rápido, simple y sensible ha sido desarrollado para la determinación de los 15 plaguicidas estudiados y sus PTs en suelos mediante HPLC/MS/MS. Las condiciones cromatográficas seleccionadas permitieron la separación e identificación de los plaguicidas objeto de estudio. En la Figura 4.1 se muestra el cromatograma total de iones (TIC, del inglés *Total Ion Chromatogram*) obtenido a partir de una muestra de suelo contaminada a una concentración de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para la identificación, se compararon los tiempos de retención (t_r) de los compuestos presentes en la muestra con los de cada estándar analítico, ambos analizados en las mismas condiciones experimentales y con una tolerancia de ± 0.2 min en el tiempo de retención. Las abundancias o intensidades relativas de las transiciones, y las tolerancias que se aplicaron a los tiempos de retención para calcular el intervalo en el que deberían encontrarse los plaguicidas en la muestra, fueron establecidas según el documento

SANCO/12571/2013. La confirmación se llevó a cabo seleccionando dos transiciones del espectro de masas (MRM, del inglés *Multiple Reaction Monitoring*) del plaguicida. En la Tabla 4.1 se muestran los tiempos de retención (t_r), las transiciones optimizadas, así como los valores de voltaje de fragmentación (VF) y energía de colisión (EC) para los plaguicidas estudiados y los distintos metabolitos que se han encontrado. La transición con mayor sensibilidad (MRM₁) se utilizó para cuantificar, mientras que la otra (MRM₂), se utilizó para el análisis de confirmación. Los cromatogramas de los iones extraídos para las dos transiciones seleccionadas para cada uno de los compuestos aparecen en la Figura 4.2.

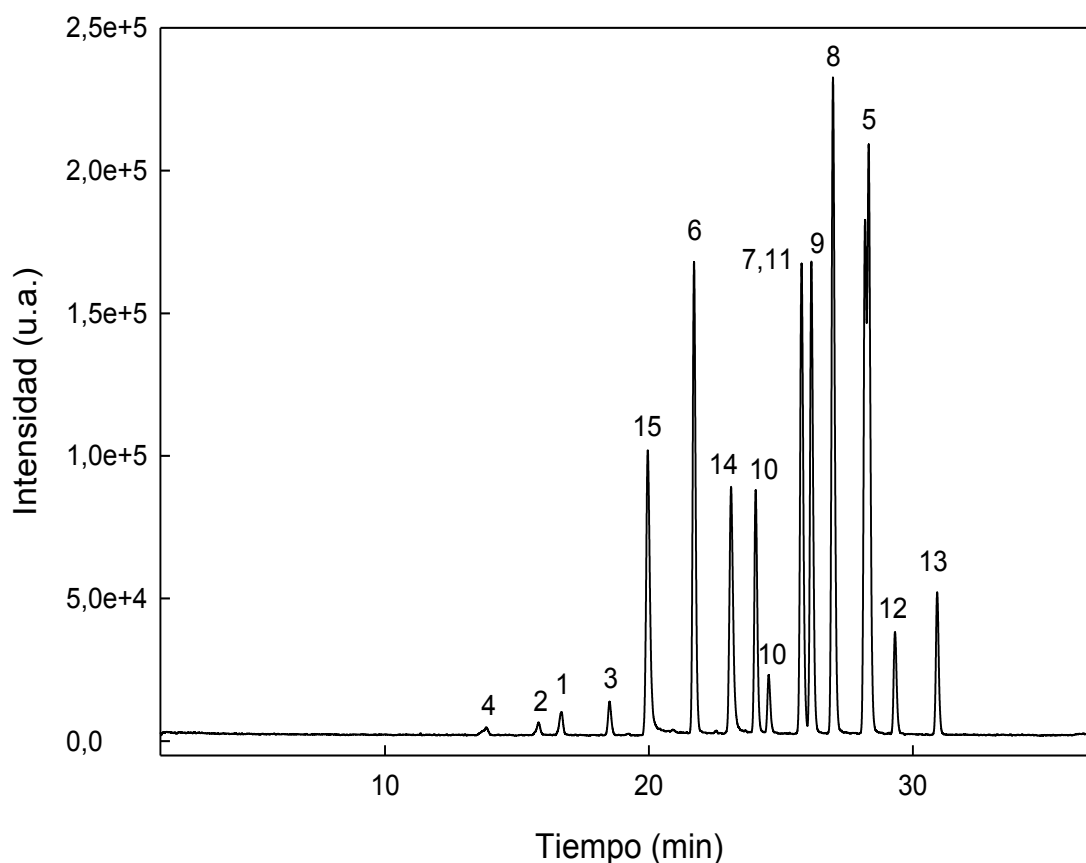


Figura 4.1: Cromatograma total de iones (TIC) obtenido a partir de una muestra de suelo contaminada a una concentración de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada plaguicida.

Tabla 4.1: Condiciones analíticas de los plaguicidas estudiados y los PTs o metabolitos encontrados.

Analito	t_r (min)	MRM₁; MRM₂ (m/z)	VF₁; VF₂ (V)	EC₁; EC₂ (V)
Acetamiprid	16.7	223→126; 223→90	120; 120	30; 30
Acetamiprid-desmetil (AC-1)	15.1	209→126; 209→90	120; 120	10; 30
Acetamiprid acetato (AC-2)	14.3	199→126; 199→156	120; 120	30; 30
Imidacloprid	15.8	256→175; 256→209	110; 110	10; 10
Ácido 6-cloronicotínico (IM-1)	14.5	158→122; 158→78	120; 120	20; 20
Hidroxi imidacloprid (IM-2)	13.8	272→226; 272→191	120; 120	10; 10
Urea Imidacloprid (IM-3)	15.6	212→128; 212→78	120; 120	20; 40
Imidacloprid olefina (IM-4)	13.3	254→205; 254→171	120; 120	10; 10
Tiacloprid	18.5	253→126; 253→186	110; 110	20; 10
Tiacloprid-amida (TI-1)	14.5	271→126; 271→228	100; 100	30; 10
Tiametoxam	13.8	292→211; 292→181	90; 90	5; 20
Clotianidina (TH-1)	15.0	250→169; 250→132	90; 90	5; 10

Urea tiametoxam (TH-2)	15.4	248→132; 248→99	140; 140	30; 10
Difenoconazol	28.3	406→251; 406→337	130; 130	20; 15
Difenoconazol-hidroxilado (DF-1)	24.7	350→70; 350→281	120; 120	20; 10
Flutriafol	21.7	302→70; 302→123	110; 110	10; 20
Miclobutanil	25.7	289→70; 289→125	130; 130	15; 40
Penconazol	26.9	284→70; 284→159	110; 110	10; 30
Tebuconazol	26.1	308→70; 308→125	110; 110	20; 25
Triadimenol	24.0 + 24.5	296→70; 296→99	70; 70	5; 10
1H-1,2,4-Triazol (TZ-1)	2.5	70→70; 70→43	50; 43	0; 20
Azoxistrobin	25.7	404→372; 404→344	110; 110	10; 20
[Ácido (E)-2-(2-[6-cianofenoxi]-pirimidin-4-iloxilo)- fenil-3-metoxiacrílico] (AZ-1)	22.6	390→372; 390→344	100; 100	10; 20
Piraclostrobin	29.2	388→163; 388→194	90; 90	25; 10
Metil-N-[[[1-(4-clorofenil)-pirazol-3-il]oxi]- <i>o</i> -tolil]- carbamato) (PR-1)	29.0	358→132; 358→164	90; 90	29; 7

Trifloxistrobin	30.7	409→186; 409→206	90; 90	15; 10
Trifloxistrobin ácido (TR-1)	27.7	395→186; 395→145	100; 100	16; 52
Ciprodinil	23.1	226→93; 226→77	130; 130	45; 45
4-ciclopropil-6-metil-pirimidina-2-amina (CY-1)	2.9	150→67; 150→118	100; 100	40; 24
Pirimetanil	20.0	200→107; 200→82	130; 130	20; 30
4,6-dimetil-2-pirimidinamina (PY-1)	2.6	124→67; 124→107	120; 120	30; 20
Pirimetanil-4-hidroxi (PY-2)	10.8	216→107; 216→82	140; 140	30; 30
Primetanil-5-hidroxi (PY-3)	17.5	216→77; 216→123	140; 140	50; 20

tr: tiempo de retención; **MRM:** Transición; **VF:** Voltaje de Fragmentación; **EC:** Energía de Colisión.

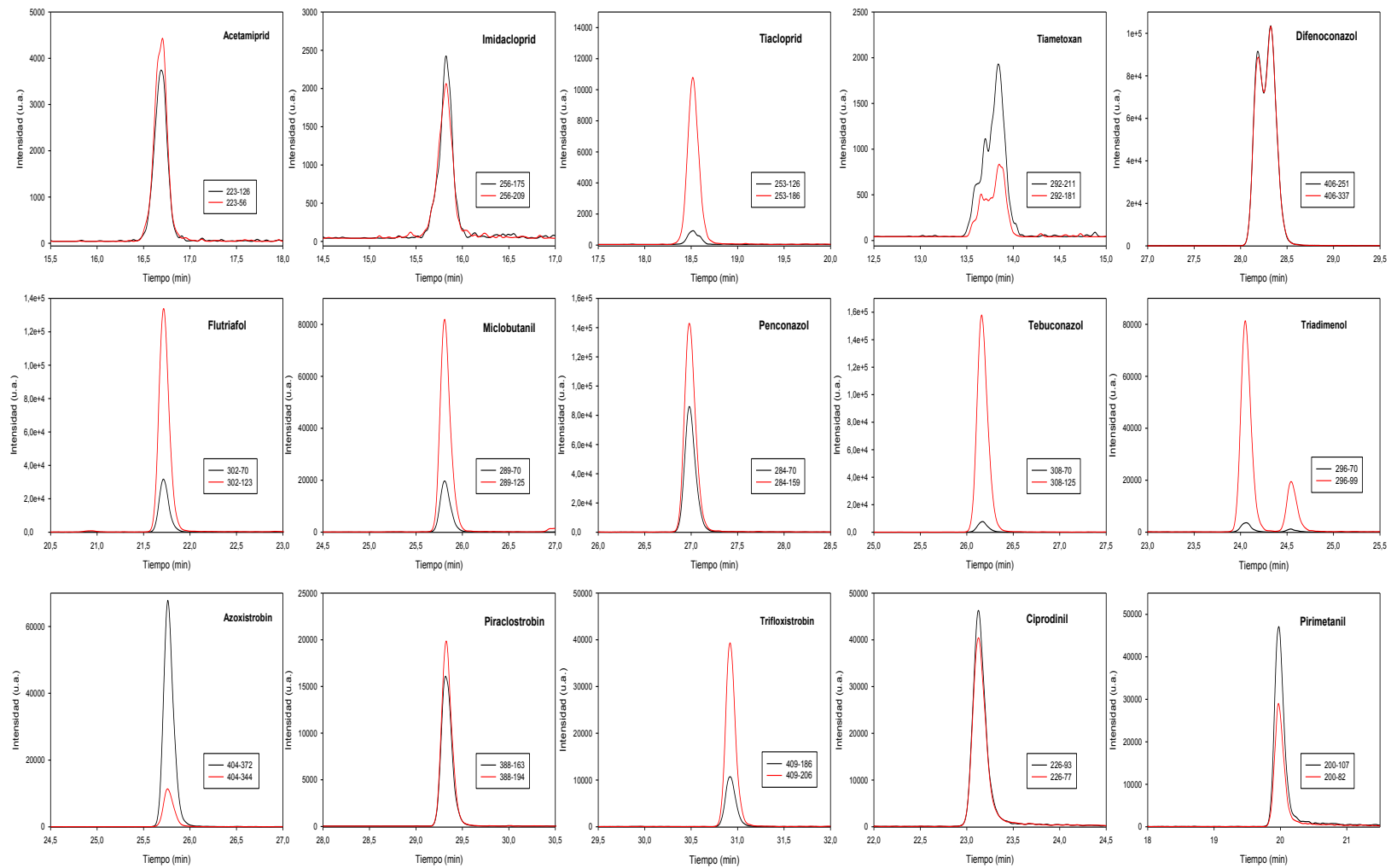


Figura 4.2: Cromatogramas de los iones extraídos para las dos transiciones seleccionadas en cada plaguicida.

Se realizó un estudio de linealidad del método analítico para los plaguicidas objeto de estudio. Los resultados del coeficiente de correlación lineal, obtenidos tras la inyección de disoluciones estándar a diferentes concentraciones, fueron superiores a 0.99 para todos los plaguicidas estudiados. Los LQs variaron entre $0.02 \mu\text{g kg}^{-1}$ para difenoconazol, penconazol y tebuconazol y $0.63 \mu\text{g kg}^{-1}$ para imidacloprid. Los valores de LQs de la familia de los insecticidas neonicotinoides (acetamiprid, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam) fueron superiores al del resto de plaguicidas estudiados debido a la menor respuesta de las transiciones seleccionadas (Figura 4.3).

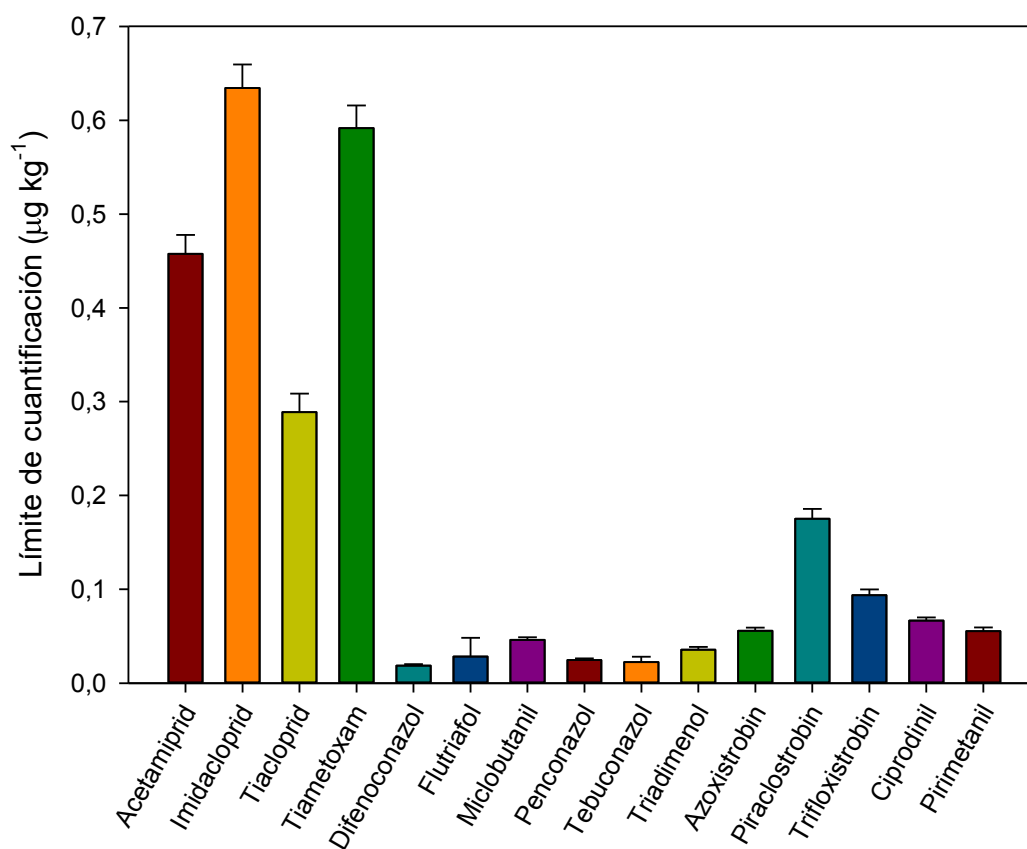


Figura 4.3: Límites de cuantificación en suelo ($\mu\text{g kg}^{-1}$). Los valores son medias \pm DE (n=3).

El estudio de reproducibilidad se realizó a dos concentraciones distintas, 25 y $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, inyectadas diez veces para evaluar la desviación estándar relativa (RSD, del inglés *Relative Estándar Deviation*) de la intensidad de señal, en el mismo día o entre días. Las RSDs en ambos casos fueron inferiores al 6 y 12%, respectivamente.

El estudio de recuperación se realizó a dos concentraciones distintas, Se considera un método analítico como aceptable si la recuperación media obtenida varía entre el 70 y

el 120% (Pihlström et al., 2017). Para todos los plaguicidas estudiados, se obtuvieron valores de recuperación dentro del rango considerado aceptable. En el grupo de los insecticidas neonicotinoides, las recuperaciones obtenidas oscilaron entre el 93 y el 119% (Figura 4.4).

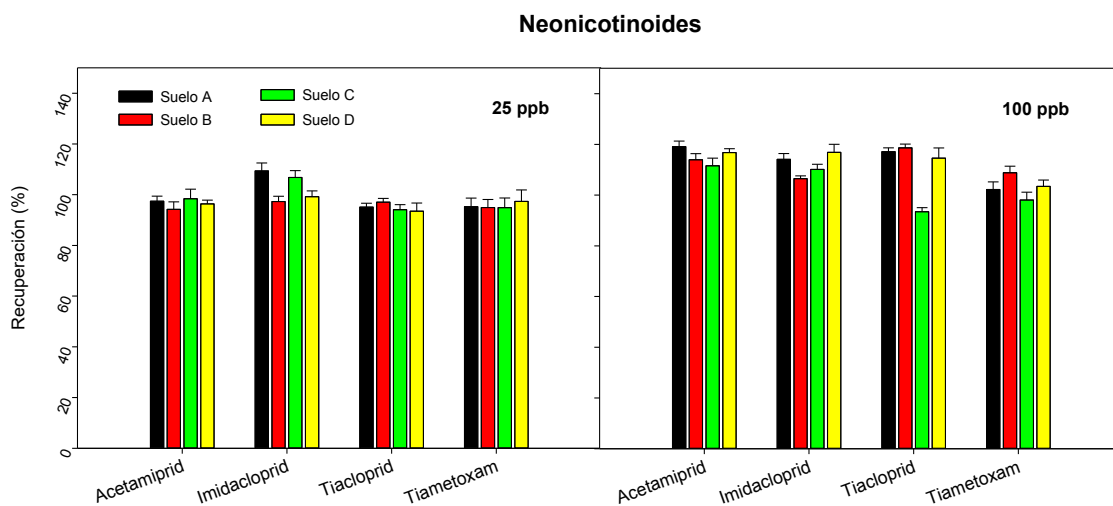


Figura 4.4: Recuperaciones obtenidas para los insecticidas neonicotinoides (n=3). Los valores son medias \pm DE (n=3).

Para el grupo de los fungicidas triazoles se obtuvieron valores de recuperación comprendidos entre el 89 y el 117% (Figura 4.5).

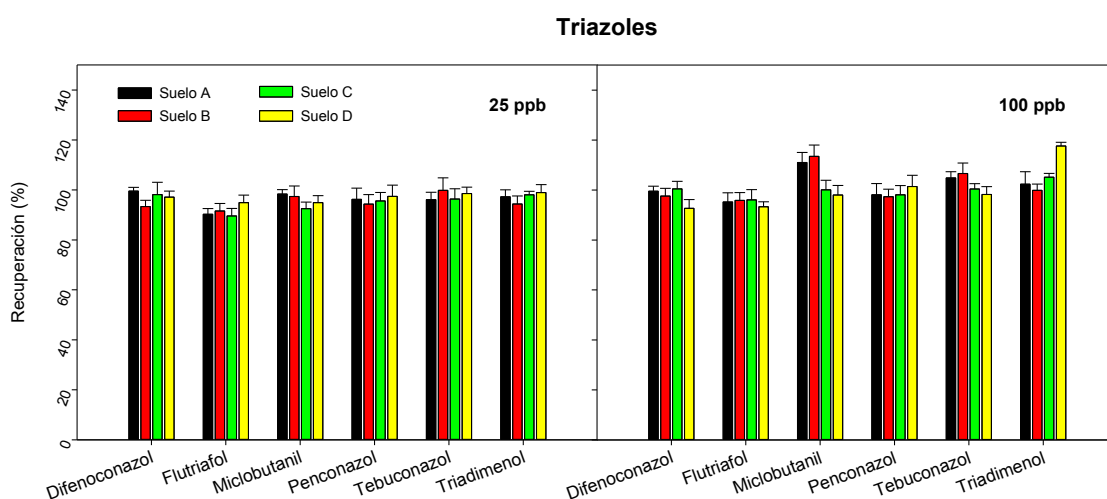


Figura 4.5: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas triazoles. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Los valores de recuperación obtenidos para el grupo de los fungicidas estrobilurinas oscilaron entre el 85 y el 115% (Figura 4.6).

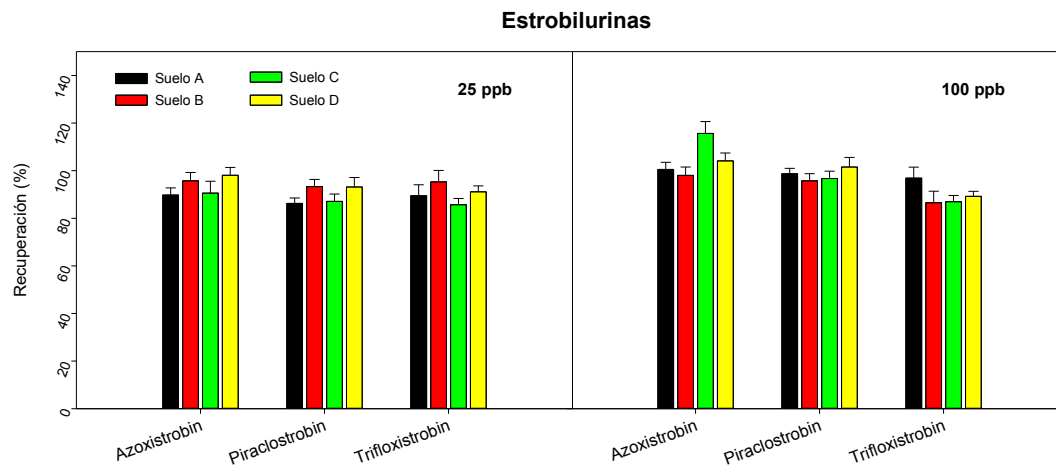


Figura 4.6: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas estrobilurinas. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Finalmente, para el grupo de los fungicidas anilino pirimidinas, los valores de recuperación oscilaron entre el 87 y el 120% (Figura 4.7).

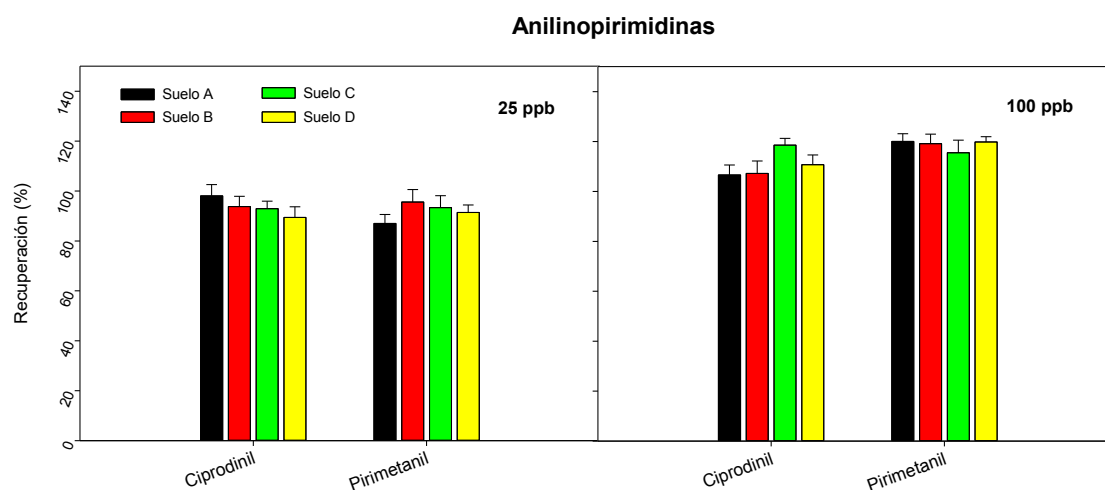


Figura 4.7: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas anilino pirimidinas. Los valores son medias \pm DE (n=3).

4.2.- ENSAYOS EN CONDICIONES DE LABORATORIO

4.2.1.- DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La velocidad de degradación de los plaguicidas en el suelo depende de numerosos factores como las características físico-químicas del suelo (textura, pH, contenido en carbono orgánico, etc.) y del plaguicida (solubilidad, constante de adsorción, etc.), la actividad y distribución de los microorganismos en el suelo, y las condiciones medioambientales (temperatura y humedad) (Kah et al., 2007). Para estudiar el efecto de la temperatura en la degradación de los plaguicidas se realizó un experimento a escala de laboratorio a dos temperaturas distintas, 20 y 40 °C, con los suelos A, B, C y D.

Para los cuatro compuestos del grupo de los insecticidas neonicotinoides, al hacer el estudio de degradación a 20 °C (Figura 4.8), se produjo una mayor velocidad de degradación en el suelo D, siendo acetamiprid el insecticida que más rápido se degradó.

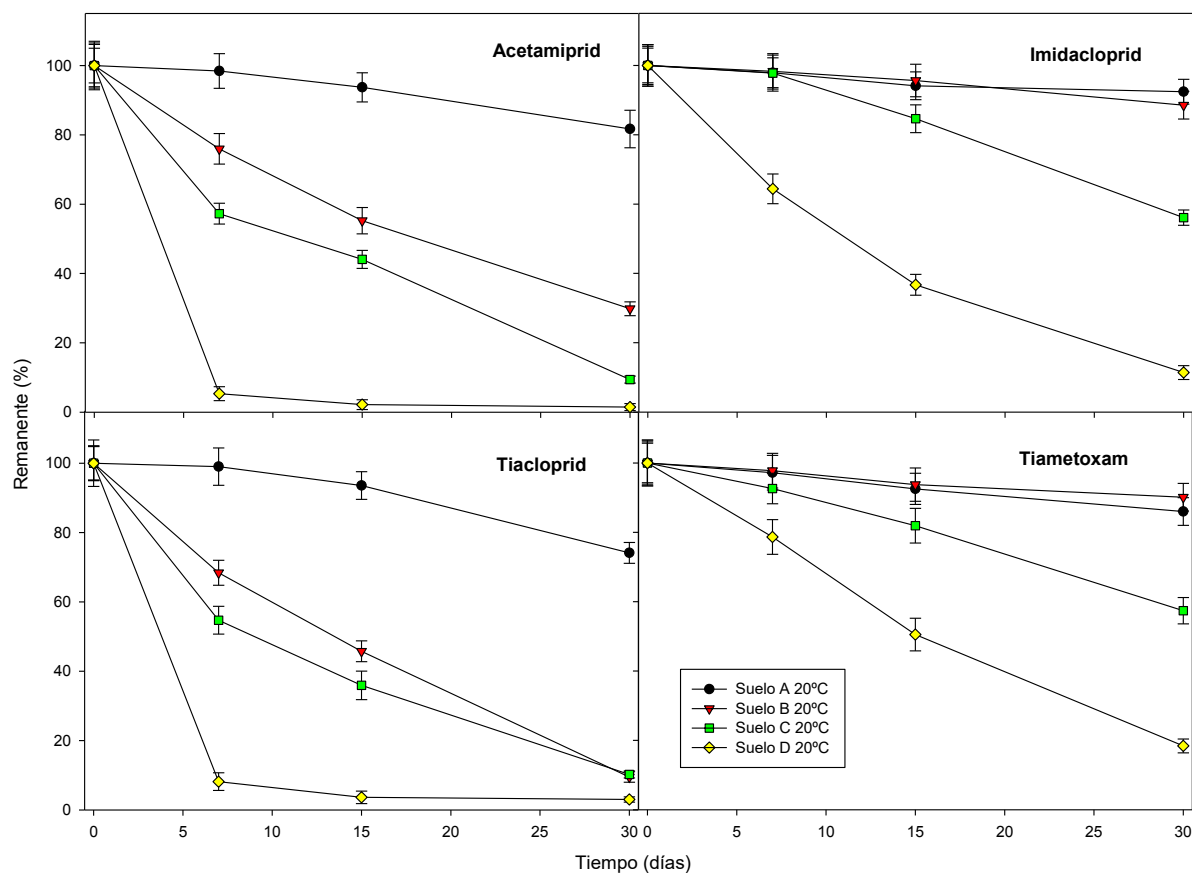


Figura 4.8: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides a 20 °C en cuatro tipos de suelo. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Los compuestos pertenecientes a la familia de los fungicidas triazoles fueron los que menos degradación presentaron entre los plaguicidas estudiados (Figura 4.9). Los resultados obtenidos en los 4 tipos de suelos fueron bastante parecidos. La mayor degradación de este grupo la presentó flutriafol en el suelo D.

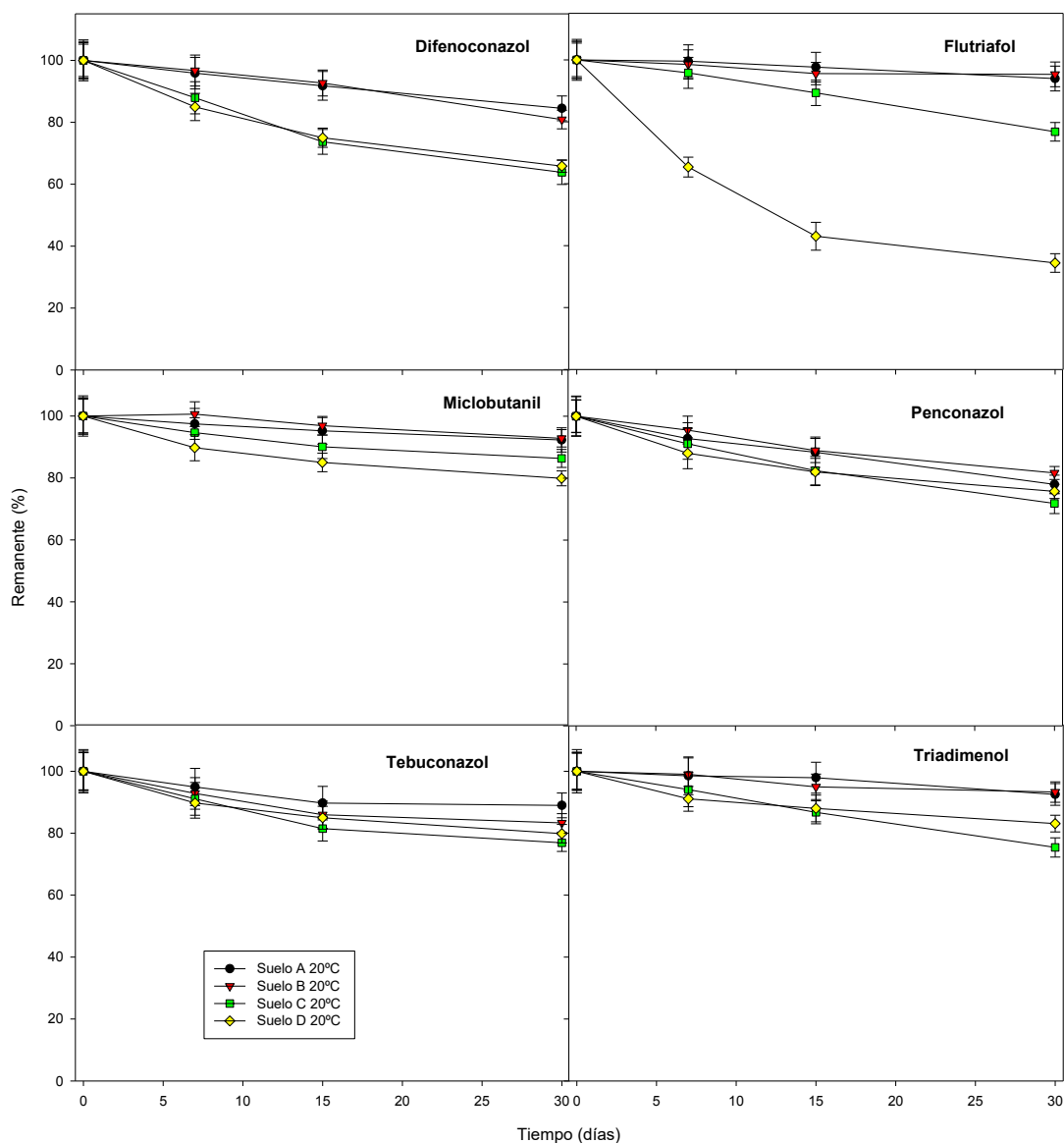


Figura 4.9: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Para los tres compuestos pertenecientes al grupo de los fungicidas estrobilurinas se produjo una mayor degradación en los suelos C y D (Figura 4.10). Para azoxistrobin y piraclostrobin los suelos A y B presentaron un resultado de degradación similar.

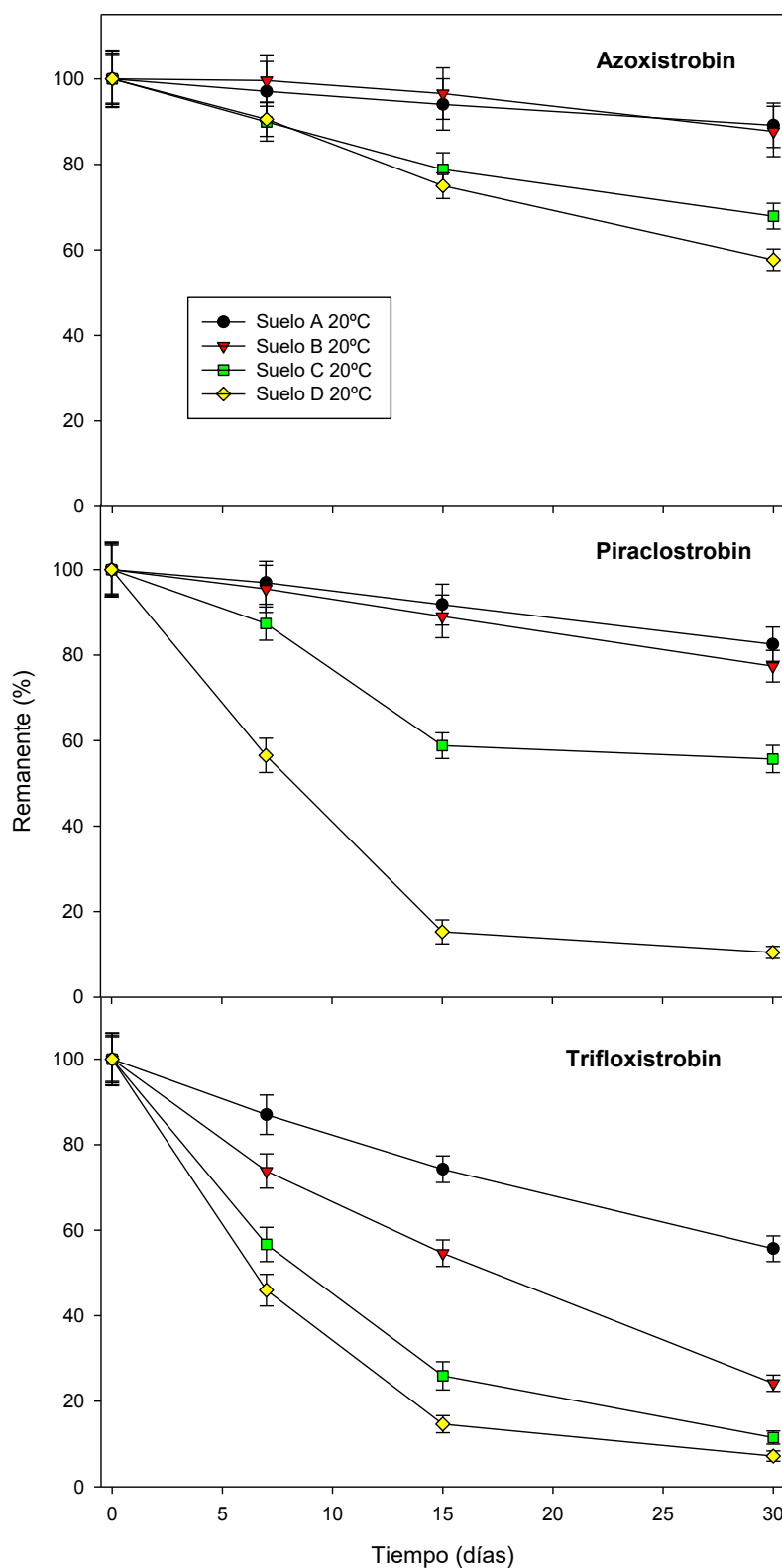


Figura 4.10: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Para los dos compuestos pertenecientes a la familia de las anilino pirimidinas (Figura 4.11), en los suelos A, B y C el plaguicida que se degradó más rápidamente fue ciprodinil. Sin embargo, en el suelo D, lo hizo más rápidamente pirimetanil.

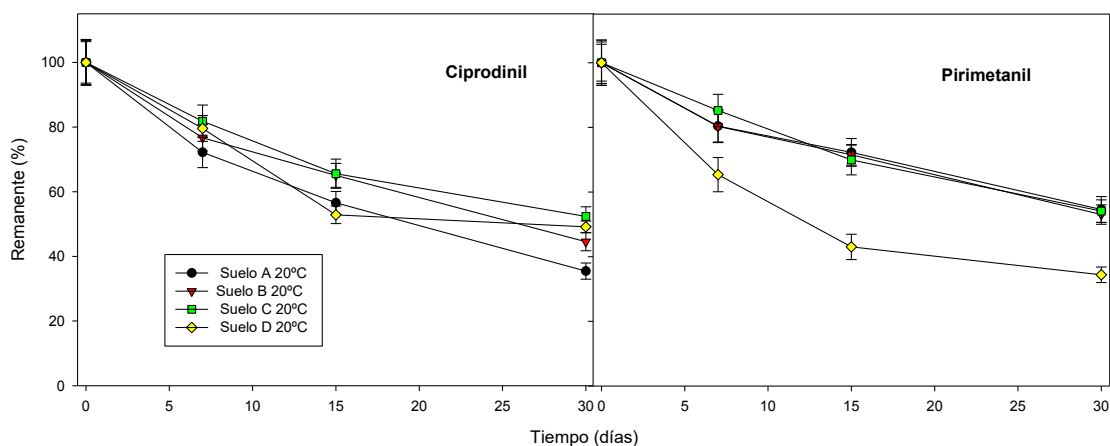


Figura 4.11: Curvas de Degradación de los fungicidas anilino pirimidinas a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

En la Tabla 4.2 aparecen los parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 20 °C.

Según Gravilescu (2005), la persistencia de los plaguicidas, expresada en tiempo de vida media ($t_{1/2}$), clasifica a los compuestos con $t_{1/2} > 100$ días como persistentes, con $t_{1/2} = 30-100$ días como moderadamente persistentes y con $t_{1/2} < 30$ días como no persistentes. De los resultados obtenidos en el ensayo realizado a 20 °C podemos destacar que los fungicidas triazoles presentaron una alta persistencia en todos los suelos, los insecticidas neonicotinoides y los fungicidas estrobilurinas presentaron mayor persistencia en los suelos A y B, mientras que, los fungicidas anilino pirimidinas presentaron una baja persistencia en todos los suelos.

Tabla 4.2: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 20 °C.

Plaguicidas	Suelo A			Suelo B			Suelo C			Suelo D		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.955	0.0069	100.5	0.999	0.0402	17.2	0.973	0.0718	9.7	0.999	0.4145	1.7
Imidacloprid	0.922	0.0027	256.7	0.977	0.0041	169.1	0.935	0.0192	36.1	0.998	0.0675	10.3
Tiacloprid	0.909	0.0101	68.6	0.971	0.0705	9.8	0.993	0.0737	9.4	0.997	99.98	2.0
Tiametoxam	0.997	0.0051	135.9	0.979	0.0036	192.5	0.975	0.0183	37.9	0.982	103.26	14.1
Difenoconazol	0.999	0.0056	123.8	0.976	0.0071	97.6	0.964	0.0154	45.0	0.946	0.0143	48.5
Flutriafol	0.968	0.0022	315.1	0.813	0.0017	407.7	0.991	0.0089	77.9	0.873	0.0096	72.2
Miclobutanil	0.982	0.0026	266.6	0.917	0.0027	256.7	0.941	0.0048	144.4	0.899	0.0073	95.0
Penconazol	0.994	0.0081	85.6	0.992	0.0069	100.5	0.991	0.0110	63.0	0.912	0.0092	75.3
Tebuconazol	0.807	0.0039	177.7	0.875	0.0061	113.6	0.913	0.0089	77.9	0.909	0.0071	97.6
Triadimenol	0.939	0.0025	277.3	0.913	0.0025	277.3	0.999	0.0095	72.9	0.895	0.0059	117.5
Azoxistrobin	0.998	0.0038	182.4	0.928	0.0045	154.0	0.985	0.0131	52.9	0.994	0.0187	37.1
Piraclostrobin	0.993	0.0065	106.64	0.996	0.0086	80.6	0.842	0.0222	31.2	0.977	0.0980	7.1
Trifloxistrobin	0.999	0.0195	35.6	0.994	0.0458	15.1	0.987	0.0799	8.7	0.995	0.1156	6.0
Ciprodinil	0.989	0.0347	20.0	0.987	0.0266	26.1	0.972	0.0221	31.4	0.896	0.0284	24.4
Pirimetanil	0.978	0.0196	35.4	0.982	0.0206	33.6	0.992	0.0208	33.3	0.937	0.0443	15.6

R²: Coeficiente de regresión; K: Constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: Tiempo de vida media (días).

En las Figuras 4.12-4.15 se muestran los resultados obtenidos para cada familia de plaguicidas al realizar el estudio de degradación a una temperatura de 40 °C.

Para los cuatro compuestos pertenecientes al grupo de los insecticidas neonicotinoides, al hacer el estudio de degradación a 40 °C, los datos experimentales mostraron una mayor velocidad de degradación en el suelo D (Figura 4.12). Además, acetamiprid y tiacloprid fueron los que más fácilmente se degradaron.

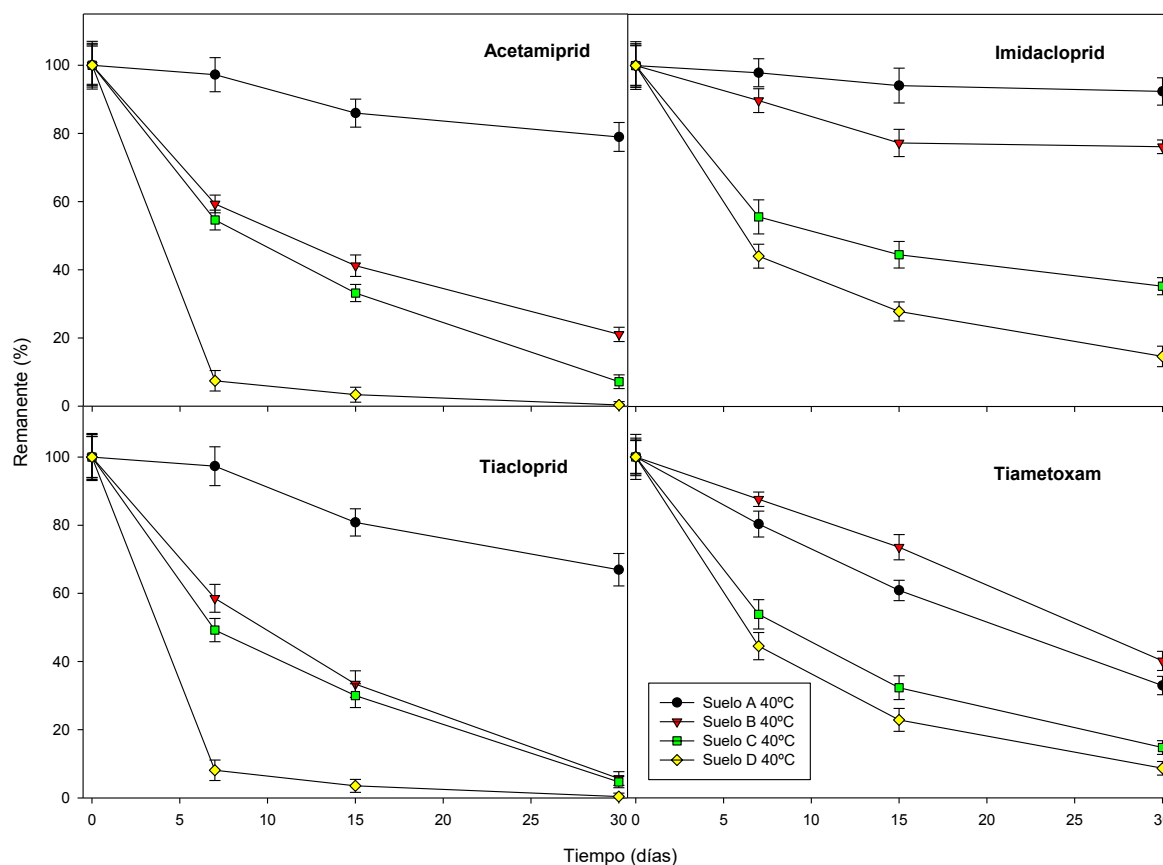


Figura 4.12: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Al igual que en el ensayo de degradación realizado a 20 °C, el grupo de los fungicidas triazoles fueron los que menos degradación experimentaron entre todos los plaguicidas estudiados (Figura 4.13).

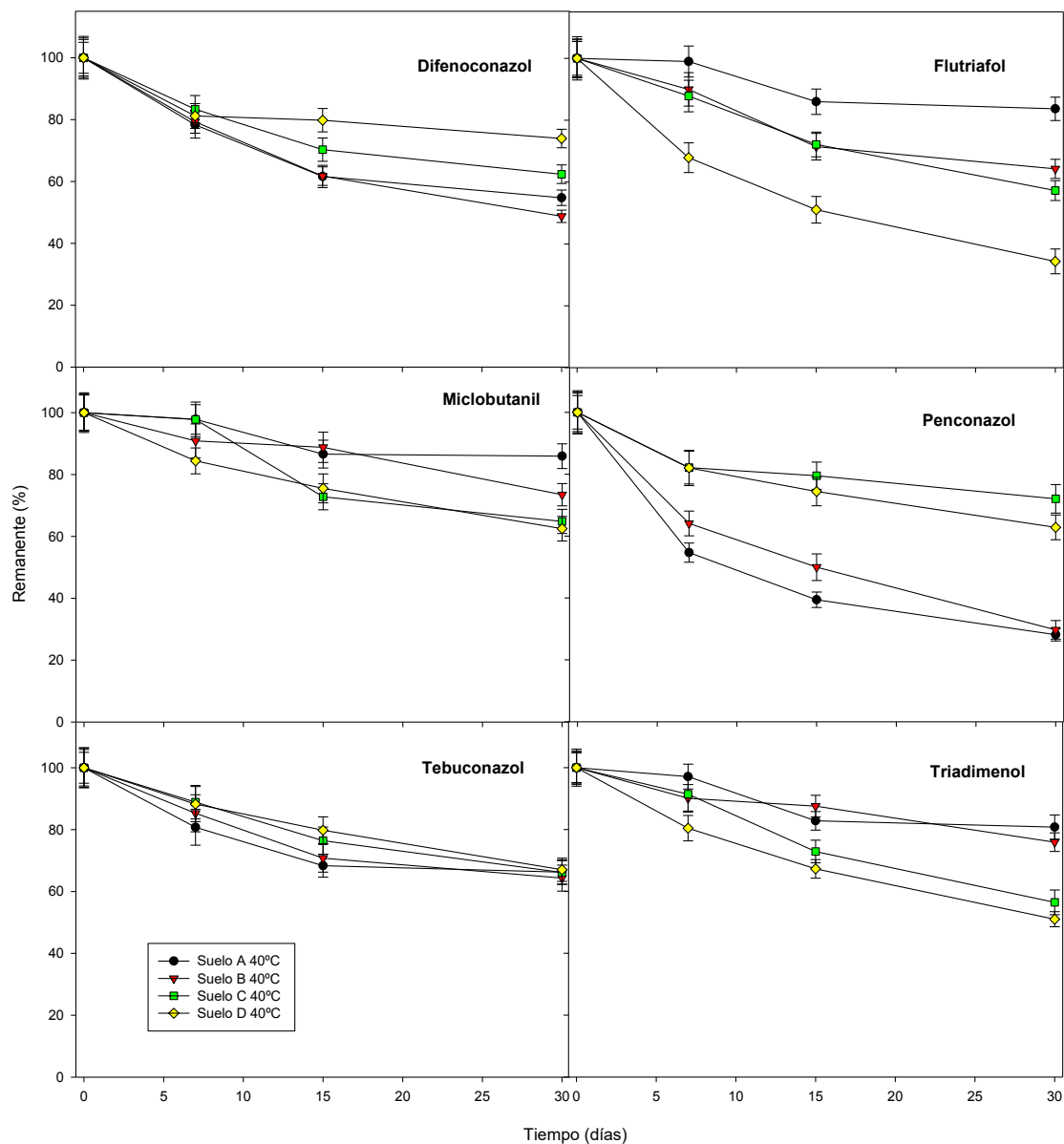


Figura 4.13: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Para los tres compuestos pertenecientes al grupo de los fungicidas estrobilurinas (Figura 4.14) se produjo una mayor degradación en el suelo D, siendo azoxistrobin el que se degradó de forma más lenta.

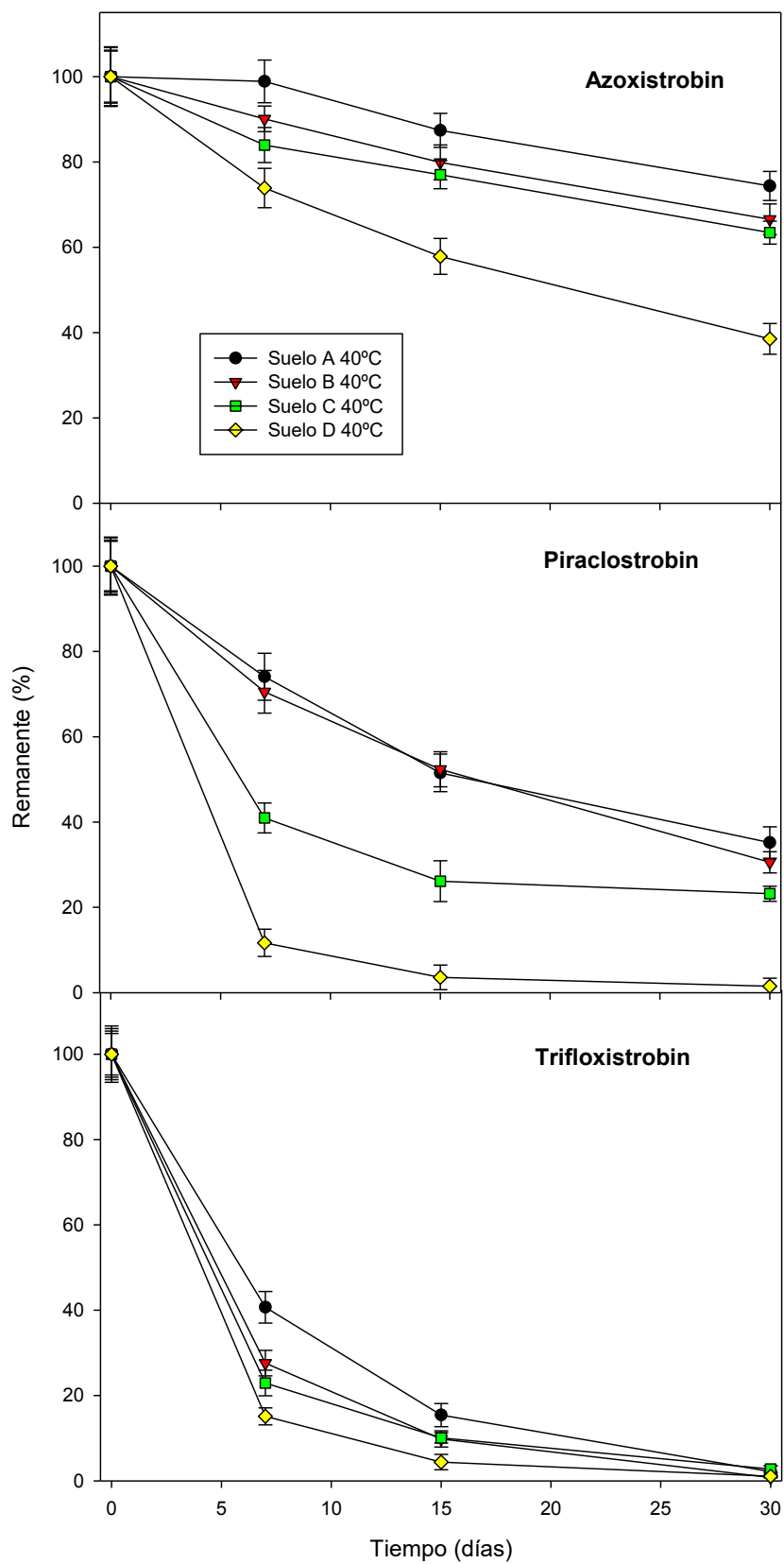


Figura 4.14: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

Para los dos compuestos pertenecientes a la familia de las anilino pirimidinas, la mayor degradación se produjo en los suelos A y B (Figura 4.15).

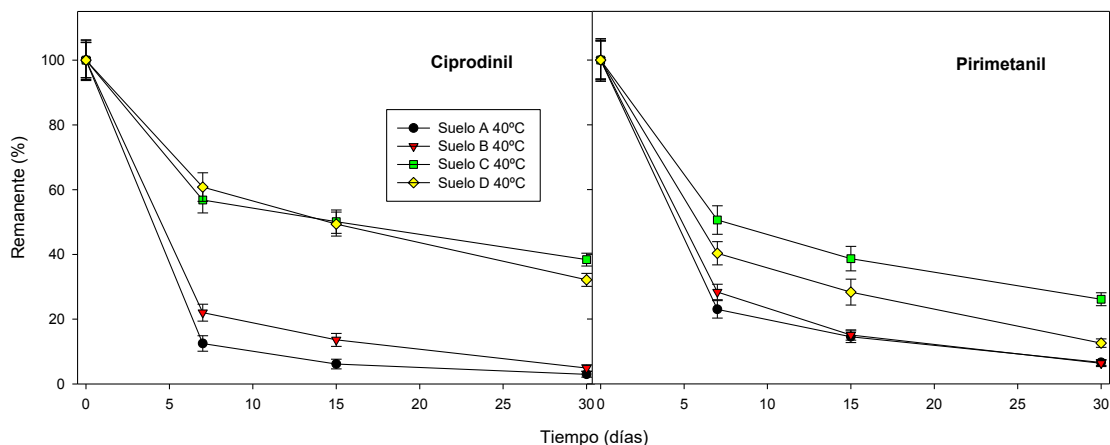


Figura 4.15: Curvas de degradación de los fungicidas anilino pirimidinas a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados. Los valores son medias \pm DE (n=3).

En la Tabla 4.3 aparecen los parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 40 °C.

En este caso, de acuerdo con la clasificación de Gravilescu (2005), y en función de los resultados obtenidos al realizar el ensayo de degradación a 40 °C, podemos destacar que, los insecticidas neonicotinoides se comportaron como no persistentes o moderadamente persistentes en los cuatro suelos estudiados, excepto en el caso de imidacloprid en el suelo A. Dentro de la familia de los fungicidas triazoles, se comportaron como persistentes miclobutanil y flutriafol en el suelo A, mientras que el resto de plaguicidas en los distintos suelos presentaron una persistencia moderada o baja. Los compuestos pertenecientes a la familia de las estrobilurinas se comportaron como no persistentes o moderadamente persistentes en todos los casos. Finalmente, los dos compuestos pertenecientes a las anilino pirimidinas, se comportaron como no persistentes en los suelos estudiados.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 40 °C.

Plaguicidas	Suelo A			Suelo B			Suelo C			Suelo D		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.952	0.0084	82.5	0.982	0.0537	12.9	0.993	0.0827	8.4	0.999	0.3643	1.9
Imidacloprid	0.956	0.0048	144.4	0.808	0.0094	73.7	0.816	0.0368	18.8	0.967	0.0907	7.6
Tiacloprid	0.964	0.0141	49.2	0.987	0.0868	8.0	0.988	0.0940	7.4	0.997	0.3507	2.0
Tiametoxam	0.996	0.0365	19.0	0.969	0.0294	23.6	0.983	0.0684	10.1	0.993	0.1035	6.7
Difenoconazol	0.892	0.0210	33.0	0.965	0.0248	27.9	0.924	0.0160	43.3	0.752	0.0095	73.0
Flutriafol	0.831	0.0067	103.5	0.925	0.0157	44.2	0.991	0.0190	36.5	0.971	0.0396	17.5
Miclobutanil	0.793	0.0056	123.8	0.966	0.0098	70.7	0.889	0.0161	43.1	0.973	0.0158	43.9
Penconazol	0.889	0.0466	14.9	0.972	0.0409	16.9	0.823	0.0100	69.3	0.9426	0.0156	44.4
Tebuconazol	0.786	0.0139	49.9	0.910	0.0152	45.6	0.974	0.0140	49.5	0.989	0.0134	51.7
Triadimenol	0.833	0.0079	87.7	0.967	0.0087	79.7	0.986	0.0197	35.2	0.984	0.0232	29.9
Azoxistrobin	0.961	0.0104	66.7	0.997	0.0136	51.0	0.969	0.0147	47.2	0.987	0.0334	20.8
Piraclostrobin	0.980	0.0365	19.0	0.994	0.0399	17.4	0.755	0.0680	10.2	0.999	0.3009	2.3
Trifloxistrobin	0.999	0.1265	5.5	0.995	0.1658	4.2	0.959	0.1752	3.9	0.999	0.2636	2.6
Ciprodinil	0.930	0.2705	2.6	0.902	0.1672	4.1	0.806	0.0320	21.7	0.939	0.0430	16.1
Pirimetanil	0.877	0.1579	4.4	0.926	0.1346	5.1	0.871	0.0487	14.2	0.960	0.0970	7.1

R²: Coeficiente de regresión; K: Constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: Tiempo de vida media (días).

Para cada compuesto, el tipo de suelo afectó significativamente a la degradación de los residuos de plaguicidas, tanto a 20° C (Figuras 4.8-4.11) como a 40 °C (Figuras 4.12-4.15). Si se comparan los suelos A (franco arenoso) y B (franco arcilloso) por un lado, y C (franco arenoso) y D (franco arcilloso) por otro, la velocidad de degradación de los plaguicidas en los suelos franco arenosos fue menor que en los suelos franco arcillosos. Además, un mayor contenido en materia orgánica (MO) incrementó la degradación de los plaguicidas estudiados. Este comportamiento es debido a que la MO puede acelerar los procesos de degradación debido a la acción de los microorganismos presentes en el suelo. Aunque el efecto de la MO puede ser contradictorio, ya que la mayor adsorción de los plaguicidas en suelos con alto contenido en ella puede provocar una menor disponibilidad de estos compuestos para degradarse, lo que puede contrarrestar el efecto de los microorganismos (Navarro García et al., 1992).

Además, se observó un comportamiento diferente para cada familia de plaguicidas, así como entre los diferentes plaguicidas dentro de una misma familia, en los distintos suelos ensayados a 20 y 40 °C. Tras el análisis de los resultados obtenidos se observó que el aumento de la temperatura mejoró notablemente la degradación de los plaguicidas estudiados, lo que está en consonancia con otros autores (Navarro García et al., 1992), que indican que el incremento de temperatura hace que aumente la actividad de los microorganismos del suelo, la desorción, y la acción de sustancias catalizadoras. El distinto comportamiento observado entre las distintas familias fue debido, probablemente, tanto a la naturaleza de los plaguicidas estudiados como a las características físico-químicas de los distintos suelos que se han utilizado para realizar los ensayos (contenido en materia orgánica, pH, textura, fracción arcillosa, etc.). Además, la mineralización de los plaguicidas podría acelerarse por la activación de algunas poblaciones de microbios (aerobios y anaerobios) cuando se trabaja en experimentos de incubación en laboratorio (Winton, 2002).

Los valores de $t_{1/2}$ para estos compuestos estudiados de los que han informado otros autores muestran una gran variabilidad (Chen et al. 2021; Li et al. 2018; Gupta et al. 2008; Wu et al. 2012; Vela et al. 2017; Zhang et al. 2015; Liu et al. 2011; Abbate et al. 2009; Reddy et al. 2013; Sahoo et al. 2012; Li et al. 2015; Šudoma et al. 2019; Gámiz et al. 2016; Cui et al. 2018; Monaci et al. 2011; Yu et al. 2012; Marín-Benito et al. 2018; Vanni et al. 2006; Wang et al. 2015; Ghosh et al. 2009; Huan et al. 2013; Abd-Alrahman

et al. 2012; Herrero-Hernández et al. 2015; Bromilow et al. 1999; Wang et al. 2012; Zhang et al. 2015; Zhao et al. 2018).

4.2.2.- OZONIZACIÓN

La ozonización es una de las técnicas de oxidación más prometedoras para la remediación de suelos contaminados, principalmente, debido al elevado potencial de oxidación del ozono, y a su facilidad de aplicación “*in situ*” en fase gaseosa o líquida. La eficiencia de esta tecnología para remediar suelos contaminados depende de las características físico-químicas del suelo (contenido en materia orgánica, humedad, granulometría, pH, etc.), de la naturaleza del contaminante, y de las distintas condiciones operacionales (dosis de ozono, tiempo de tratamiento, modo de aplicación) (Caniani et al., 2021). Se han estudiado algunos de estos factores a escala de laboratorio para evaluar su eficacia en la degradación de los residuos de plaguicidas presentes en el suelo.

4.2.2.1.- Efecto de la intensidad de ozonización

La dosis de ozono aplicada es una variable que debe ser optimizada con el fin de evaluar la velocidad de eliminación del contaminante en el suelo y los costes del tratamiento (Wang et al., 2013; Rivas et al., 2009; Sung y Huang, 2008; Haapea y Tuhkanen, 2006). Para estudiar la influencia de la dosis de ozono aplicada se realizó un ensayo a escala de laboratorio utilizando un recipiente hermético de vidrio conectado a un generador de Ozono Osmaqua.

Se realizaron distintos ensayos de ozonización a escala de laboratorio tratando los distintos suelos estudiados (A, B, C y D) con cuatro concentraciones crecientes de ozono para estudiar su impacto en la degradación de los plaguicidas objeto de estudio. Las concentraciones de ozono utilizadas estuvieron comprendidas entre 0.88 y 4.49 g h⁻¹. Se realizaron los tratamientos durante 7 días a intervalos de tiempo programados.

En la Figura 4.16 se representa el sumatorio de las constantes de velocidad (Σk) de los plaguicidas estudiados a diferentes concentraciones de ozono para los cuatro suelos ensayados. Los resultados muestran que, en todos los casos, se produjo un aumento en

los valores de la constante de degradación cuando se incrementó la dosis de ozono aplicada, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos por otros autores (Choi et al., 2001; O'Mahony et al., 2006). Además, varios trabajos previos han sugerido que la dosis de ozono aplicada influye más en la degradación producida que el tiempo de aplicación del mismo, debido probablemente a la competencia en el consumo de ozono entre el contaminante y los posibles PTs que se forman (Zhang et al., 2005; Lee y Kim, 2002; Li et al., 2014).

Debido a los resultados encontrados, se decidió utilizar la mayor intensidad de ozono obtenida trabajando a la máxima eficacia del generador ($4.49 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$) para realizar los ensayos posteriores.

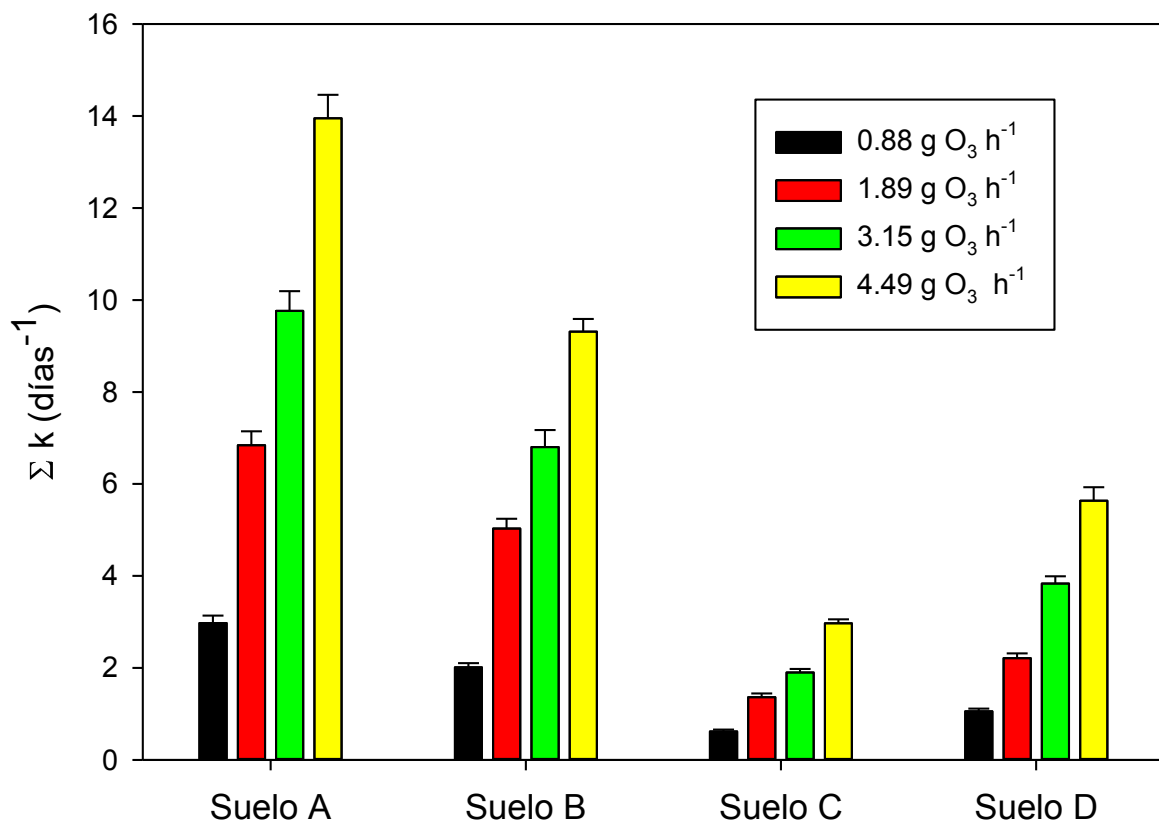


Figura 4.16: Optimización de la concentración de ozono aplicada en diferentes suelos. Los valores son medias \pm DE ($n=3$).

4.2.2.2.- Efecto del tipo de suelo

El tipo de suelo estudiado juega un papel fundamental en la eficacia de la ozonización a la hora de eliminar residuos de contaminantes en el mismo (Caniani et al., 2021). Se realizó un estudio de ozonización a escala de laboratorio para evaluar la degradación de los plaguicidas de las cuatro familias seleccionadas (neonicotinoides, triazoles, estrobilurinas y anilinopirimidinas) en los suelos estudiados (A, B, C y D).

Los resultados obtenidos demostraron que, si se tratan con ozono los cuatro tipos de suelo contaminados con los quince plaguicidas estudiados, éste hace que se produzca la degradación de los mismos. Degradación que fue mayor a medida que aumentó el tiempo de tratamiento (Figuras 4.17-4.20).

La eficacia de la degradación en función del tipo de suelo ensayado aumentó siguiendo la tendencia suelo A > suelo B > suelo C. El suelo D no siguió una tendencia fija. Este distinto comportamiento entre los suelos (A, B y C) puede explicarse por las diferencias en el contenido de MO de los mismos (el suelo A es el que menor contenido en MO presenta de los suelos estudiados). La MO actúa eliminando de forma más rápida los radicales HO• que genera el ozono al ser aplicado al suelo, es decir, compite con los plaguicidas presentes en el mismo en el consumo de ozono (Jung et al., 2008; Lemaire et al., 2013). Además, la presencia de MO también aumenta significativamente la adsorción de los plaguicidas, lo que dificulta su degradación. Por lo tanto, la degradación de los plaguicidas fue menor cuanto mayor fue el contenido en MO del suelo estudiado. Después de 7 días de tratamiento con ozono el contenido en MO disminuyó un 22%, 15%, 8% y 12% en los suelos A, B, C y D, respectivamente.

Sin embargo, en nuestro caso, el suelo D es el que mayor contenido en MO presentaba (2.05%). El comportamiento distinto de este suelo respecto a los suelos A, B y C puede deberse a las propiedades físico químicas del mismo, y a la naturaleza de los distintos plaguicidas estudiados.

Además de la MO presente en el suelo también influye la textura del mismo. Los suelos arenosos presentan mayor degradación de plaguicidas que los arcillosos, pues los granos más grandes contienen un mayor volumen de poros, lo que favorece el transporte de ozono a través de la matriz del suelo (O'Mahony et al., 2006). El contenido en agua también influye en la eficacia del tratamiento de ozonización, a medida que éste aumenta

disminuye la degradación de plaguicidas. En presencia de agua, el contaminante se vuelve físicamente inaccesible al ozono debido principalmente a dos razones (Chen et al., 2018; Wang et al., 2014): a que el agua evita el contacto entre el ozono y el plaguicida, y a que ésta ocupa los sitios activos en los que el ozono puede reaccionar con el contaminante. Sin embargo, la reacción entre el ozono y el agua genera radicales HO^\bullet que son capaces de atacar al plaguicida, incrementando por lo tanto la velocidad de descomposición y el rendimiento de la ozonización (Gómez-Alvarez et al., 2012). En nuestros ensayos el suelo fue humedecido ligeramente para conseguir un contenido en agua, que nos asegurase la formación de radicales HO^\bullet .

También hay que destacar que, al final del ensayo, se observó una disminución de los valores de pH y un aumento de la conductividad eléctrica (CE) en los distintos tipos de suelo, lo que puede atribuirse a la liberación de iones en las soluciones del suelo durante el tratamiento de ozonización (Ghahrchi y Rezaee, 2020; Nagatomo et al., 2015).

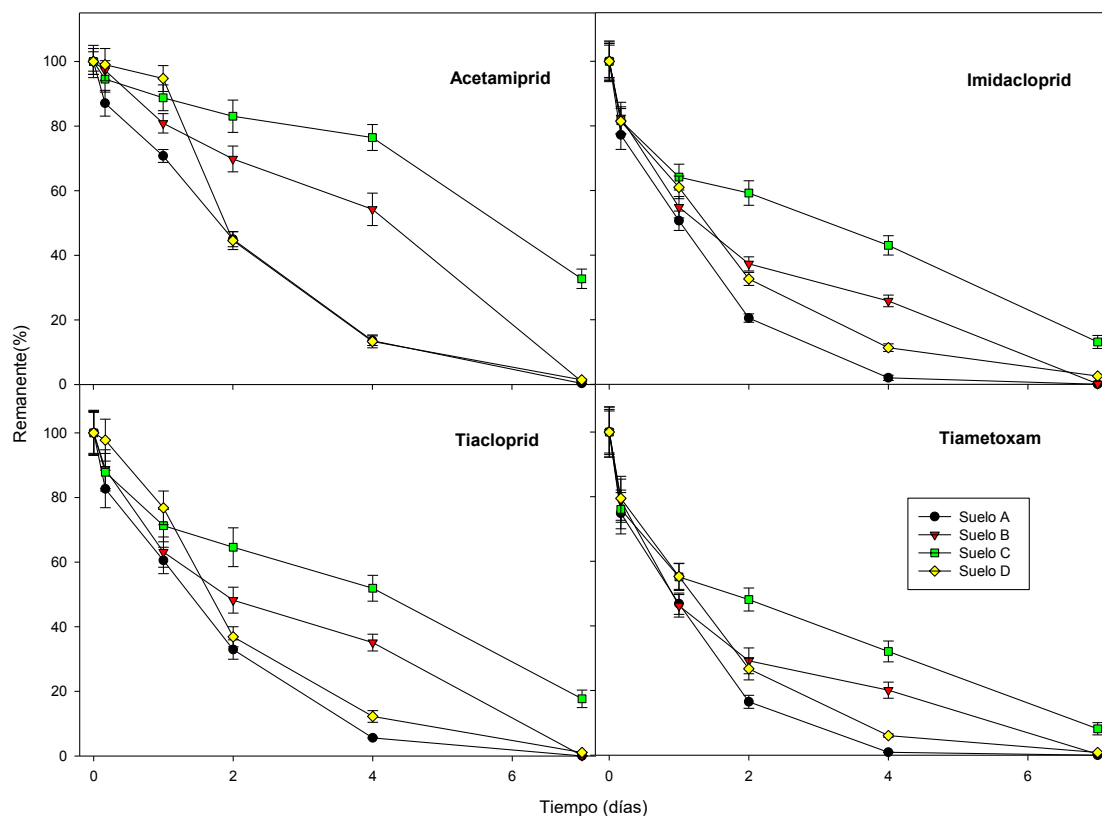


Figura 4.17: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

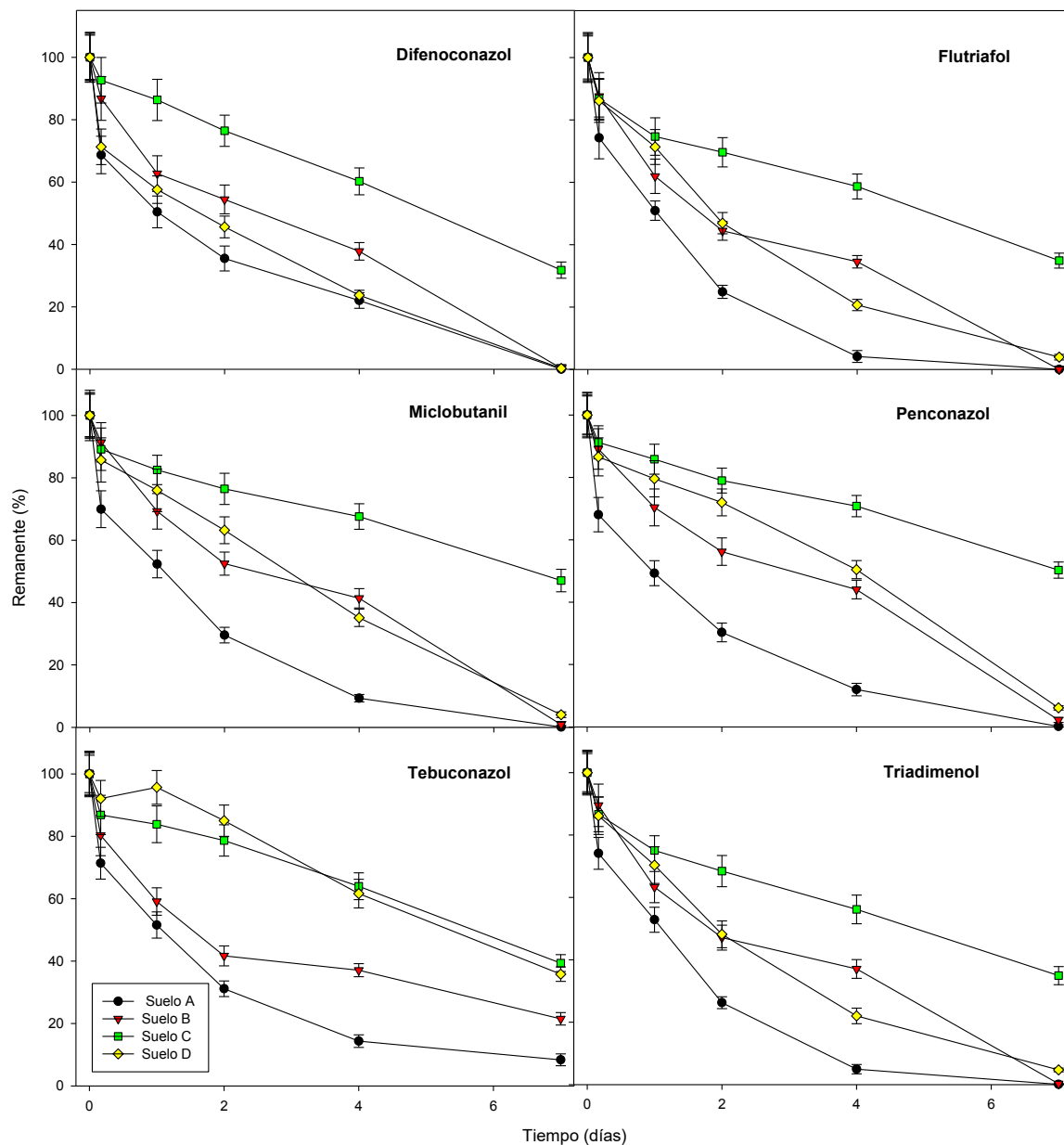


Figura 4.18: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

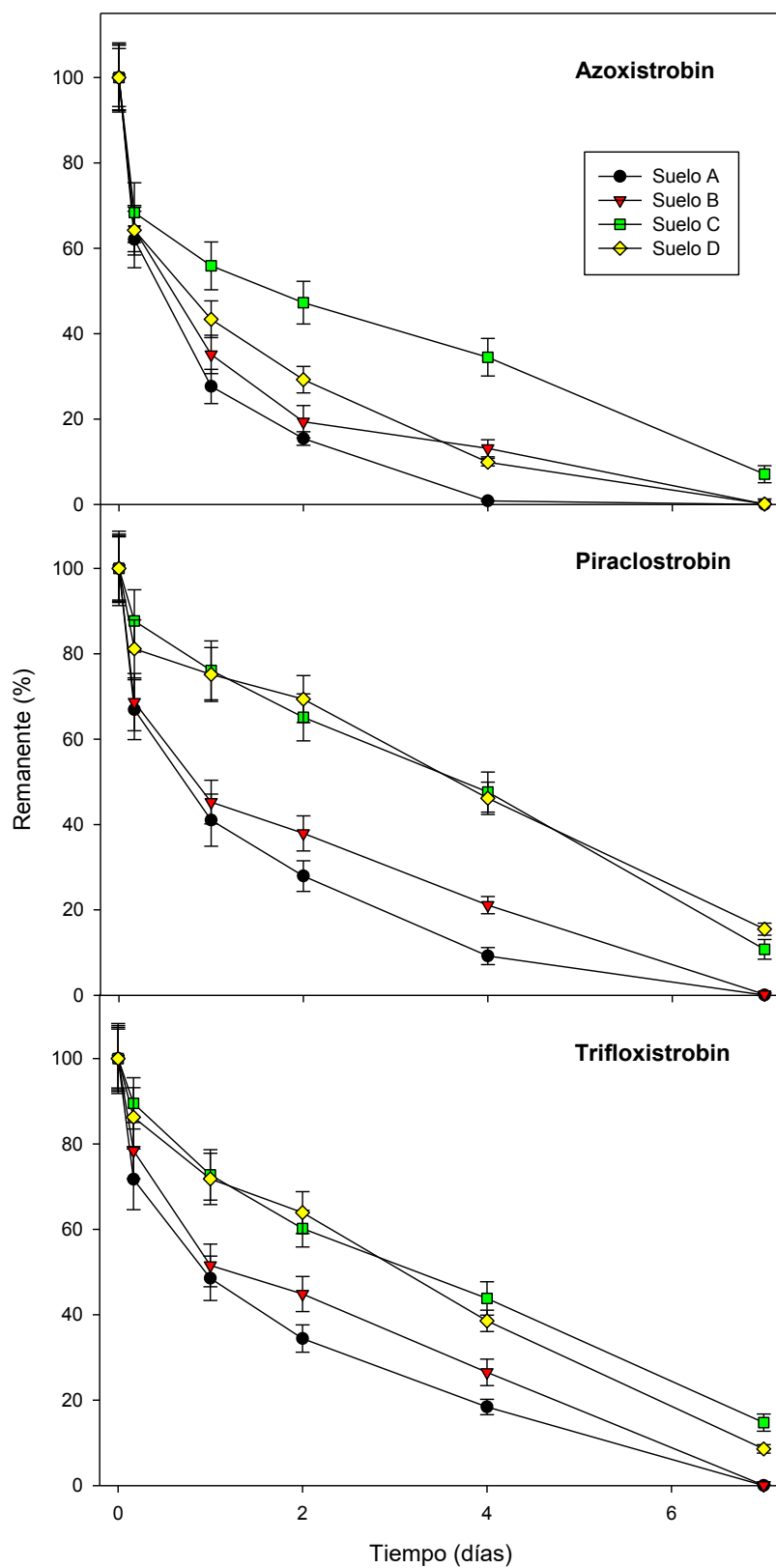


Figura 4.19: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

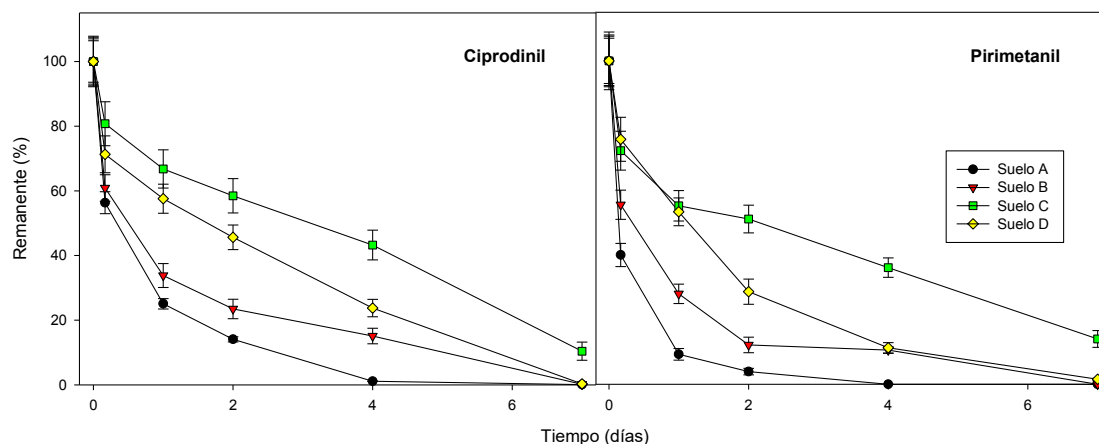


Figura 4.20: Curvas de degradación de los fungicidas anilopirimidinas en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

En la Tabla 4.4 aparecen los parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo tras el tratamiento de ozonización a escala de laboratorio. Como se puede observar, en general, la cinética de degradación siguió una curva de degradación de primer orden en todos los casos, con coeficientes de regresión comprendidos entre 0.866 y 0.992.

Para el suelo A los valores de $t_{1/2}$ (días) oscilaron entre 0.3 para pirimetanil y 1.6 para tebuconazol. En el caso del suelo B oscilaron entre 0.7 para pirimetanil y 3.1 para tebuconazol. Los valores para el suelo C estuvieron comprendidos entre 2.2 para tiametoxam y 7.8 para penconazol, mientras que para el suelo D oscilaron entre 1.1 para azoxistrobin y 5.4 para tebuconazol. En general, los fungicidas de la familia de los triazoles, fueron los que presentaron una menor velocidad de degradación tras la ozonización a escala de laboratorio.

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo tras la ozonización a escala de laboratorio.

Plaguicidas	Suelo A			Suelo B			Suelo C			Suelo D		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.957	0.6042	1.2	0.866	0.4832	1.4	0.958	0.1420	4.9	0.933	0.3930	1.8
Imidacloprid	0.976	0.9209	0.8	0.925	0.6668	1.0	0.962	0.2475	2.8	0.990	0.5185	1.3
Tiacloprid	0.928	0.9159	0.8	0.883	0.6683	1.0	0.961	0.2128	3.3	0.979	0.4649	1.5
Tiametoxam	0.979	0.9738	0.7	0.957	0.6396	1.1	0.964	0.3107	2.2	0.989	0.6234	1.1
Difenoconazol	0.898	0.7504	0.9	0.889	0.5797	1.2	0.982	0.1496	4.6	0.918	0.2145	3.2
Flutriafol	0.975	0.8216	0.8	0.866	0.7529	0.9	0.964	0.1335	5.2	0.991	0.3739	1.9
Miclobutanil	0.955	0.7437	0.9	0.913	0.5011	1.4	0.969	0.0959	7.2	0.965	0.2718	2.6
Penconazol	0.959	0.6752	1.0	0.926	0.4153	1.7	0.976	0.0885	7.8	0.934	0.2312	3.0
Tebuconazol	0.956	0.4366	1.6	0.896	0.2229	3.1	0.966	0.1174	5.9	0.946	0.1280	5.4
Triadimenol	0.979	0.7559	0.9	0.899	0.6026	1.2	0.971	0.1366	5.1	0.992	0.3634	1.9
Azoxistrobin	0.972	1.0784	0.6	0.948	0.7763	0.9	0.943	0.3086	2.3	0.941	0.6386	1.1
Piraclostrobin	0.957	0.7610	0.9	0.923	0.6382	1.1	0.958	0.2658	2.6	0.944	0.2002	3.5
Trifloxistrobin	0.896	0.8551	0.8	0.897	0.6919	1.0	0.983	0.2447	2.8	0.970	0.2523	2.7
Ciprodinil	0.960	1.0625	0.7	0.933	0.6977	1.0	0.959	0.2692	2.6	0.944	0.3767	1.8
Pirimetanil	0.923	2.5959	0.3	0.928	0.9767	0.7	0.942	0.2448	2.8	0.983	0.5821	1.2

R²: Coeficiente de regresión; K: Constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: Tiempo de vida media (días).

4.2.2.3.- Capacidad de penetración del ozono

Resulta necesario conocer la capacidad de penetración del ozono gas a la hora de optimizar el proceso de remediación de suelos contaminados con residuos de plaguicidas. Para conocer dicho comportamiento, se realizaron ensayos aplicando el ozono a distintos espesores del suelo D. Se seleccionó este suelo por presentar los resultados de degradación más desfavorables en los ensayos realizados previamente. Los valores de degradación obtenidos cuando se aplicó ozono a escala de laboratorio mostraron resultados similares para las cuatro familias de plaguicidas estudiados (Figuras 4.21-4.24). En todos los casos, tras 7 días de tratamiento, los ensayos de ozonización realizados con un espesor de suelo de 1.5 cm (30 g de suelo) mostraron una mayor eficiencia para la eliminación de plaguicidas que los realizados con un espesor de suelo de 5.0 cm (100 g de suelo). Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta la capacidad de penetración del ozono (15 - 45 mm de la superficie del suelo) (Takayama et al., 2006).

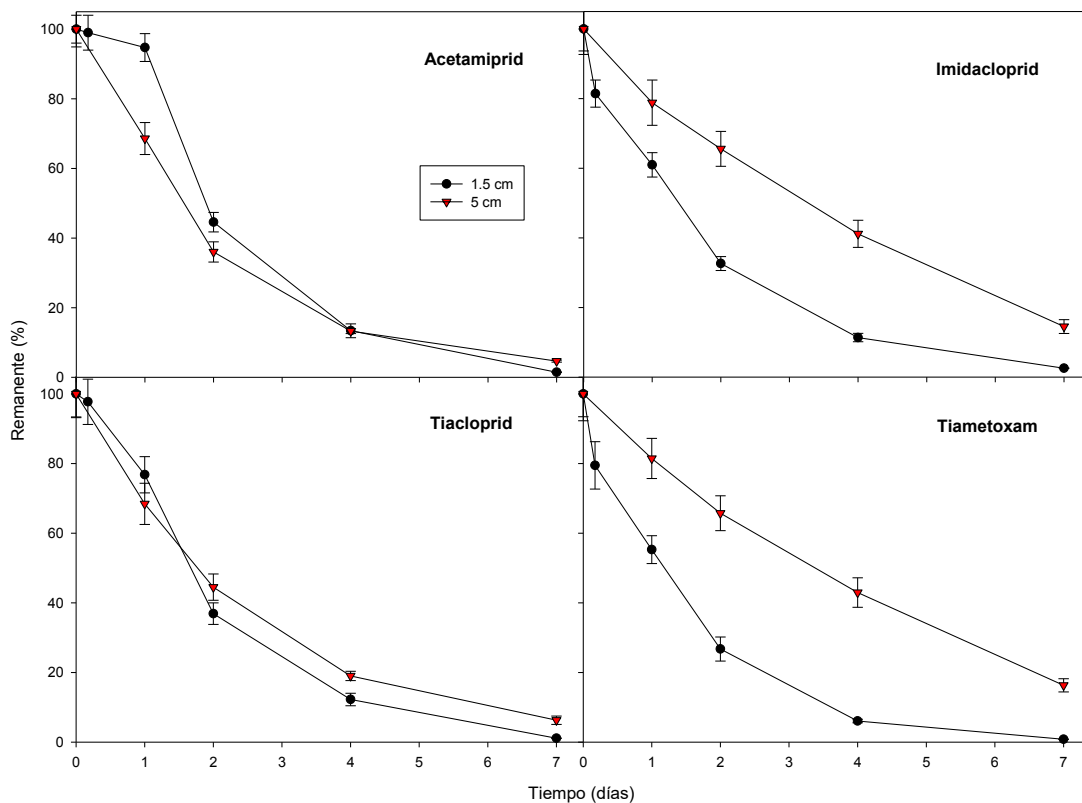


Figura 4.21: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

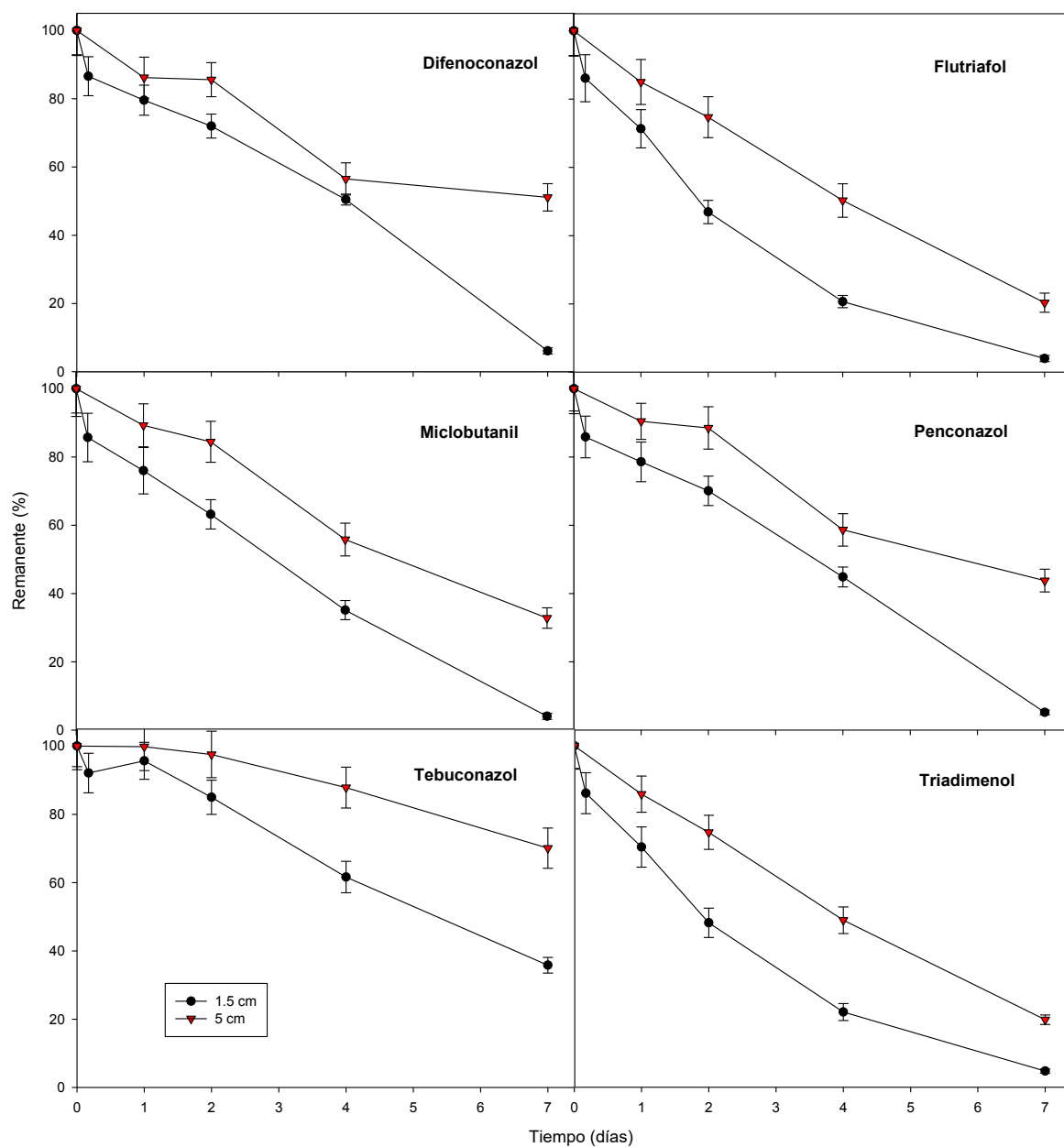


Figura 4.22: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

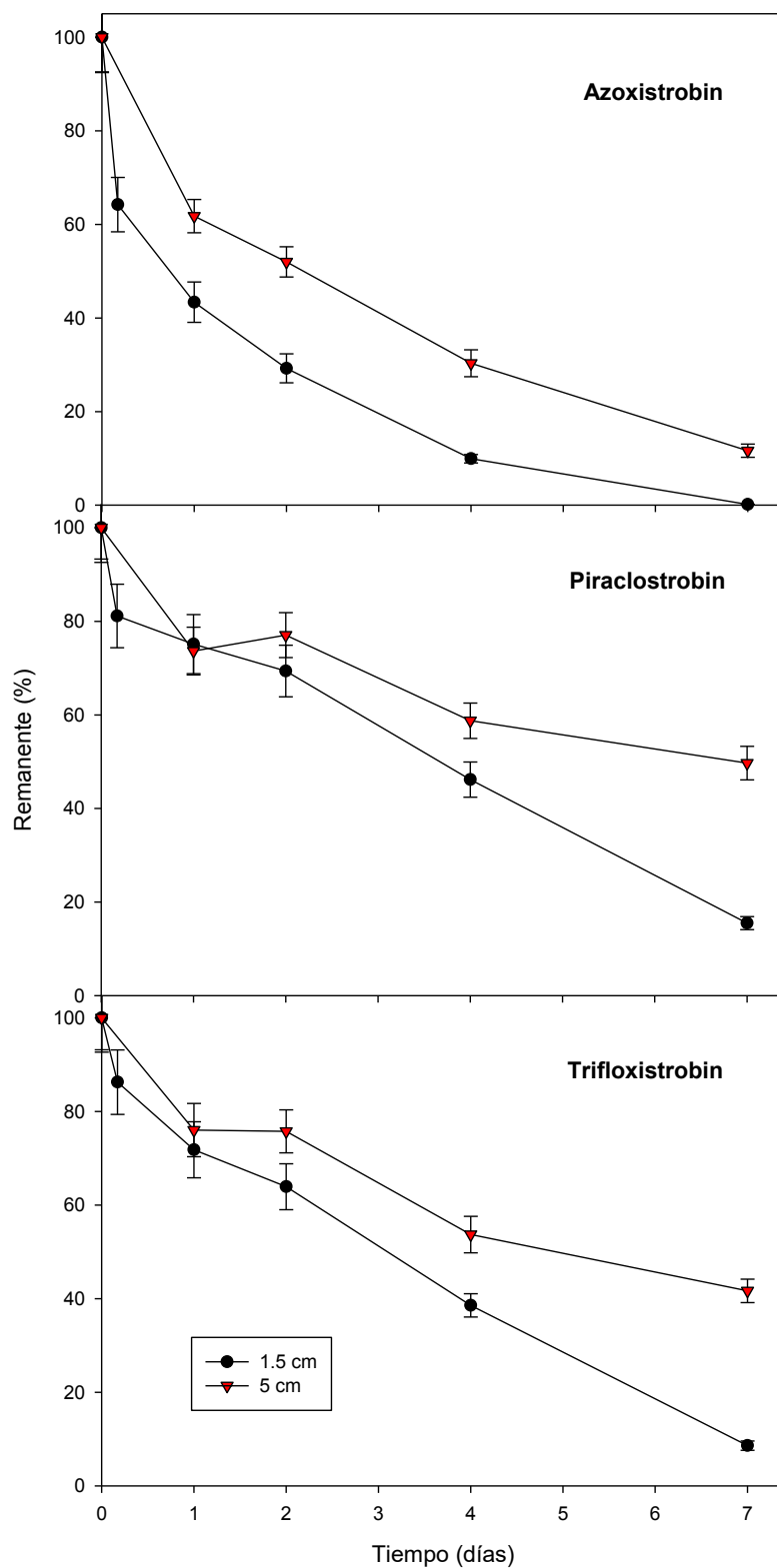


Figura 4.23: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

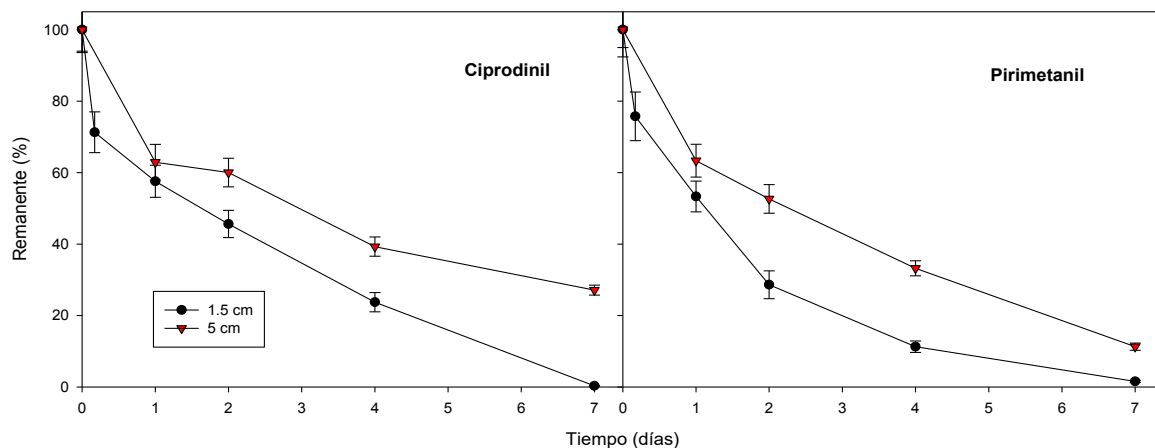


Figura 4.24: Curvas de degradación de los fungicidas anilinopirimidinas en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio. Los valores son medias \pm DE (n=3).

En las Tablas 4.5-4.8 se observan los parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los plaguicidas estudiados durante el tratamiento de ozonización a distintos espesores del suelo.

Para los plaguicidas objeto de estudio, los valores de $t_{1/2}$ obtenidos para el ensayo realizado a 1.5 cm de espesor de suelo oscilaron entre 1.1 días para tiametoxam, acetamiprid y azoxistrobin, y 5.4 días para triadimenol. Mientras que para el ensayo realizado a 5 cm de espesor de suelo, los valores oscilaron entre 1.5 días para acetamiprid y 23 días para pirimetanil.

Tabla 4.5: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los insecticidas neonicotinoides durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.

Familia	Espesor ozonización	$C_t = C_0 e^{-Kt}$			
		R^2	C_0	K	$t_{1/2}$
Neonicotinoides	1.5 cm	0.933	108.19	0.3930	1.8
	5 cm	0.993	101.85	0.4769	1.5
Acetamiprid	1.5 cm	0.990	95.90	0.5185	1.3
	5 cm	0.992	101.03	0.2378	2.9
Imidacloprid	1.5 cm	0.979	104.97	0.4649	1.5
	5 cm	0.999	100.57	0.4043	1.7
Tiacloprid	1.5 cm	0.989	95.75	0.6234	1.1
	5 cm	0.994	101.51	0.2283	3.0
Tiametoxam	1.5 cm				
	5 cm				

R: coeficiente de regresión; $t_{1/2}$: tiempo de vida media (días).

Tabla 4.6: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas triazoles durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.

Familia Triazoles	Espesor ozonización	$C_t = C_0 e^{-Kt}$			
		R ²	C ₀	K	t _{1/2}
Difenoconazol	1.5 cm	0.918	98.11	0.2145	3.2
	5 cm	0.930	98.94	0.1069	6.5
Flutriafol	1.5 cm	0.991	97.59	0.3739	1.9
	5 cm	0.980	102.92	0.1928	3.6
Miclobutanil	1.5 cm	0.965	97.43	0.2718	2.6
	5 cm	0.972	103.73	0.1498	4.6
Penconazol	1.5 cm	0.934	97.83	0.2312	3.0
	5 cm	0.960	102.77	0.1213	5.7
Tebuconazol	1.5 cm	0.946	101.57	0.1280	5.4
	5 cm	0.891	106.22	0.0525	13.2
Triadimenol	1.5 cm	0.992	97.20	0.3634	1.9
	5 cm	0.980	103.43	0.1972	3.5

Tabla 4.7: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas estrobilurinas durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.

Familia	Espesor ozonización	$C_t = C_0 e^{-Kt}$			
		R^2	C_0	K	$t_{1/2}$
Azoxistrobin	1.5 cm	0.941	87.41	0.6386	1.1
	5 cm	0.979	95.81	0.3166	2.2
Piraclostrobin	1.5 cm	0.944	93.79	0.2002	3.5
	5 cm	0.877	92.42	0.1010	6.9
Trifloxistrobin	1.5 cm	0.970	95.98	0.2523	2.7
	5 cm	0.948	95.03	0.1298	5.3

Tabla 4.8: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas estrobilurinas durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.

Familia	Espesor ozonización	$C_t = C_0 e^{-Kt}$			
		R^2	C_0	K	$t_{1/2}$
Ciprodinil	1.5 cm	0.944	88.77	0.3767	1.8
	5 cm	0.924	91.91	0.2114	3.3
Pirimetanil	1.5 cm	0.983	93.07	0.5821	1.2
	5 cm	0.979	95.92	0.3026	23

4.3.- ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (CONTENEDORES)

4.3.1- TRATAMIENTOS DE REMEDIACIÓN

La eliminación o reducción de residuos de plaguicidas en suelos agrícolas requiere de técnicas de remediación efectivas (Morillo y Villaverde, 2017). Una vez optimizadas algunas variables a escala de laboratorio, se llevaron a cabo ensayos en contenedores colocados dentro de un invernadero experimental. Para ello, se decidió utilizar el suelo D (MO: 2.05%; pH: 7.87 y CE: 1.08 dS m⁻¹), que fue uno de los suelos para los que se obtuvieron los resultados más desfavorables en los ensayos de degradación de residuos de plaguicidas realizados en condiciones de laboratorio (Ver apartado 4.2.2.2). Se aplicaron cuatro tratamientos distintos: i) suelo control (C), ii) suelo solarizado (S), iii) suelo solarizado y con aplicación de ozono de manera superficial (SOS), y iv) suelo solarizado y con aplicación de ozono de manera subterránea (SOD).

En las Figuras 4.25-4.28 se muestra la evolución con el tiempo de los residuos de las distintas familias de plaguicidas estudiados en el suelo, al ser sometido a los distintos tratamientos de remediación realizados en el invernadero experimental (contenedores). La concentración inicial encontrada para los insecticidas neonicotinoides y para los fungicidas triazoles, estrobilurinas y anilinopirimidinas osciló entre 0.9 y 1.2 µg g⁻¹.

Para el grupo de los insecticidas neonicotinoides se observó una rápida degradación de acetamiprid y tiacloprid en el tratamiento control (C), lo que muestra congruencia con los estudios de degradación realizados a distintas temperaturas (20 y 40°C) en condiciones de laboratorio (Apartado 4.2.1.1). Este comportamiento no se ha observado en estudios realizados anteriormente (Vela et al., 2017), por lo que se puede atribuir a las propiedades físico-químicas del suelo utilizado.

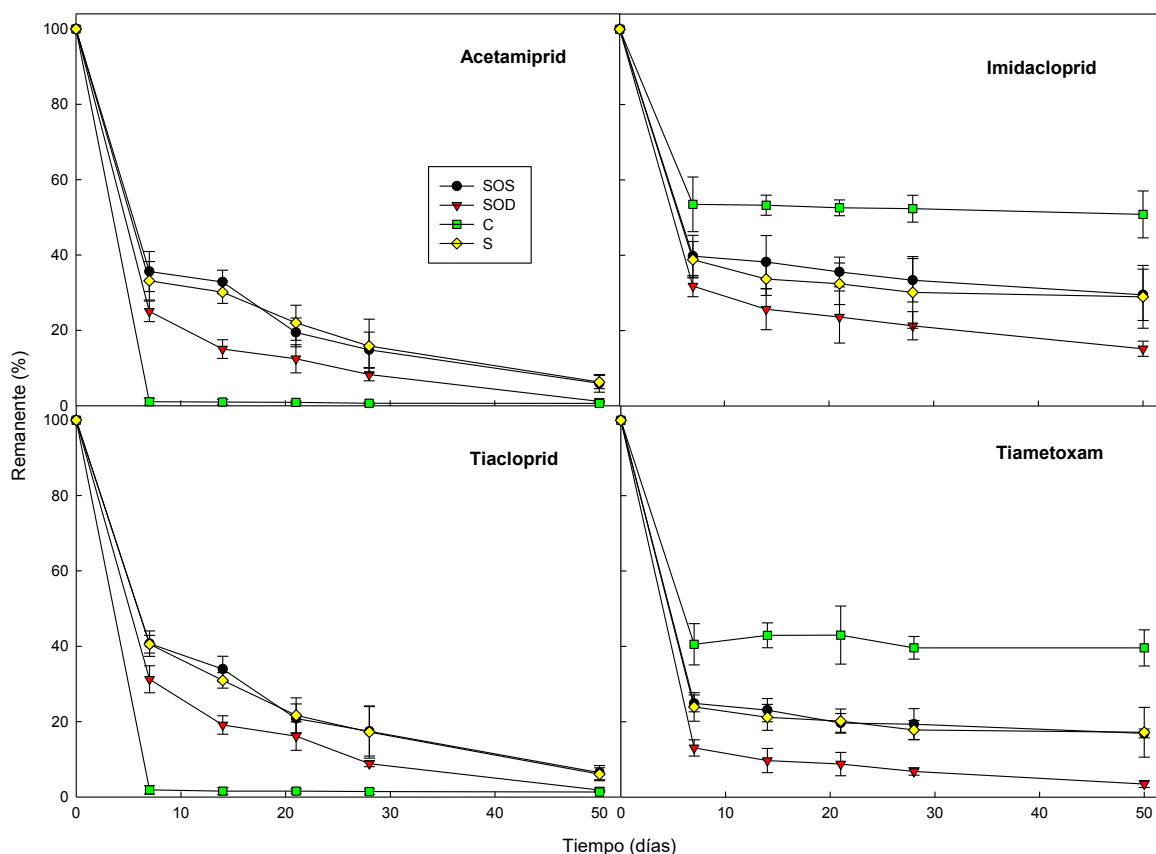


Figura 4.25: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados. Los datos son medias \pm DE (n=5).

En general, para la familia de los triazoles se observó una moderada degradación con el tratamiento C. Tras el tratamiento SOD, flutriafol y triadimenol fueron los que sufrieron mayor degradación

Dentro de la familia de los fungicidas estrobilurinas, el plaguicida trifloxistrobin fue el que más rápidamente se degradó en todos los tratamientos realizados, lo que concuerda con los ensayos realizados a 20 y 40 °C en condiciones de laboratorio. Esto puede deberse tanto a la naturaleza de este plaguicida, como a las características físico-químicas del suelo utilizado para realizar el ensayo.

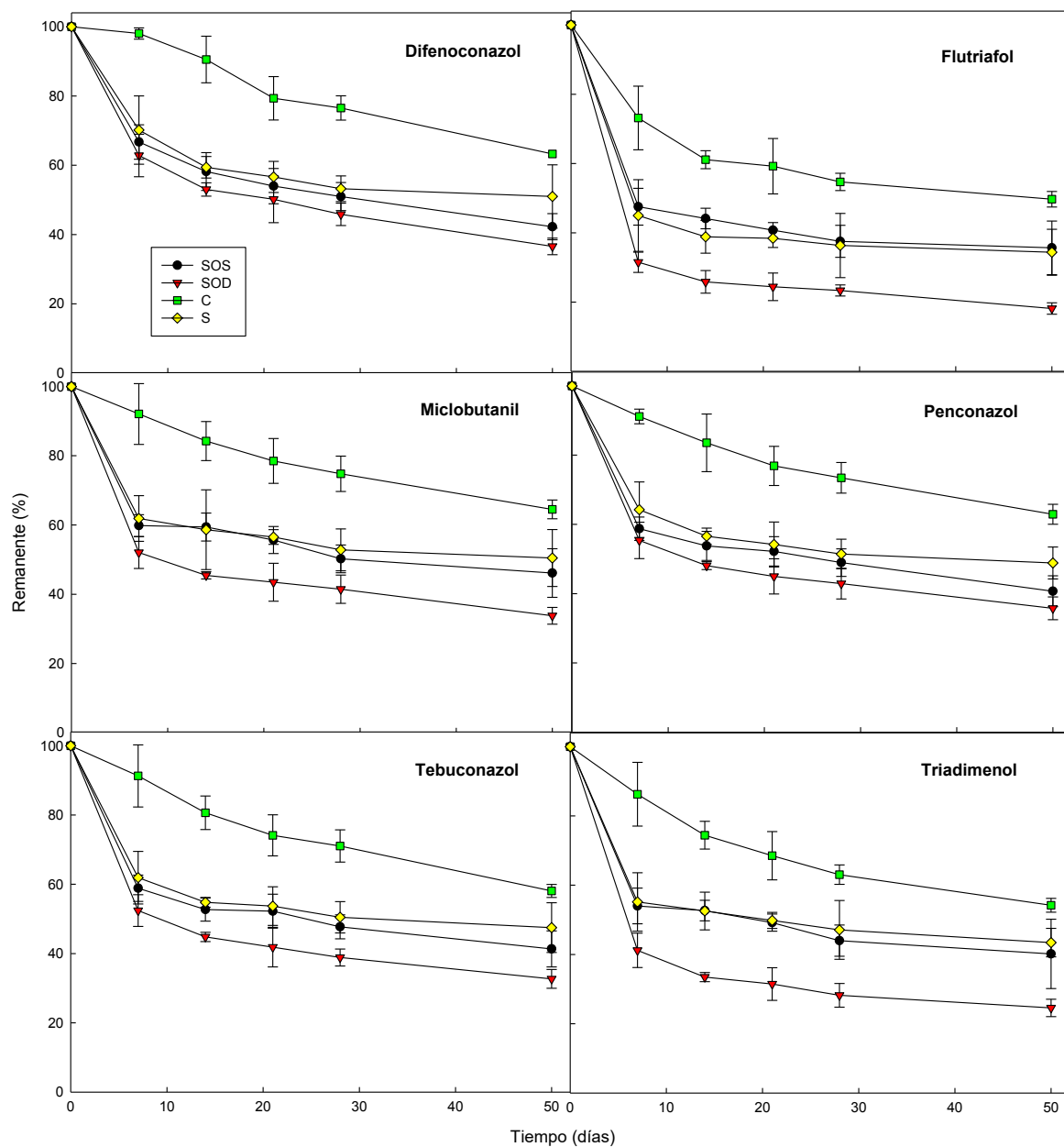


Figura 4.26: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados. Los datos son medias \pm DE (n=5).

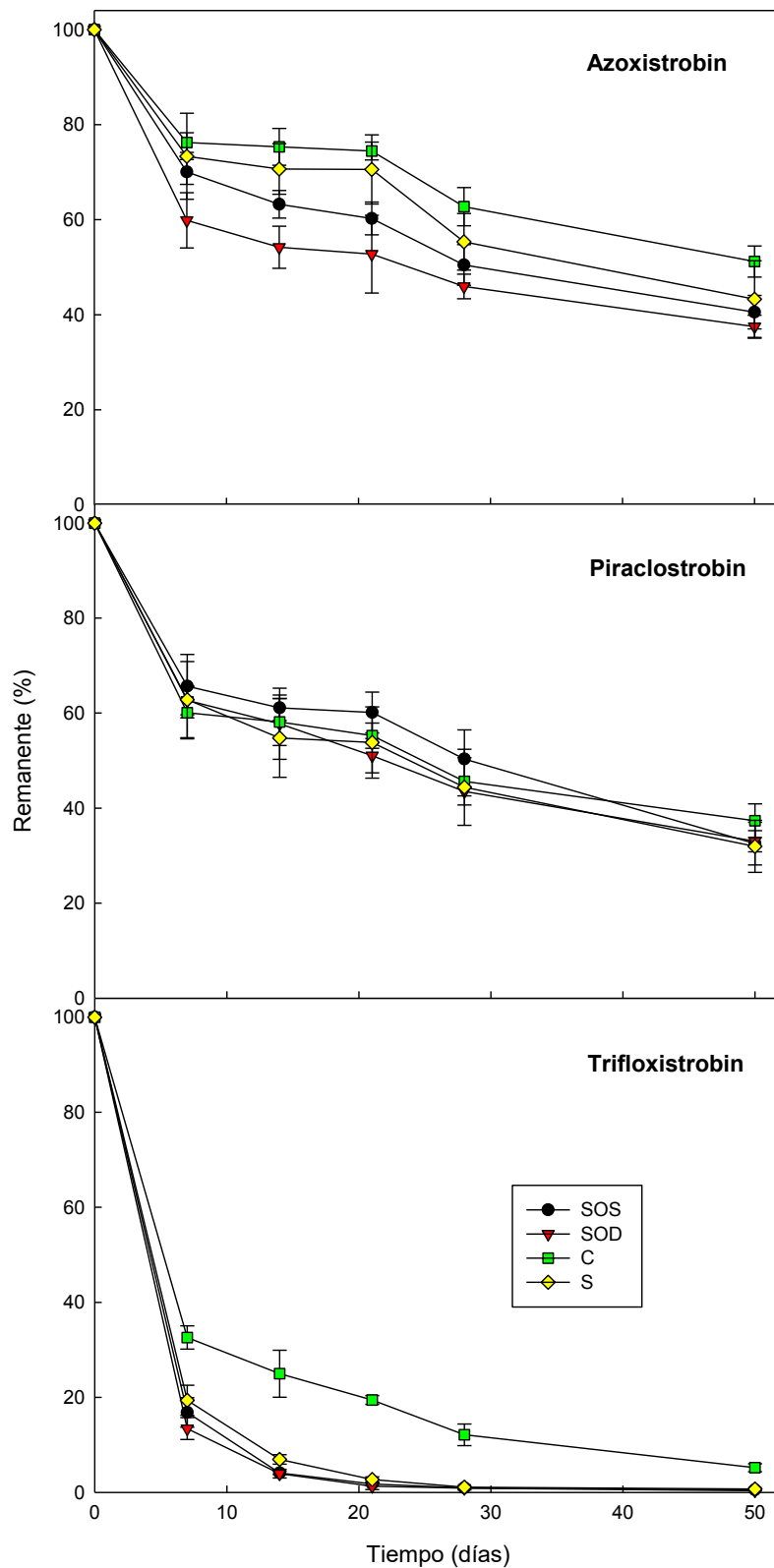


Figura 4.27: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados. Los datos son medias \pm DE (n=5).

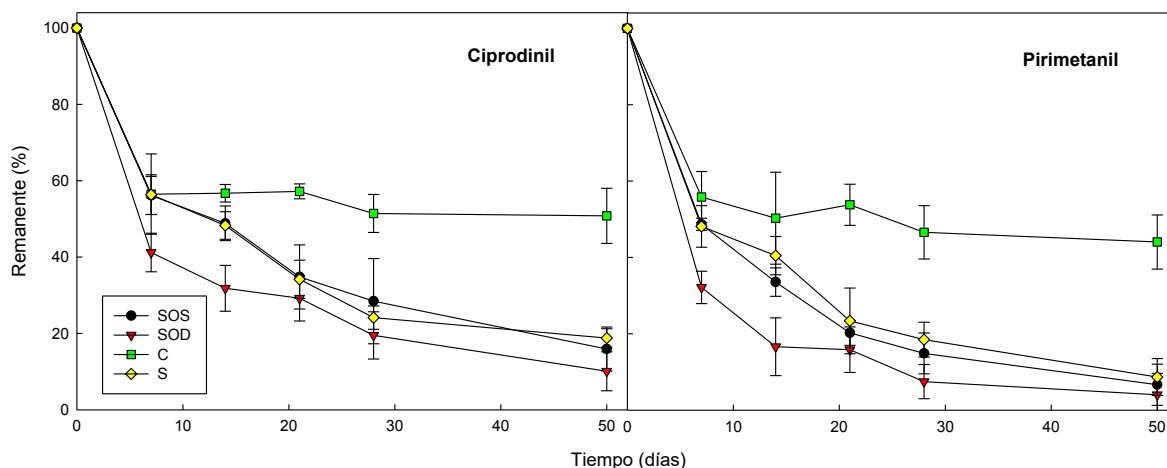


Figura 4.28: Curvas de degradación de los fungicidas anilopirimidinas en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados. Los datos son medias \pm DE (n=5).

Para la familia de los fungicidas anilopirimidinas se observó que en el tratamiento C, la degradación de los dos plaguicidas estudiados fue bastante similar para ambos. Sin embargo, pirimetanil se degradó ligeramente más rápido que ciprodinil en el tratamiento SOD.

En general, para todas las familias de plaguicidas estudiadas, la solarización y la ozonización produjeron una degradación superior a la observada en el tratamiento control (C). El incremento de la temperatura del suelo que se consigue durante la aplicación de la solarización parece ser uno de los principales factores responsables de este comportamiento (Fenoll et al., 2010a; Fenoll et al., 2014). Además, la intervención durante los tratamientos de ozonización de dos especies reactivas distintas, también contribuye de manera importante a la degradación de los plaguicidas. Una de las especies actúa de forma directa, el O_3 molecular, y otra actúa de forma indirecta y menos selectiva, los radicales HO^\bullet , que se forman durante la descomposición del O_3 (Balawejder et al., 2016; Morillo y Villaverde, 2017). Finalmente, la distinta humedad del suelo en el tratamiento control y en los tratamientos donde el suelo está cubierto con plástico, y el distinto contenido en oxígeno disuelto que presentan los suelos que han sido sometidos a tratamiento de ozonización (donde el aire ha sido sustituido por ozono), pueden explicar en parte los resultados obtenidos.

Para todos los plaguicidas estudiados, excepto para piraclostrobin, acetamiprid y tiacloprid, el tratamiento SOD (solarización y aplicación de ozono de forma subterránea) produjo mejores valores de degradación que los tratamientos S (solarización) y SOS (solarización y aplicación de ozono de forma superficial). En el grupo de los insecticidas neonicotinoides sólo se observaron ligeras diferencias entre los tratamientos S, SOS y SOD, esto puede atribuirse a que las constantes de velocidad de estos compuestos en el suelo ensayado son muy altas, lo que puede enmascarar el efecto de los distintos tratamientos realizados. Ocurrió lo mismo en el caso de piraclostrobin, pues este compuesto experimenta también una rápida degradación con la temperatura, tal y como puede observarse en las Figuras 4.10 y 4.14 (degradación producida a 20 y 40 °C en condiciones de laboratorio).

En general, la degradación disminuyó siguiendo la siguiente tendencia: $C < S \approx SOS < SOD$. La mayoría de los plaguicidas estudiados tuvieron el mismo comportamiento, una degradación inicial rápida, a la que le siguió una fase en la que el compuesto desapareció más lentamente, es decir, el plaguicida se degradó a diferente velocidad. Estos resultados sugieren que el proceso estudiado se podría ajustar mejor a una cinética de segundo orden o bifásica.

En las Tablas 4.9-4.10 aparecen los parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden ($R_t = R_0 e^{-kt}$) y de segundo orden ($R_t = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$) que se han obtenido para los diferentes tratamientos de remediación que se llevaron a cabo.

Tal y como se observa en las Tablas anteriores, los valores de los coeficientes de regresión obtenidos con el ajuste de la ecuación de primer orden no fueron los ideales. Para el tratamiento C los valores oscilaron entre 0.429 y 0.999; para el tratamiento S los valores oscilaron entre 0.601 y 0.998; y para los tratamientos SOS y SOD los valores se encontraron comprendidos entre 0.634-0.999 y 0.699-0.999, respectivamente.

En cambio, los resultados de los coeficientes de regresión ($R > 0.965$) obtenidos al realizar el ajuste con una cinética de segundo orden indican que los datos se ajustan mucho mejor a este modelo.

Tabla 4.9: Parámetros cinéticos calculados según un modelo monofásico para la degradación de los plaguicidas en suelo estudiados durante los distintos tratamientos de remediación realizados en contenedores dentro de un invernadero experimental.

Plaguicidas	C			S			SOS			SOD		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.999	0.6463	1.1	0.913	0.0912	7.6	0.933	0.0890	7.8	0.969	0.1611	4.3
Imidacloprid	0.429	0.0143	48.5	0.656	0.0492	14.1	0.642	0.0409	16.9	0.832	0.0900	7.7
Tiacloprid	0.999	0.5616	1.2	0.947	0.0831	8.3	0.946	0.0804	8.6	0.966	0.1276	5.4
Tiametoxam	0.464	0.0252	27.5	0.817	0.1262	5.5	0.9111	0.1171	5.9	0.973	0.2602	2.7
Difenoconazol	0.971	0.0098	70.7	0.700	0.0158	43.9	0.795	0.0198	35.0	0.805	0.0242	28.6
Flutriafol	0.774	0.0160	43.3	0.608	0.0340	20.4	0.634	0.0303	22.9	0.788	0.0854	8.1
Miclobutanil	0.974	0.0091	76.2	0.601	0.0150	46.2	0.662	0.0172	40.3	0.699	0.0288	24.1
Penconazol	0.971	0.0096	72.2	0.646	0.0167	41.5	0.699	0.0205	33.8	0.718	0.0267	26.0
Tebuconazol	0.974	0.0114	60.8	0.630	0.0173	40.1	0.688	0.0207	33.5	0.728	0.0313	22.1
Triadimenol	0.934	0.0135	51.3	0.607	0.0199	34.8	0.658	0.0224	30.9	0.751	0.0543	12.8
Azoxistrobin	0.885	0.0129	53.7	0.897	0.0166	41.8	0.882	0.0197	35.2	0.770	0.0228	30.4
Piraclostrobin	0.793	0.0222	31.2	0.863	0.0257	27.0	0.887	0.0223	31.1	0.869	0.0258	26.9
Trifloxistrobin	0.940	0.1067	6.5	0.998	0.2244	3.1	0.999	0.2503	2.8	0.999	0.2801	2.5
Ciprodinil	0.504	0.0144	48.1	0.941	0.0484	14.3	0.948	0.0467	14.8	0.909	0.0715	9.7
Pirimetanil	0.590	0.0192	36.1	0.962	0.0679	10.2	0.982	0.0785	8.8	0.971	0.1320	5.3

R²: Coeficiente de regresión; K: constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: tiempo de vida media (días). Los tratamientos efectuados son: Control (C), Solarización (S), Solarización y ozonización superficial (SOS) y Solarización con ozonización subterránea (SOD).

Tabla 4.10: Parámetros cinéticos calculados según un modelo bifásico para la degradación de los plaguicidas estudiados en suelo durante los distintos tratamientos de remediación realizados en contenedores dentro de un invernadero experimental.

Plaguicidas	C				S				SOS				SOD			
	R ²	K ₁	K ₂	DT ₅₀	R ²	K ₁	K ₂	DT ₅₀	R ²	K ₁	K ₂	DT ₅₀	R ²	K ₁	K ₂	DT ₅₀ / DT ₉₀
Acetamiprid	1.000	11.51	0.0138	0.061b	0.998	3.02 e ⁺⁷	0.0354	7.9 e ⁻⁸ a	0.995	29.69	0.0414	0.22b	0.999	7.71 e ⁺⁶	0.0557	2 e ⁻⁷ a/23.2
Imidacloprid	1.000	338.69	1.21 e ⁻³	64.7c	0.999	0.365	0.0039	3.90b	0.997	19.27	0.0072	0.102a	0.999	13.58	0.0173	0.106a/71.6
Tiacloprid	1.000	11.30	0.0079	0.063a	0.999	1.34 e ⁺⁴	0.0428	2.26b	0.997	49.15	0.0426	2.79b	0.999	0.500	0.0536	2.90b/27.2
Tiametoxam	0.997	6.48	0.0013	0.314b	0.999	3.71	0.0080	0.29b	0.999	4.01 e ⁺⁷	0.0094	2.8e ⁻⁸ a	0.999	5.58 e ⁺³	0.0301	1.6e ⁻⁴ a/15.2
Difenoconazol	0.971	0.013	7.04e ⁻¹¹	76.6c	0.999	0.159	2.21e ⁻³	57.9b	1.000	0.252	0.0084	29.9ab	0.999	0.271	0.0102	19.8a/177.3
Flutriafol	0.998	0.158	0.0044	48.8c	0.999	0.341	0.0033	5.16b	0.998	0.391	0.0055	5.84b	0.999	49.97	0.0124	0.027a/95.5
Miclobutanil	0.999	0.034	1.70 e ⁻³	138.7d	0.998	0.385	0.0040	50.0c	0.995	9.55 e ⁺⁶	0.0067	35.5b	0.999	0.378	0.0082	8.60a/199.6
Penconazol	0.999	0.037	2.21 e ⁻³	118.3d	0.999	0.231	0.0032	41.8c	0.999	0.505	0.0079	24.9b	1.000	0.318	0.0079	11.4a/211.5
Tebuconazol	0.995	0.047	5.14 e ⁻³	44.2c	0.999	0.272	0.0037	35.1bc	0.999	0.391	0.0071	23.3b	0.999	0.313	0.0084	8.40a/190.7
Triadimenol	0.999	0.053	1.44 e ⁻³	75.6c	0.999	0.481	0.0052	20.6b	0.997	2.07 e ⁺³	0.0075	17.8b	0.999	0.322	0.0082	4.60a/158.4
Azoxistrobin	0.968	20.23	0.0096	55.1c	0.965	54.84	0.0126	40.6b	0.994	0.576	0.0130	32.5b	0.998	0.570	0.0107	22.7a/173.2
Piraclostrobin	0.992	1.34 e ⁺⁶	0.0117	24.9a	0.995	10.30	0.0155	21.8a	0.984	9.19	0.0153	27.4a	0.998	1044.7	0.0156	21.9a/125.1
Trifloxistrobin	0.999	93.62	0.0427	0.025b	0.999	0.427	0.1263	2.47c	1.000	0.273	0.0425	2.65c	0.999	967.6	0.1688	0.002a/8.8
Ciprodinil	0.993	7.22	0.0030	52.3c	0.987	3.549	0.0320	10.8b	0.996	5.82	0.0314	11.2b	0.998	259.8	0.0321	1.03a/51.2
Pirimetanil	0.991	0.439	0.0047	22.0c	0.994	2.48 e ⁺⁴	0.0446	6.75b	0.998	0.32	0.0516	6.72b	0.998	0.289	0.0415	3.7a/26.8

R²: Coeficiente de regresión; K₁, K₂: constantes de velocidad (días⁻¹); DT₅₀/ DT₉₀: tiempo necesario para que se produzca el 50-90% de degradación (días). Las distintas letras en la fila “DT50” indican diferencias significativas (p<0,05) entre medias según la prueba de Tukey. Los tratamientos efectuados son: Control (C), Solarización (S), Solarización y ozonización superficial (SOS) y Solarización con ozonización subterránea (SOD).

Los valores de DT_{50} (tiempo necesario para que se produzca la degradación del 50% de plaguicida) obtenidos fueron más bajos para el tratamiento SOD, es decir, con este tratamiento se produjo la degradación de plaguicidas en el suelo de forma más rápida. Los valores variaron entre 0.02 segundos y 3 días para el grupo de los neonicotinoides, entre 0.03 y 20 días para la familia de los triazoles, entre 0.003 y 32 días para las estrobilurinas, y entre 1 y 3 días para las anilopirimidinas. Los neonicotinoides se degradaron de forma muy rápida, no sólo en el tratamiento SOD, también en el tratamiento C (excepto imidacloprid, cuyo valor de DT_{50} fue de 65.7 días).

La mayoría de los plaguicidas estudiados se comportaron como no persistentes ($DT_{50} < 30$ días) cuando se aplicó de forma conjunta la solarización y la ozonización, es decir, en los tratamientos SOS y SOD. Sólo los plaguicidas miclobutanil y azoxistrobin, presentaron valores de DT_{50} ligeramente superiores a 30 (35.5 y 32.5 días respectivamente) en el tratamiento SOS. En general, la velocidad de degradación siguió el siguiente orden: insecticidas neonicotinoides > fungicidas anilopirimidinas > fungicidas triazoles > fungicidas estrobilurinas.

Los valores de DT_{50} obtenidos cuando sólo se aplicó solarización (tratamiento S) fueron inferiores a los que se obtuvieron en estudios previos (Fenoll et al., 2010b), donde se encontraron valores de 79 días para azoxistrobin, 52 días para ciprodinil, 33 días para pirimetanil, 98 días para tebuconazol y 127 días para triadimenol. Estos resultados se obtuvieron en un suelo franco arcilloso. En nuestro trabajo los resultados obtenidos fueron 40.6, 10.8, 6.75, 35.1 y 20.6 días para los plaguicidas citados, respectivamente. Las diferencias observadas pueden atribuirse a las distintas propiedades físico-químicas del suelo utilizado, y a la variación de las condiciones experimentales de cada trabajo.

El efecto general observado al aplicar de forma conjunta las técnicas de ozonización y solarización fue un aumento en la velocidad de degradación de los plaguicidas estudiados. Esto puede deberse tanto a la mayor temperatura del suelo, como al aumento del tiempo acumulado a alta temperatura en los tratamientos S, SOS y SOD. El aumento de temperatura se debe, principalmente, al proceso de solarización. En la Figura 4.29 se observa el número de horas acumuladas a cada temperatura para los distintos tratamientos realizados. La temperatura del suelo se midió a 10 cm de profundidad desde la superficie del mismo.

En el tratamiento C (suelo control) se observó un máximo de 290 horas acumuladas a una temperatura de 27°C, en el suelo S (cubierto con plástico), la temperatura alcanzada fue superior, 33°C. Se encontraron resultados de temperatura similares en estudios previos que fueron realizados utilizando recipientes cilíndricos con 4.5 kg de un suelo de tipo franco arcilloso (36.9% arena, 30.2% limo, 32.9% arcilla, pH: 7.3, CE: 7.3 dSm⁻¹, MO: 3.1%) y colocados en un invernadero experimental ubicado en el sureste de España durante la temporada de verano (Fenoll et al., 2014; Vela et al., 2017).

Los suelos que fueron tratados con ozono, es decir, SOS y SOD, estuvieron sometidos a temperaturas superiores a 50°C durante más tiempo. Así, el suelo tratado con ozono de forma subterránea (SOD) alcanzó la mayor temperatura, 66°C, durante 13 horas. Este hecho puede atribuirse a la reacción de oxidación exotérmica con la materia orgánica del suelo, y a la formación de radicales HO• durante los tratamientos de ozonización (Javorská et al., 2009). Además, un aumento de la temperatura del suelo también puede incrementar la actividad microbiana, la desorción, y la acción de sustancias catalíticas, contribuyendo por lo tanto a la biodegradación de los plaguicidas (Navarro et al., 2007).

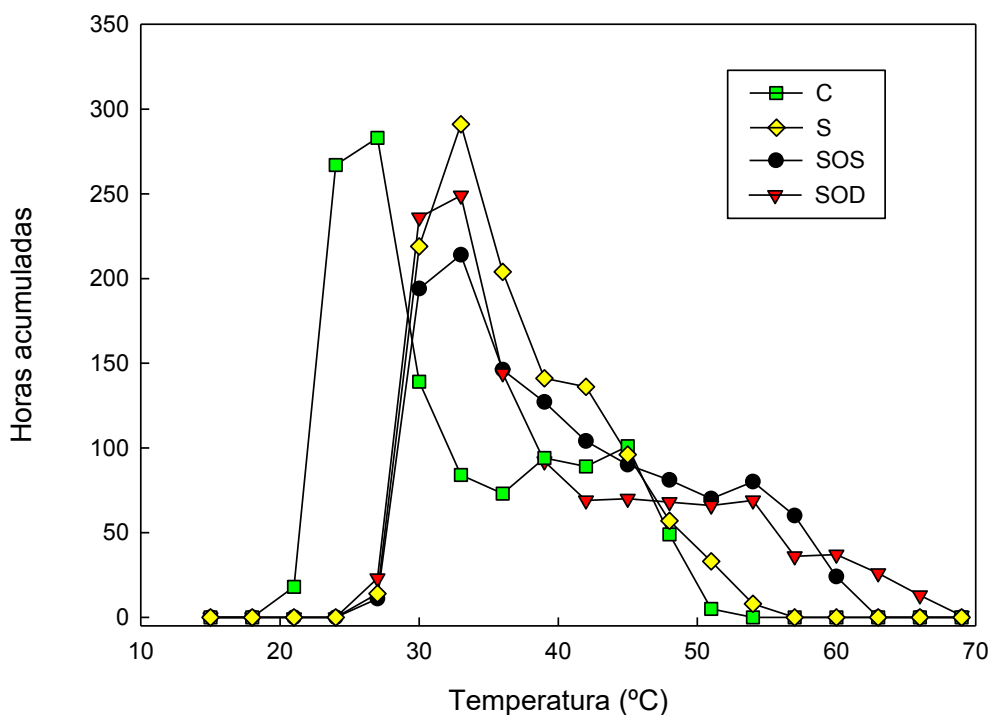


Figura 4.29: Temperatura alcanzada y número de horas acumuladas a esa temperatura para los distintos tratamientos realizados.

Tras 50 días de tratamiento, tal y como aparece en la Tabla 3.3, se observó una reducción de aproximadamente el 10% en la materia orgánica del suelo que fue ozonizado, obteniéndose 1.80% de MO para el tratamiento SOS, y 1.84% para el tratamiento SOD. No se observaron diferencias significativas en la cantidad de MO en los suelos que no fueron tratados con ozono, pues inicialmente la MO medida en el suelo fue 2.05% y tras los tratamientos C y S el contenido en MO fue 2.03% y 1.97%, respectivamente. La materia orgánica del suelo disminuyó como resultado de su reacción con el ozono a lo largo del ensayo. Es decir, la MO del suelo puede consumir parte del oxidante en competencia con los distintos plaguicidas utilizados, por lo que se puede ver modificado su contenido, su composición y su estructura. La mejora observada en la degradación de plaguicidas cuando se aplicó ozono también puede estar relacionada con una disminución en la capacidad de adsorción del suelo debido a un aumento en la fracción ácida de bajo peso molecular, y a la naturaleza hidrófila de la MO del suelo durante el tratamiento de ozonización (Ohlenbusch et al., 1998). Además, como ya se ha comentado, el ozono puede reaccionar directamente con grupos funcionales de moléculas orgánicas presentes en el suelo, generando radicales HO^\bullet , que son especies muy reactivas (Sakshi et al., 2019; Yu et al., 2005).

Por último, tal y como se observa en la Tabla 3.3, inicialmente el suelo tenía un pH de 7.87 y una conductividad eléctrica de 1.08 dS m^{-1} . El aumento de la conductividad eléctrica y la disminución del pH que se observó tras realizar los tratamientos SOS (pH = 7.65; EC = 3.62 dS m^{-1}) y SOD (pH = 7.67; CE = 3.90 dS m^{-1}) puede deberse a la liberación de H^+ , sales, y otros compuestos adheridos a la materia orgánica del suelo (Ghahrchi y Rezaee, 2020; Nagatomo et al., 2015).

4.3.2.- CAPACIDAD DE PENETRACIÓN DEL OZONO

Una de las principales ventajas del uso del ozono gas frente a otros oxidantes es su rápida difusión a través del suelo. Sin embargo, algunos autores (Takayama et al., 2006) indican que el ozono sólo es capaz de penetrar en los primeros 15 - 45 mm de la superficie del suelo. Teniendo en cuenta el estudio realizado sobre el efecto de la capacidad de penetración del ozono en condiciones de laboratorio, se sometió al suelo a los distintos tratamientos de ozonización en condiciones de invernadero experimental (contenedores), con el fin de evaluar la capacidad de penetración del ozono en este caso.

Los plaguicidas estudiados mostraron valores de degradación más altos en la fracción superior del suelo que en la inferior, tal y como se observa en la Figura 4.30. Además, en nuestro caso, también se observó una disminución significativa en los niveles de los residuos de plaguicidas estudiados en la fracción inferior del suelo para todos los tratamientos de remediación realizados. Por lo tanto, los valores de degradación obtenidos, estuvieron en consonancia con los que se obtuvieron cuando se aplicó ozono gas a escala de laboratorio (Apartado 4.2.2.3), donde se obtuvo una mayor eficiencia para la eliminación de plaguicidas en los ensayos de ozonización realizados con un espesor de suelo de 1.5 cm (30 g de suelo), que en los ensayos realizados con un espesor de suelo de 5.0 cm (100 g de suelo).

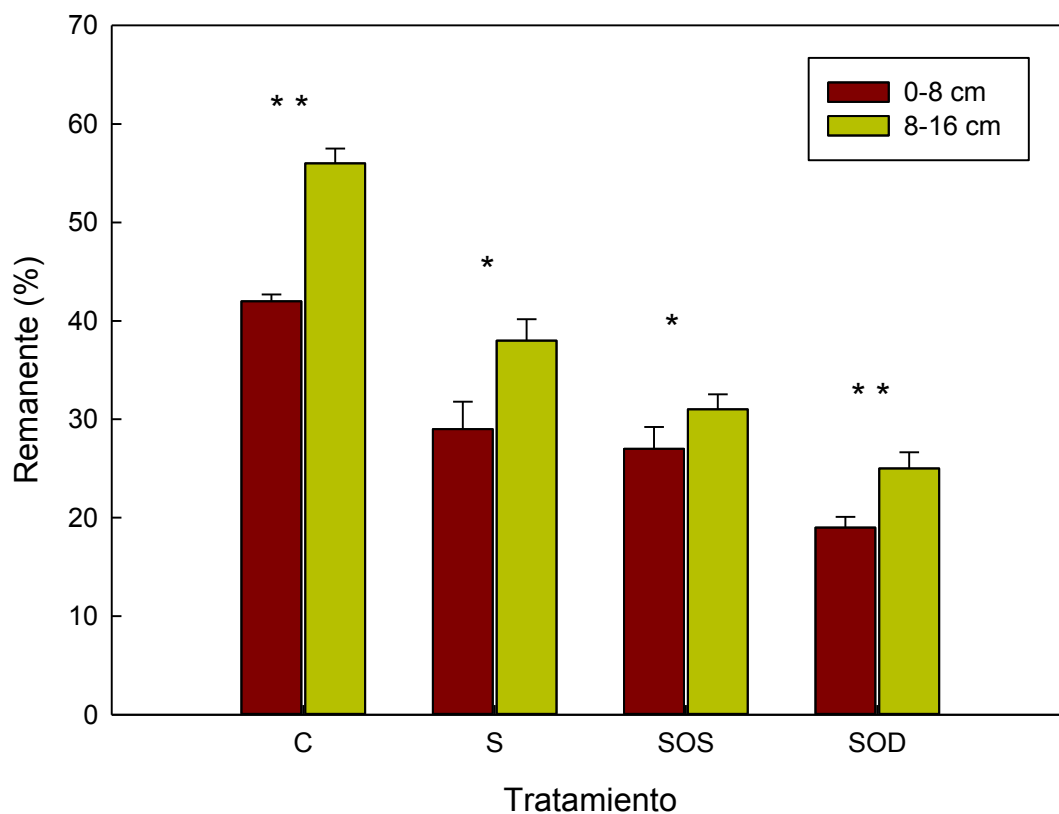


Figura 4.30: Remanente medio (%) de todos los plaguicidas estudiados en dos secciones de suelo (superior e inferior) después de 50 días de tratamiento bajo condiciones de invernadero experimental (contenedores). Los datos son medias \pm DE (n=5). * y ** indican diferencias significativas entre medias a 5 y 1% niveles de probabilidad (ANOVA).

4.3.3.- IDENTIFICACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN

El proceso de degradación de los plaguicidas estudiados conduce a la formación de distintos productos de transformación (PTs) o metabolitos. Es necesario poder identificar los PTs más importantes para predecir el impacto ambiental que pueden provocar, evaluando así la eficiencia de los distintos tratamientos de remediación.

En las Tablas 4.11-4.14, se observan los productos que se han encontrado durante los 4 tratamientos de remediación realizados a escala de contenedores dentro de un invernadero experimental a los distintos tiempos estudiados. La identificación se ha realizado mediante HPLC/ESI⁺/MS/MS, utilizando dos transiciones para cada compuesto. En la Tabla 4.1 se encuentran los tiempos de retención, las transiciones, los voltajes de fragmentación, y las energías de colisión para cada uno de los PTs estudiados.

Durante nuestros ensayos se han encontrado 8 derivados de la familia de los insecticidas neonicotinoides, 2 derivados de la familia de los fungicidas triazoles, 3 de la familia de las estrobilurinas y 2 de la familia de las anilinopirimidinas

En el grupo de los neonicotinoides se han encontrado dos subproductos derivados de acetamiprid, AC-1 y AC-2, que se forman por desmetilación y por escisión oxidativa del grupo cianamina, respectivamente (Shi et al., 2018). Para imidacloprid se han encontrado tres productos de transformación. IM-1 se forma mediante una oxidación secuencial que comienza con la oxidación del puente de metileno, IM-2 por hidroxilación del puente de etileno del anillo de imidazolina, e IM-3 por reducción del grupo nitro a nitrosimina y pérdida adicional del grupo NO para generar formas de guanidina y urea (Sur y Stork, 2003). En el caso de tiametoxam se ha observado que se metaboliza rápidamente a nitroguanidina (TH-1), mientras que su otro producto de transformación (TH-2) se produce por la ruptura del anillo en el enlace éter de la oxadiazina (Karmakar et al., 2009). Finalmente, también aparece un derivado de tiacloprid, T1-1, que se produce tras su hidrólisis (Zhao et al., 2019).

Tabla 4.11: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento C a los distintos tiempos estudiados.

Compuesto	Tratamiento C (días)				
	7	14	21	28	50
AC-1	–	–	–	–	–
AC-2	X	X	X	X	X
IM-1	–	–	X	X	X
IM-2	–	–	–	–	–
IM-3	X	X	X	X	X
IM-4	–	–	–	–	–
TI-1	X	X	X	X	X
TH-1	X	X	X	X	X
TH-2	X	X	X	X	X
DF-1	X	X	X	X	X
TZ-1	X	X	X	X	X
AZ-1	X	X	X	X	X
PR-1	X	X	X	X	X
TR-1	X	X	X	X	X
CY-1	X	X	X	X	X
PY-1	–	–	–	X	X
PY-2	–	–	–	–	–
PY-3	–	–	–	–	–

X indica presencia y – indica ausencia.

Para la familia de los fungicidas triazoles se ha observado que difenoconazol metaboliza al compuesto hidroxilado DF-1. También se ha encontrado el compuesto TZ-1, que es un producto de transformación común de muchos triazoles (Li et al., 2012).

Tabla 4.12: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento S a los distintos tiempos estudiados.

Compuesto	Tratamiento S (días)				
	7	14	21	28	50
AC-1	X	X	X	X	X
AC-2	X	X	X	X	X
IM-1	–	X	X	X	X
IM-2	X	X	X	–	–
IM-3	X	X	X	X	X
IM-4	–	–	–	–	–
TI-1	X	X	X	X	X
TH-1	X	X	X	X	X
TH-2	X	X	X	X	X
DF-1	X	X	X	X	X
TZ-1	X	X	X	X	X
AZ-1	X	X	X	X	X
PR-1	X	X	X	X	X
TR-1	X	X	X	X	X
CY-1	X	X	X	X	X
PY-1	X	X	X	X	X
PY-2	–	–	–	–	–
PY-3	–	–	–	–	–

X indica presencia y – indica ausencia.

Además, durante los distintos tratamientos realizados, se han encontrado los principales productos de transformación de los tres plaguicidas pertenecientes a los fungicidas estrobilurinas estudiados: azoxistrobin (AZ-1, formado por hidrólisis del grupo éster o por desalquilación oxidativa), piraclostrobin (PR-1, formado por desmetoxilación), y trifloxistrobin (TR-1, formado por hidrólisis de la fracción éster para formar el ácido carboxílico correspondiente o por desalquilación oxidativa) (Jorgensen et al., 2012; Kang et al., 2017; You et al., 2012).

Tabla 4.13: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento SOS a los distintos tiempos estudiados.

Compuesto	Tratamiento SOS (días)				
	7	14	21	28	50
AC-1	X	X	X	X	X
AC-2	X	X	X	X	X
IM-1	–	–	X	X	X
IM-2	X	X	X	–	–
IM-3	X	X	X	X	X
IM-4	–	–	–	–	–
TI-1	X	X	X	X	X
TH-1	X	X	X	X	X
TH-2	X	X	X	X	X
DF-1	X	X	X	X	X
TZ-1	X	X	X	X	X
AZ-1	X	X	X	X	X
PR-1	X	X	X	X	X
TR-1	X	X	X	X	X
CY-1	X	X	X	X	X
PY-1	X	X	X	X	X
PY-2	–	–	–	–	–
PY-3	–	–	–	–	–

X indica presencia y – indica ausencia.

Finalmente, para la familia de los fungicidas anilinopirimidinas se ha encontrado un derivado de ciprodinil que se forma por la ruptura del enlace amina (CY-1), y un subproducto de pirimetanil (PY-1), formado a partir de la ruptura del puente amino.

No se han detectado durante los tratamientos otros productos intermedios como IM-4, PY-2 y PY-3.

Tabla 4.14: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento SOD a los distintos tiempos estudiados.

Compuesto	Tratamiento SOD (días)				
	7	14	21	28	50
AC-1	X	X	X	X	X
AC-2	X	X	X	X	X
IM-1	–	–	–	X	X
IM-2	X	X	X	–	–
IM-3	X	X	X	X	X
IM-4	–	–	–	–	–
TI-1	X	X	X	X	X
TH-1	X	X	X	X	X
TH-2	X	X	X	X	X
DF-1	X	X	X	X	X
TZ-1	X	X	X	X	X
AZ-1	X	X	X	X	X
PR-1	X	X	X	X	X
TR-1	X	X	X	X	X
CY-1	X	X	X	X	X
PY-1	–	–	X	X	X
PY-2	–	–	–	–	–
PY-3	–	–	–	–	–

X indica presencia y – indica ausencia.

En las Figuras 4.31-4.34 aparecen las rutas metabólicas propuestas de los compuestos estudiados agrupados por familias, teniendo en cuenta los metabolitos encontrados en los distintos tratamientos de remediación realizados.

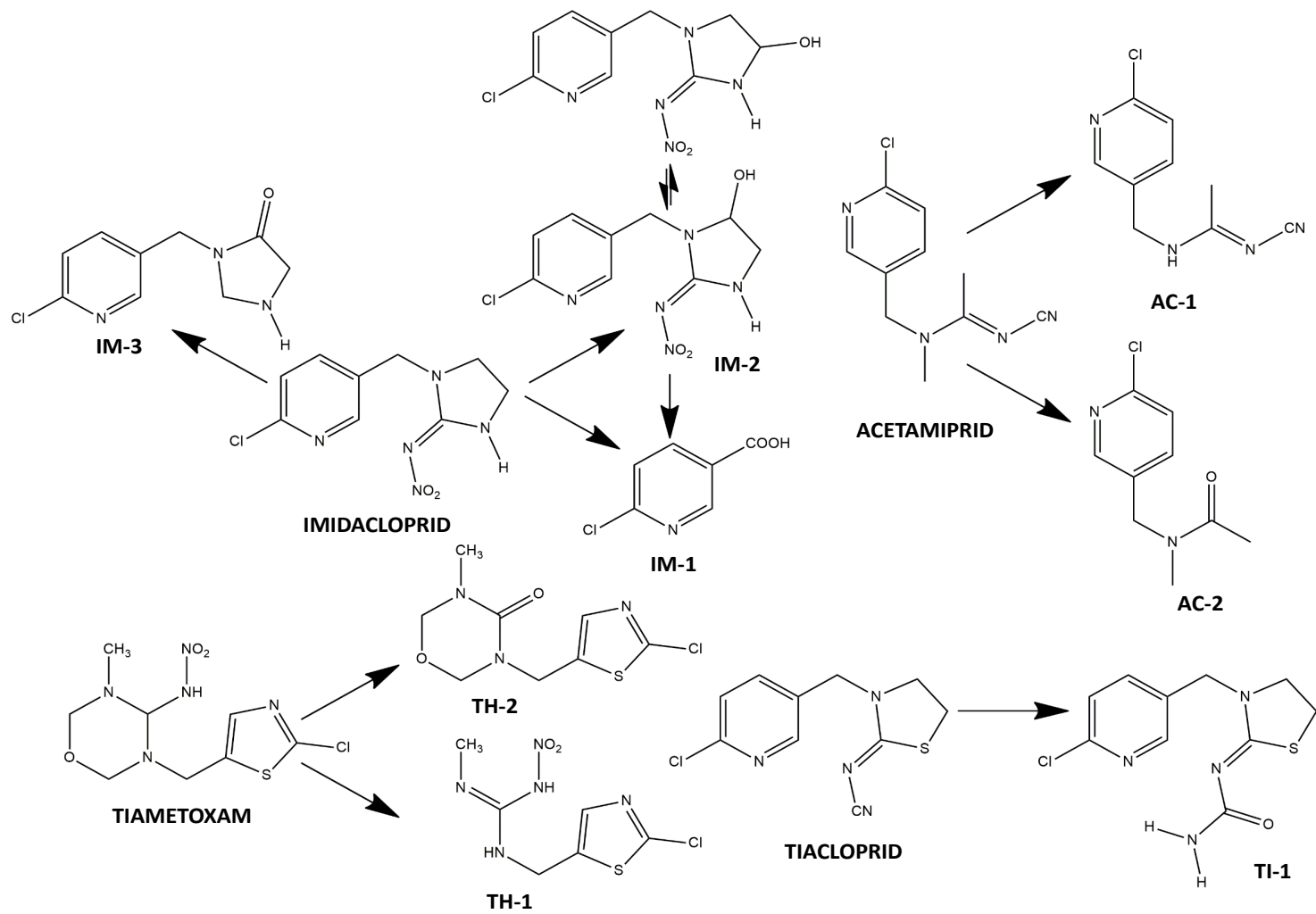


Figura 4.31: Ruta metabólica de los insecticidas neonicotinoides en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.

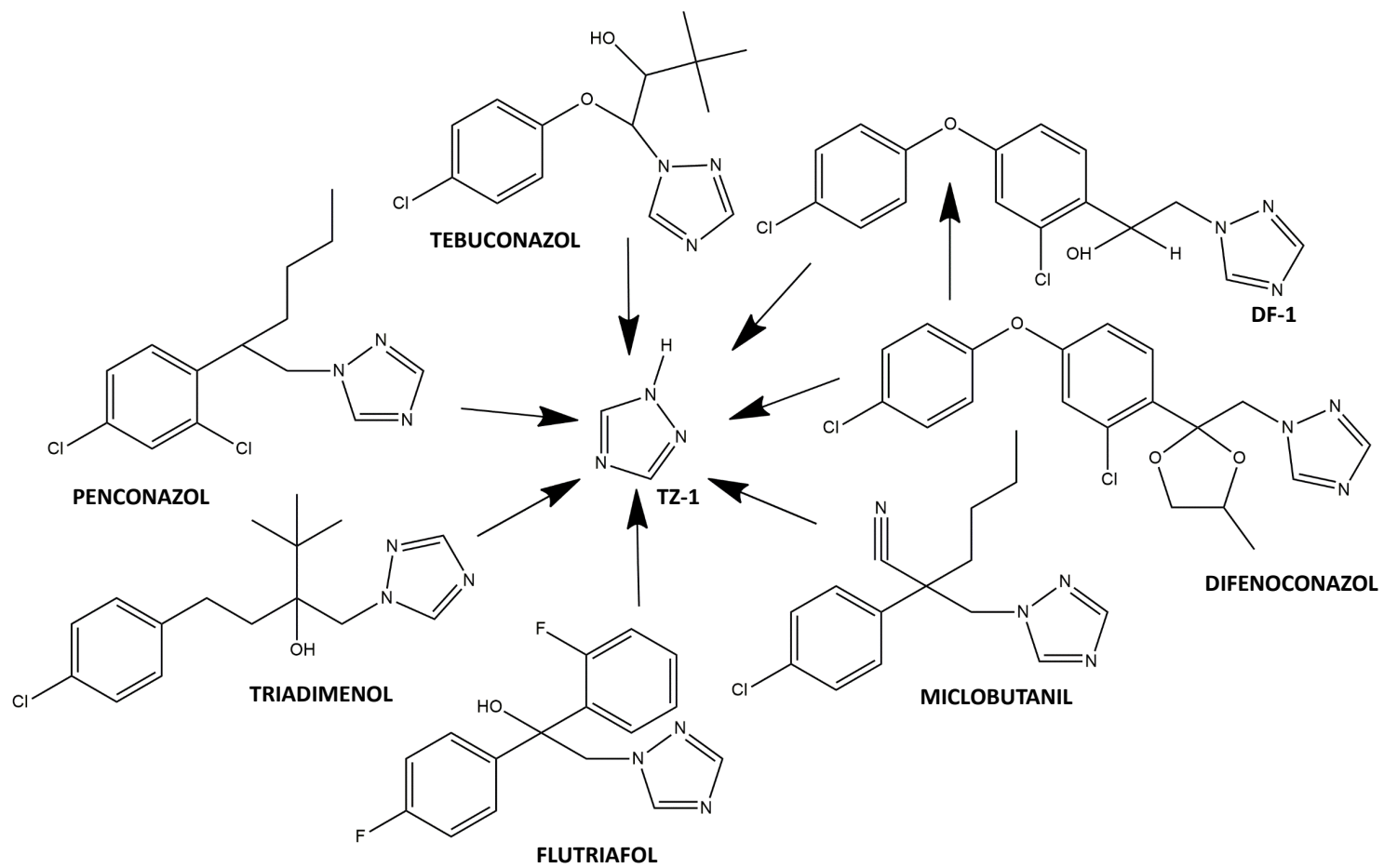


Figura 4.32: Ruta metabólica de los fungicidas triazoles en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.

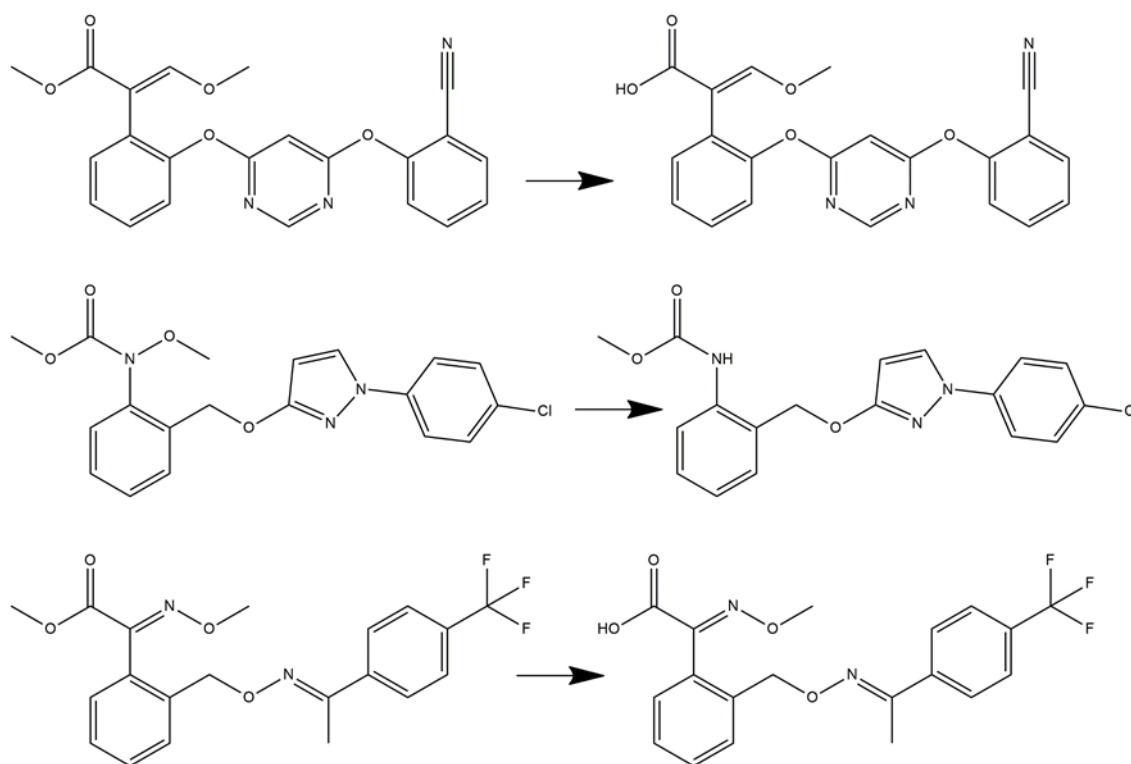


Figura 4.33: Ruta metabólica de los fungicidas estrobilurinas en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.

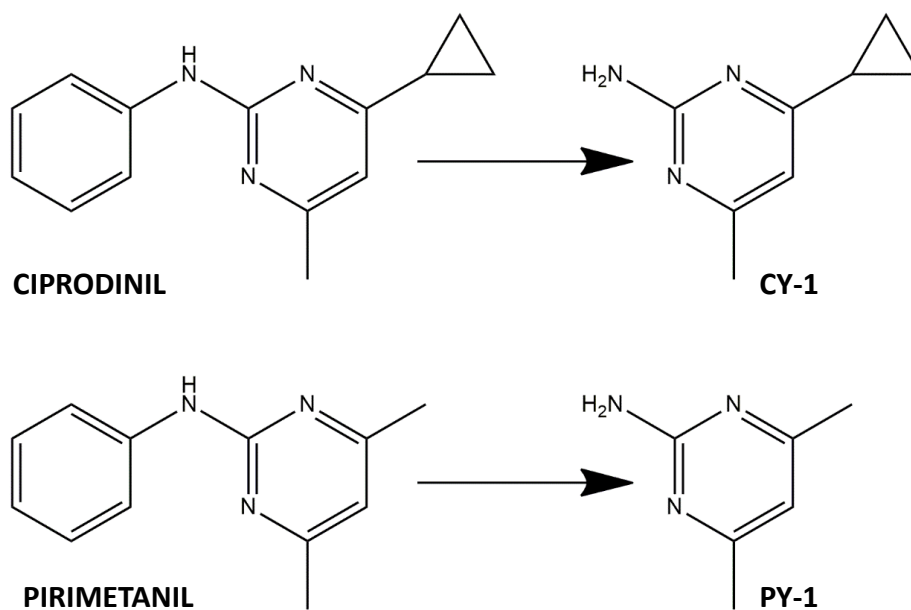


Figura 4.34: Ruta metabólica de los fungicidas anilino-pirimidinas en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.

4.3.4.- COSTE ECONÓMICO

La valoración de los costes, y la evaluación comparativa de dichos costes para las diferentes posibilidades tecnológicas existentes, es una de las principales consideraciones en el proceso de toma de decisiones. Los costes asociados a la descontaminación de suelos son muy variables, y dependen del contaminante, de las propiedades del suelo, de las condiciones del lugar, y del volumen de material que hay que remediar (Morillo y Villaverde, 2017). En este caso, se ha llevado a cabo un pequeño estudio de costes a esta escala de invernadero experimental (contenedores). El coste del tratamiento de solarización y ozonización de forma subterránea (SOD) se muestra en la Tabla 4.15. Se ha tenido en cuenta que el tratamiento de solarización es efectivo sólo durante 6 meses (tiempo en el que se alcanzan las mayores temperaturas en Murcia), por lo que la capacidad de tratamiento (CT) de nuestro sistema se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$CT \text{ (kg año}^{-1}\text{)} = (M \times 182.5) / (DT_{90})$$

$$CT \text{ (m}^2 \text{ año}^{-1}\text{)} = (S \times 182.5) / (DT_{90})$$

donde M es la masa de suelo tratado, S es la superficie del suelo tratado y DT_{90} es el tiempo necesario para que se produzca la disipación del 90% del plaguicida presente en el suelo.

El coste del tratamiento SOD, es decir, tratamiento donde la aplicación de ozono se realizó de manera subterránea, se estimó en 49.75 € kg⁻¹ o 7462.37 € m⁻². Este valor es bastante alto debido a la escasa cantidad de suelo que ha sido tratado, tanto en masa (75 kg) como en superficie (0,5 m²). La estructura de costes responde a una economía de escala, o lo que es lo mismo, el coste unitario total del tratamiento (€ kg⁻¹ o € m⁻²) es inversamente proporcional a la masa o superficie del suelo tratado. Sólo aumenta de forma proporcional con la cantidad de suelo tratado el coste de los recipientes, de las tuberías y del agua. Debido al alto valor, el coste total del tratamiento sólo sería tolerable a escala de laboratorio.

Tabla 4.15: Evaluación económica del tratamiento de solarización y ozonización en suelo (tratamiento SOD) a escala de contenedores en un invernadero experimental.

		Tratamiento SOD
I. INGENIERÍA, GENERADOR Y DESTRUCTOR DE OZONO (€ año⁻¹) *		1440.00
II. COSTE DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (€ año⁻¹)		2.5% I 36.00
III. COSTE DE CONSUMIBLES (€ año⁻¹)		Precio unitario
Recipientes y tuberías (€ kg ⁻¹)	0.063 €	5.00
Plástico polietileno (€ kg ⁻¹)	0.006 €	0.48
	Total Material	5.48
IV. COSTE SERVICIOS (€ año⁻¹)		Precio unitario
Agua (€ L ⁻¹)	0.0025	0.02
Electricidad (€ kW ⁻¹ h)	0.15	1445.40
	Total Servicios	1445.42
	TOTAL I+II+III+IV	2926.89
V. GASTOS GENERALES (€ año⁻¹)		10% I+II+III+IV 292.69
	TOTAL I+II+III+IV+V	3219.58
	DT ₉₀	211.5
Capacidad tratamiento (CT) (kg año ⁻¹ /m ² año ⁻¹)		64.72 / 0.43
COSTE TRATAMIENTO (€ kg⁻¹/€ m²)		49.75 / 7462.37

* El coste del generador y destructor de ozono se ha calculado sobre la base de un período de 10 años.

4.4.- ENSAYOS EN INVERNADERO EXPERIMENTAL (PARCELAS)

4.4.1.- REMEDIACIÓN INVERNAL

Tras una búsqueda bibliográfica exhaustiva, no se ha encontrado ningún trabajo a escala de campo sobre la aplicación de la técnica de ozonización de forma individual o combinada con otra tecnología para la descontaminación de suelos con residuos de plaguicidas. Por tanto, una vez llevados a cabo los ensayos de remediación usando contenedores en un invernadero experimental, se evaluó la eficacia de estos tratamientos en parcelas de un invernadero experimental. Los ensayos se realizaron durante los meses de febrero y marzo de 2020 en un invernadero ubicado en Torre Pacheco, Murcia. En este ensayo se realizaron cinco tratamientos de remediación distintos: i) suelo control (C), ii) suelo solarizado (S), iii) suelo solarizado y con aplicación de ozono de manera superficial (SOS), iv) suelo solarizado y con aplicación de ozono de manera subterránea (SOD), y v) suelo solarizado y con aplicación de ozono de forma superficial y subterránea de forma simultánea (SODS).

Se midió la cantidad remanente (%) de plaguicidas presente en el suelo tras los tratamientos de remediación a tres tiempos distintos: T0 (1h después de la contaminación del suelo con plaguicidas), T1 (25 días después de la contaminación del suelo con plaguicidas) y T2 (50 días después de la contaminación del suelo con plaguicidas). Se realizaron 3 repeticiones para cada medida. Los resultados medios obtenidos para cada familia de plaguicidas aparecen en las Figuras 4.35-4.38.

La concentración inicial de los plaguicidas estudiados en T0 (1h después de la contaminación del suelo con plaguicidas) osciló entre 0.86 y 1.27 $\mu\text{g g}^{-1}$. Tras 50 días de tratamiento (T2) se observó una disminución importante en la cantidad de plaguicidas presente en el suelo, especialmente, en los ensayos donde éste fue tratado con ozono tanto de forma superficial como subterránea.

En la Figura 4.35, donde aparece el resultado del remanente de los insecticidas neonicotinoides tras 50 días desde el comienzo del ensayo, se observa que para el tratamiento C los valores medidos oscilaron entre 70 y 90%, para el tratamiento S entre 55 y 100%, para el tratamiento SOS entre 50 y 95%, para el SOD entre 22 y 59% y, finalmente, para el tratamiento SODS entre 11 y 22%. Los mayores resultados de degradación se obtuvieron cuando se produjo la solarización y la ozonización superficial

y subterránea de forma simultánea, llegando a obtener valores de degradación de plaguicidas en el suelo que oscilaron entre 78 y 89%. Dentro de esta familia de plaguicidas, acetamiprid y tiaclopid presentaron resultados muy similares de degradación en todos los tratamientos. Imidacloprid y tiametoxam también mostraron resultados muy parecidos entre sí, presentando una degradación más baja que la obtenida con los dos plaguicidas anteriores.

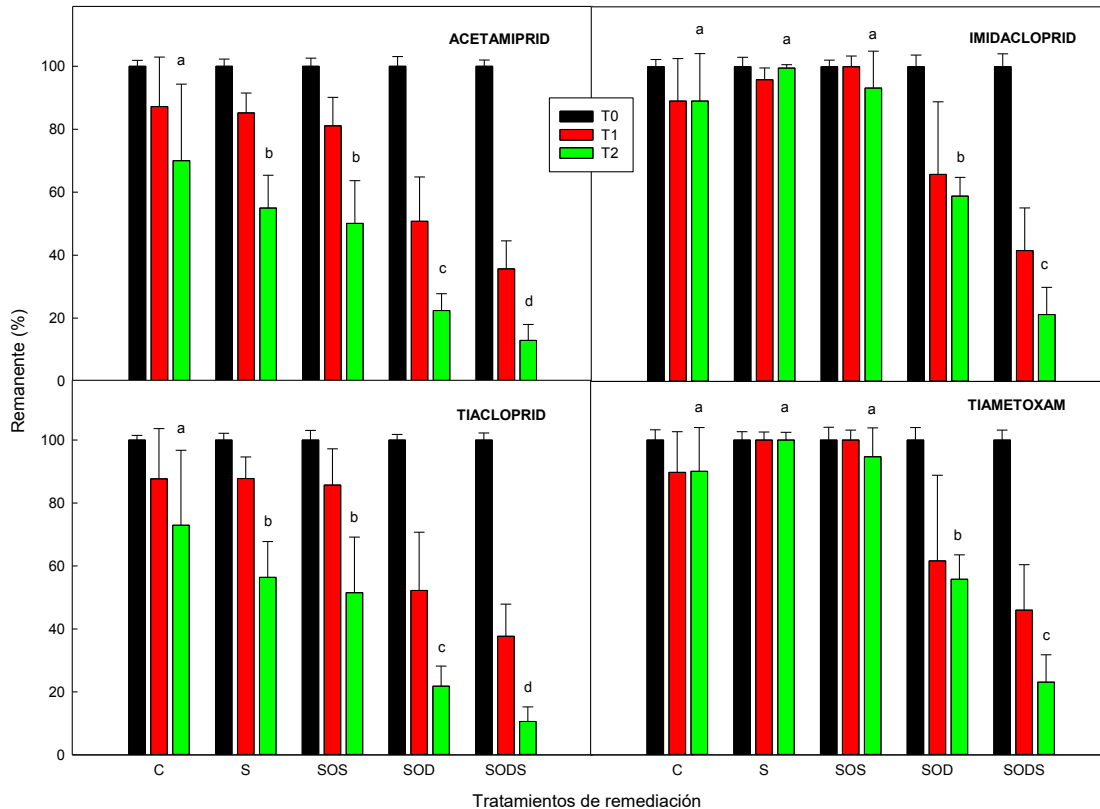


Figura 4.35: Remanente (%) de los insecticidas neonicotinoides tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas). Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

En la Figura 4.36 aparecen los resultados para los fungicidas triazoles. Para este grupo de plaguicidas, los valores de degradación medidos 50 días después de haber contaminado el suelo fueron más bajos que para la familia de los neonicotinoides en todos los tratamientos realizados. Este comportamiento ya fue observado previamente en los ensayos llevados a cabo en contenedores en un invernadero experimental. Los valores de

remanente medidos oscilaron entre 89 y 95% para el tratamiento C, entre 98 y 100% para el tratamiento S, entre 99 y 100% para el tratamiento SOS, entre el 73 y el 82% para el tratamiento SOD, y entre el 27 y el 40% para el tratamiento SODS. La mayor degradación se alcanzó con el tratamiento SODS para tebuconazol.

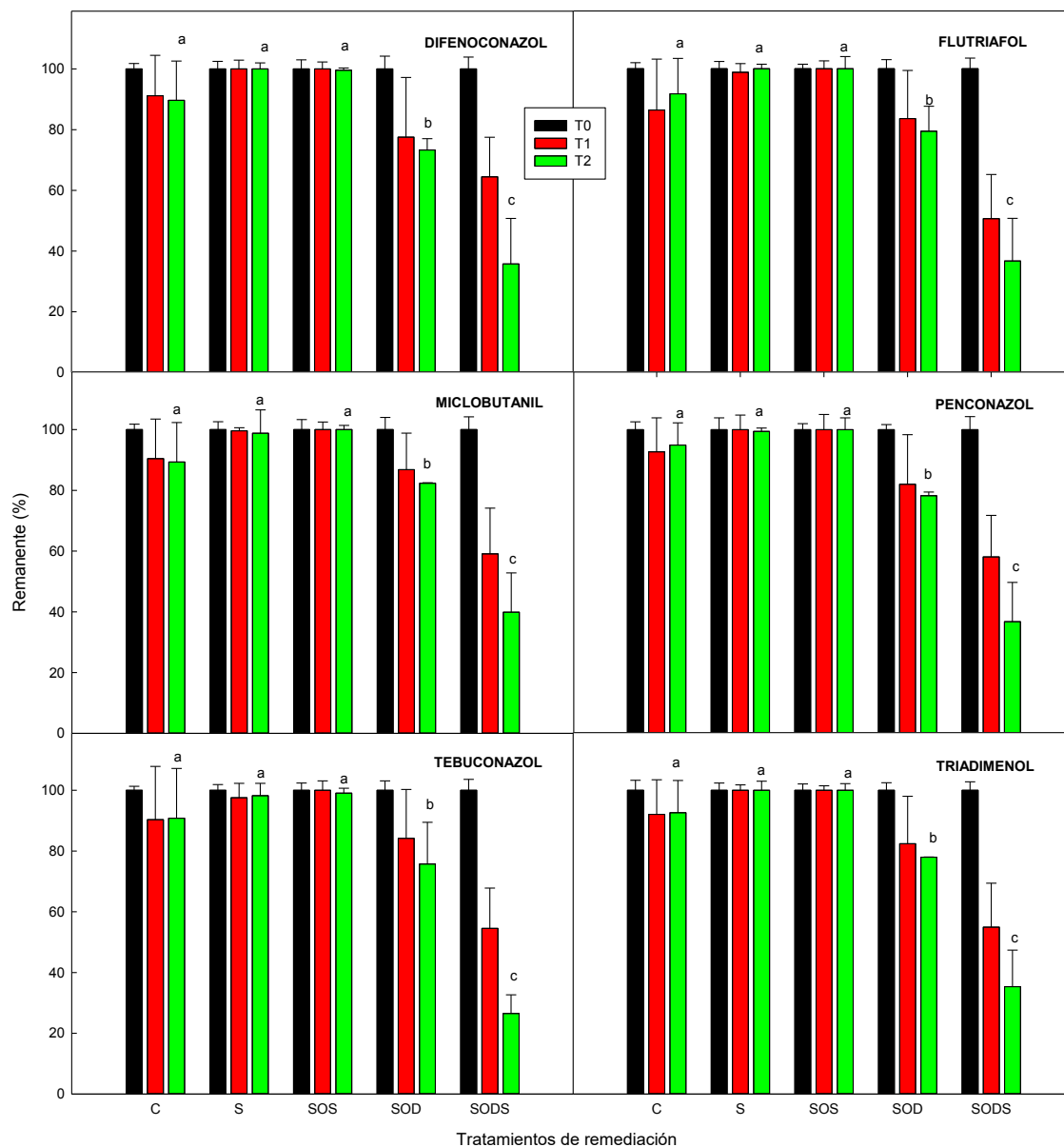


Figura 4.36: Remanente (%) de los fungicidas triazoles tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas). Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

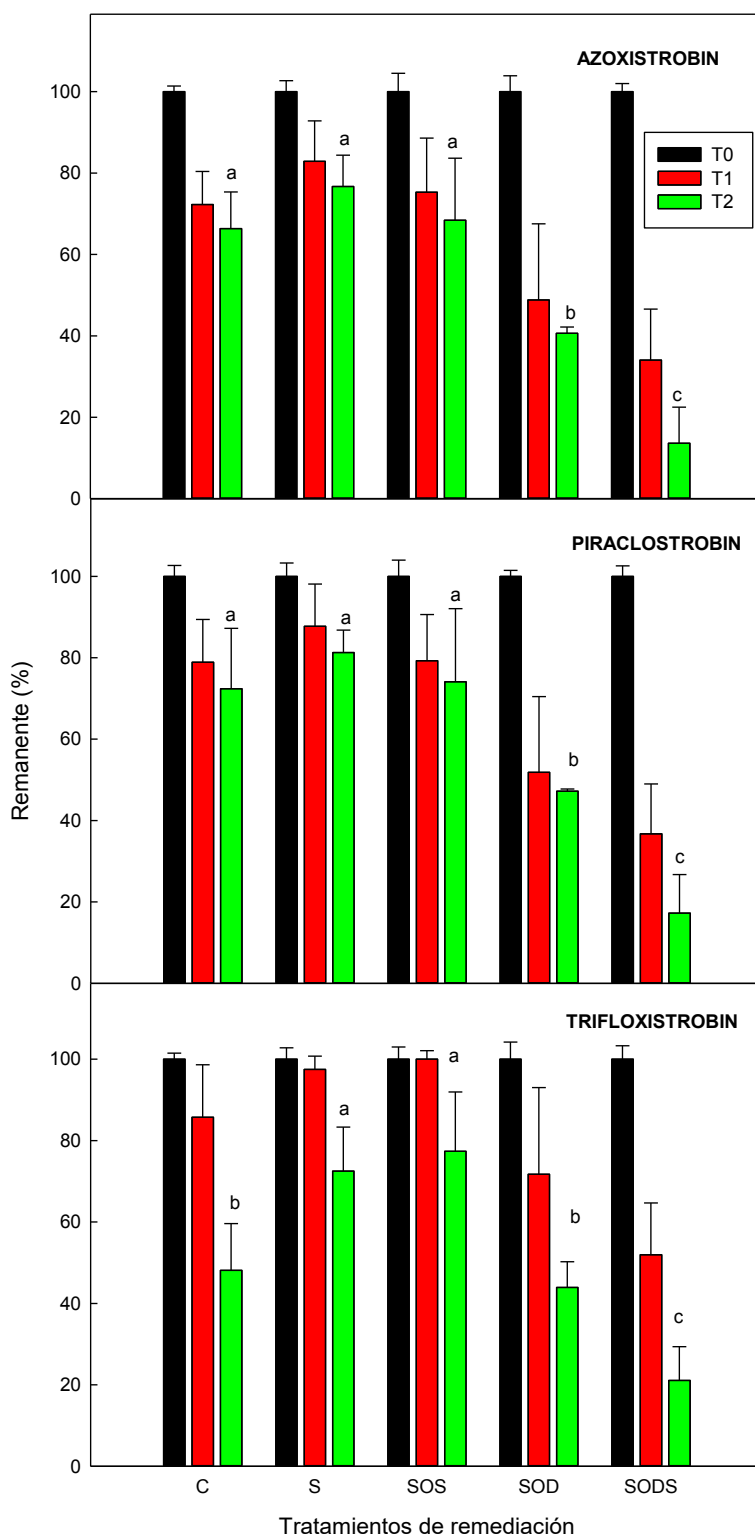


Figura 4.37: Remanente (%) de los fungicidas estrobilurinas tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas). Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

En el caso de los fungicidas estrobilurinas (Figura 4.37), los valores de remanente obtenidos oscilaron entre el 48 y el 72% para el tratamiento control, entre el 73 y el 81% para el tratamiento S, entre el 68 y el 77% para el tratamiento SOS, entre el 41 y el 47% para el tratamiento SOD y, por último, para el tratamiento SODS los valores oscilaron entre el 14 y el 21%. Los mejores resultados de degradación se obtuvieron para azoxistrobin con el tratamiento SODS.

Finalmente, en el grupo de las anilino pirimidinas, se obtuvieron valores del 86% de remanente para el tratamiento C en los dos compuestos estudiados, valores entre 77 y 88% para el tratamiento S, valores entre 65 y 84% para el tratamiento SOS, valores entre 39 y 50% para el tratamiento SOD, y valores comprendidos entre 11 y 17% para el tratamiento SODS. El fungicida que más se degradó en esta familia fue pirimetanil (Figura 4.38).

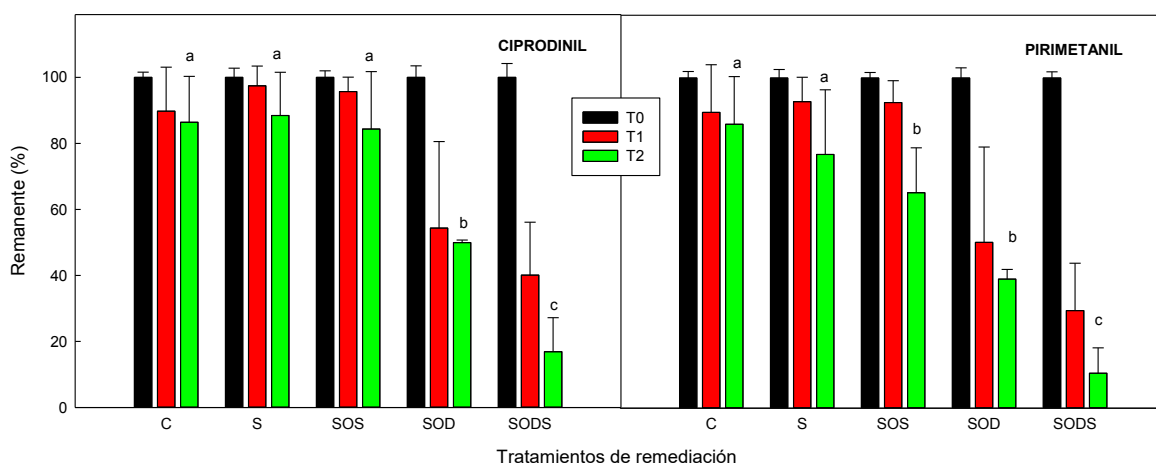


Figura 4.38: Remanente (%) de los fungicidas anilino pirimidinas tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas). Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

En general, en todos los tratamientos en los que se aplicó ozono (especialmente en los tratamientos SOD y SODS) se produjo una mayor degradación de los plaguicidas estudiados frente a los tratamientos donde no se aplicó (C y S). Tal y como ya se ha comentado para el grupo de los insecticidas neonicotinoides, para el resto de familias de plaguicidas también fue más efectivo el tratamiento SODS, es decir, se obtuvieron mejores valores de degradación de plaguicidas en suelo con el tratamiento que combina la solarización con la aplicación de ozono simultáneamente tanto de forma superficial

como subterránea. La mayor degradación observada puede deberse a las especies reactivas que están involucradas en la ozonización, O_3 y radicales HO^\bullet principalmente (Chen et al., 2017). En general, la eficiencia de degradación aumentó siguiendo la tendencia $C < S \approx SOS < SOD < SODS$. El tiempo de duración del tratamiento efectuado es directamente proporcional a la degradación de plaguicidas producida, así, los mayores valores de degradación se producen tras 50 días de tratamiento.

En la degradación de los plaguicidas, como ya se ha comentado en los ensayos realizados previamente (en condiciones de laboratorio y en contenedores en un invernadero experimental), influye la distinta temperatura que se alcanza en el suelo control y en el suelo cubierto con plástico. En la Figura 4.39, se representan las horas acumuladas frente a la temperatura alcanzada durante los distintos tratamientos realizados.

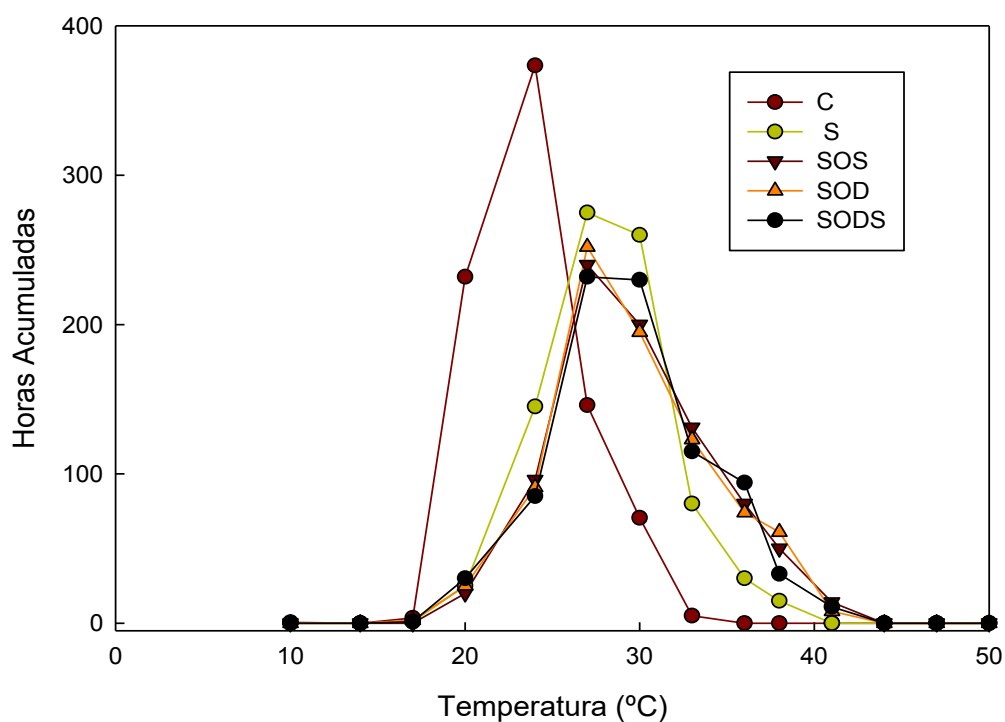


Figura 4.39: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante los distintos tratamientos de remediación invernal en invernadero experimental (parcelas).

Se observó una mayor temperatura del suelo, y un mayor número de horas acumuladas a alta temperatura, en los tratamientos en los que el suelo se cubre con plástico, es decir, en los tratamientos S, SOS, SOD y SODS. Estos resultados coinciden con los obtenidos en trabajos previos (Vela et al., 2017; Fenoll et al., 2014). Además, los suelos que han sido tratados con ozono (SOS, SOD y SODS) alcanzaron temperaturas superiores a 33 °C durante más tiempo, con un máximo alcanzado entre 36 y 38 °C. Esto puede estar relacionado con la destrucción de aproximadamente un 20 - 30% de la MO del suelo durante los tratamientos de ozonización, lo que provocaría una liberación de calor en el mismo (Javorská et al., 2009).

Así, tal y como se observa en la Tabla 3.4 (características del suelo utilizado en los ensayos en parcelas de un invernadero experimental al inicio y tras los tratamientos de remediación realizados), se produjo una disminución en el contenido de MO del suelo, pasando del 0.27% a 0.22, 0.20 y 0.19% respectivamente, para los tratamientos SOS, SOD y SODS. Estos datos concuerdan con los obtenidos en estudios anteriores (Díaz-López et al., 2021).

En los resultados mostrados en la Tabla 3.4 también se encontró una disminución en los valores de pH del suelo. Inicialmente, el pH medido fue 7.96 y los valores obtenidos tras cada tratamiento fueron 7.65 para C, 7.48 para S, 7.40 para SOS, 7.24 para SOD, y 7.14 para el tratamiento SODS. Además, se observó un aumento en la conductividad eléctrica (CE). Los valores obtenidos (medidos en dS m^{-1}) fueron 0.92, 1.45, 1.56, 1.72, 2.30 y 2.74 para la medida inicial y los tratamientos C, S, SOS, SOD y SODS, respectivamente. Estos hechos pueden explicarse por el poder oxidativo del O_3 sobre la MO del suelo, y la posterior liberación de iones H^+ , sales, y otras sustancias unidas a la MO del suelo durante el tratamiento de ozonización (Martínez-Escudero C.M. et al., 2022).

Finalmente, la fracción de iones inorgánicos presentes en el suelo puede también reaccionar con el O_3 . En consonancia con otros estudios, se ha observado que la concentración de nitrato aumentó durante los tratamientos de ozonización (pasando de un valor inicial de 0.02 a 0.24 g kg^{-1} tras el tratamiento SODS), esto es consecuencia de la oxidación de la MO, plaguicidas, amoníaco y nitrito presentes en el suelo (Sharma y Graham, 2010; Mitsugi et al., 2014). Se observó que la concentración de nitrito disminuyó durante los tratamientos de ozonización (pasando de 0.76 al inicio a 0.35 mg kg^{-1} tras el

tratamiento SODS), debido a que el O_3 reacciona rápidamente con el nitrito oxidándolo a nitrato (Sonntag y Gunten, 2012). Según Mitsugi et al. (2014), también se puede observar un aumento de la formación de amoníaco durante los tratamientos con ozono debido a la descomposición de sustancias orgánicas del suelo. Estas amonificación y nitrificación observadas al aplicar gas ozono a escala de invernadero experimental también se observó con los estudios de ozonización que se llevaron a cabo a escala de laboratorio, cuyos resultados, para los 4 tipos de suelo estudiados, aparecen en la Figura 4.40.

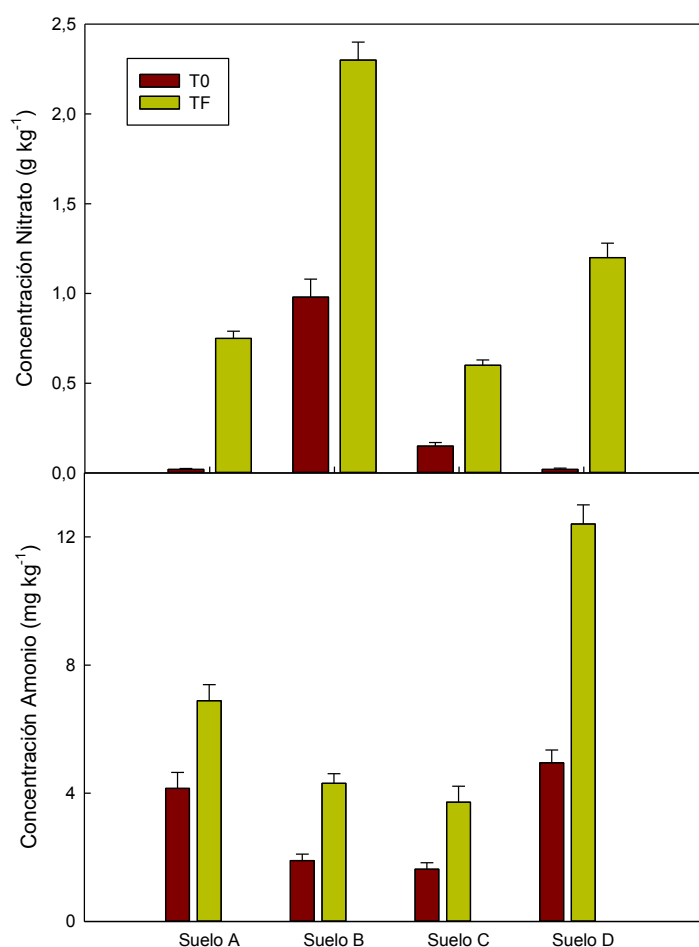


Figura 4.40: Concentraciones de NH_4^+ y NO_3^- en los distintos suelos estudiados tras los tratamientos de ozonización a escala de laboratorio a T0 (0 días) y TF (7 días).

Sin embargo, la capacidad del ozono para oxidar al amoníaco es controvertida debido a la complejidad de las vías de reacción existentes (Krumins et al., 2001; Lin y Wu, 1996; Singer y Zilli, 1975; Colberg y Lingg, 1978). En nuestros ensayos, la concentración de amoníaco no disminuyó durante nuestro período de aplicación de ozono

en parcelas de un invernadero experimental probablemente debido a la lenta velocidad de la reacción de oxidación de este catión.

Finalmente, apenas se notaron diferencias tras los tratamientos de ozonización en el caso de los iones HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Na^+ y K^+ (tal y como se observa en la Tabla 3.4). Otros iones inorgánicos, como Cl^- y Ca^{2+} , sí que mostraron pequeñas diferencias antes y después de los tratamientos de ozonización.

En resumen, cuando el suelo fue tratado con ozono gas, disminuyó su contenido en MO y aumentó tanto su acidez, como la cantidad de nutrientes nitrogenados presentes en el mismo.

4.4.2.- REMEDIACIÓN ESTIVAL

Después de llevar a cabo la remediación del suelo durante los meses de febrero y marzo, las parcelas del invernadero experimental no se sometieron a ningún otro tratamiento hasta que se repitió el ensayo durante los meses de junio y julio de 2020, cuando se volvieron a realizar tres nuevos tratamientos de remediación: C (suelo control), S (suelo solarizado y sin ozonización) y SODS (suelo solarizado y aplicación de ozono de forma superficial y subterránea simultáneamente). Los tratamientos se aplicaron durante 25 días en las parcelas anteriormente sometidas a los tratamientos de remediación invernal C, S y SOS, es decir, en aquellas que sufrieron una degradación de plaguicidas en suelo más baja.

La concentración inicial de los plaguicidas estudiados osciló entre 0.51 y 0.94 $\mu\text{g g}^{-1}$ para piraclostrobin y penconazol, respectivamente. Se han eliminado los plaguicidas tebuconazol, trifloxistrobin y pirimetanil del estudio en este ensayo porque sus concentraciones iniciales, tras analizar los plaguicidas presentes en el suelo en el mes de junio, eran tan bajas que se han despreciado. En la Figura 4.41 aparecen los datos del porcentaje de remanente de plaguicidas que apareció en el suelo para las familias de los insecticidas neonicotinoides y los fungicidas estrobilurinas.

Como se observa, el comportamiento de ambas familias de plaguicidas fue bastante similar en los 3 tratamientos aplicados. La degradación observada para el tratamiento C fue prácticamente nula, osciló entre 0.5 y 4.9% para azoxistrobin y

tiametoxam, respectivamente. Para el tratamiento S los valores de degradación oscilaron entre 0.5 y 11.8% para azoxistrobin y tiacloprid, respectivamente. Los mejores resultados de degradación se observaron cuando el suelo fue tratado con ozono de forma superficial y subterránea de forma simultánea, es decir, en el tratamiento SODS. En este último caso, los resultados de degradación oscilaron entre 33.6 % para piraclostrobin, y 40.4% para tiametoxam.

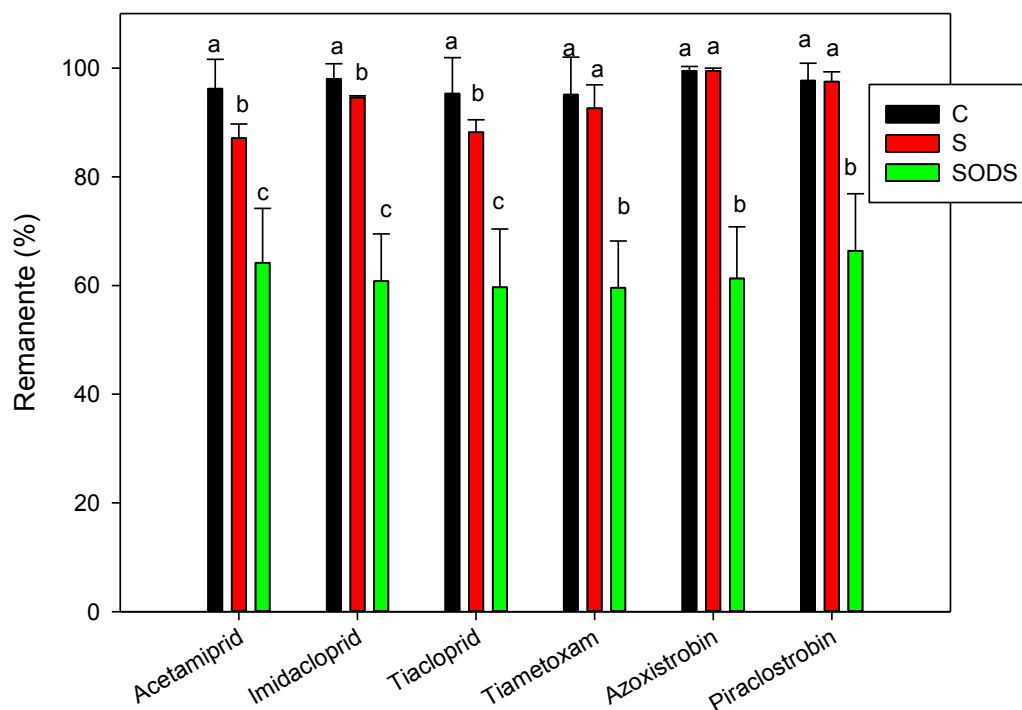


Figura 4.41: Remanente (%) de los plaguicidas neonicotinoides y estrobilurinas tras realizar durante 25 días los distintos tratamientos de remediación estival en parcelas de un invernadero experimental. Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

En la Figura 4.42 aparecen los datos del porcentaje de remanente de plaguicidas encontrado en el suelo para las familias de los fungicidas triazoles y anilopirimidinas. Igual que en el caso anterior, el comportamiento de estas 2 familias fue bastante similar entre sí. Durante los tratamientos C y S apenas se produjo degradación, sin embargo, en el tratamiento SODS los valores de degradación obtenidos oscilaron entre 26.5% para miclobutanil, y 33.8% para ciprodinil.

Comparando estos resultados, obtenidos tras 25 días de aplicación de ozono tanto de forma superficial como subterránea durante los meses de junio/julio, con los obtenidos en T1 (25 días) durante el tratamiento SODS realizado durante los meses de febrero/marzo (remediación invernal), observamos que la degradación en verano ha sido más baja de lo que cabía esperar. Así, durante la remediación invernal se alcanzó un valor medio de degradación del 53.7%, mientras que durante la remediación estival tan sólo se consiguió una degradación media del 34%.

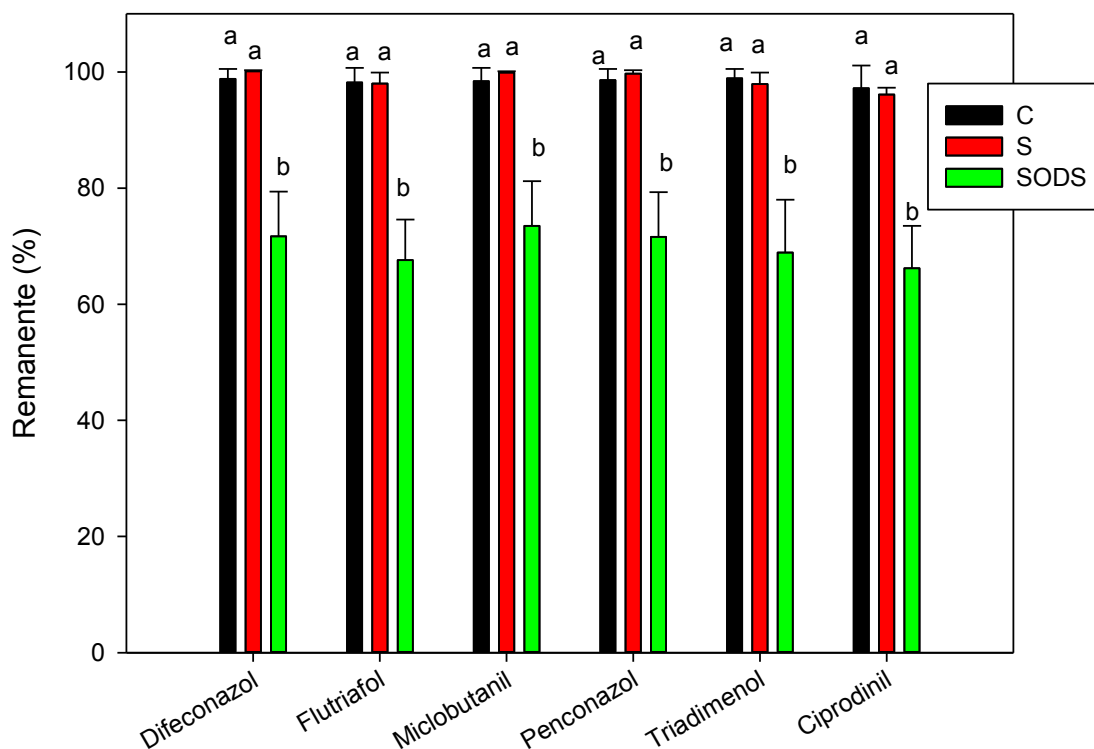


Figura 4.42: Remanente (%) de los plaguicidas triazoles y anilino pirimidinas tras realizar durante 25 días los distintos tratamientos de remediación estival en parcelas de un invernadero experimental. Los datos son medias \pm DE (n=3). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre medias según la prueba de Tukey.

Así, a pesar del aumento de temperatura que se produce durante los meses de verano (Figura 4.43), lo que favorece la degradación de plaguicidas, los resultados de degradación obtenidos fueron más bajos que los que se obtuvieron en el ensayo invernal. Esto se puede explicar debido a que, durante los 4 meses transcurridos entre ambos tratamientos, la mayoría de los plaguicidas quedaron relativamente adheridos al suelo,

disminuyendo su disponibilidad en el mismo, lo que provocó que la degradación debida a la solarización y a la ozonización se viese afectada de forma significativa.

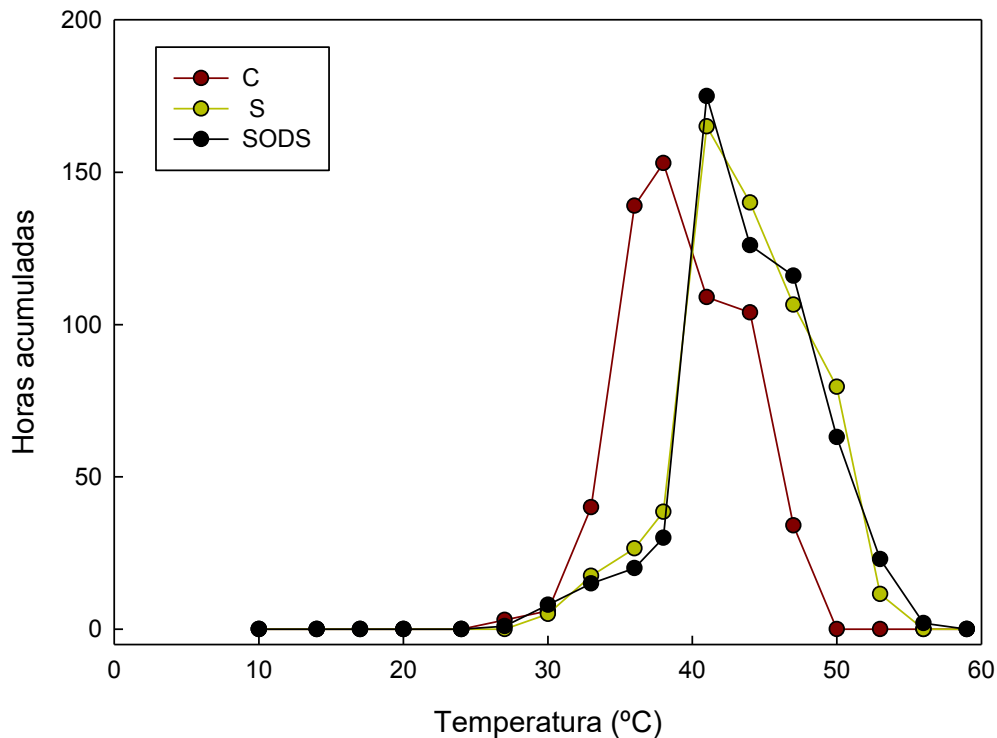


Figura 4.43: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante los distintos tratamientos de remediación estival en invernadero experimental (parcelas).

El comportamiento de los plaguicidas en el suelo está controlado por procesos de adsorción-desorción. Estos procesos se ven afectados por las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas y del suelo. El grado de adsorción de los plaguicidas en el suelo depende de la MO del mismo, principalmente en suelos “envejecidos”, es decir, en suelos que fueron contaminados con plaguicidas hace un tiempo. El tiempo de residencia de los plaguicidas en el suelo hace que los contaminantes se queden fuertemente adsorbidos, disminuyendo así su disponibilidad para degradarse (Pignatello y Xing, 1995; Luthy et al., 1997; Reichenberg y Mayer, 2006). Así, cuando un plaguicida está fuertemente adsorbido, cambia su actividad biológica, su movilidad, y su capacidad para contaminar, por lo que también cambia su persistencia en el suelo. Para predecir la disponibilidad de los plaguicidas se suele usar el coeficiente de distribución (K_d), y el coeficiente de adsorción de carbono orgánico del suelo (K_{OC}), que describen la retención

de plaguicidas en el suelo (Weber et al., 2004; Dann et al., 2006; Bernard et al., 2005). Generalmente, los plaguicidas con $K_{OC} < 100$ presentan baja adsorción.

Tal y como se observa en la Tabla 4.16, los valores de $\log K_{OC}$ obtenidos para 8 de los 12 plaguicidas estudiados fueron superiores a 2 ($K_{OC} > 100$), lo que indica que presentan una importante adsorción en el suelo denominado A.

Tabla 4.16: Valores de K_d y K_{OC} obtenidos para el suelo A.

Plaguicidas	K_d	K_{OC}	$\log K_{OC}$
Acetamiprid	0.06	40.9	1.61
Imidacloprid	0.06	42.9	1.63
Tiacloprid	0.06	41.5	1.62
Tiametoxam	0.15	104.0	2.02
Difenoconazol	2.57	1834.0	3.26
Flutriafol	0.08	54.8	1.74
Miclobutanil	0.24	171.0	2.23
Penconazol	0.79	562.0	2.75
Triadimenol	0.15	104.0	2.02
Azoxistrobin	0.36	255.0	2.41
Piraclostrobin	2.81	2005.0	3.30
Ciprodinil	12.67	9053.0	3.96

K_d : Coeficiente de distribución; **K_{OC} :** Constante de adsorción del carbono orgánico en el suelo.

De forma paralela, se realizaron ensayos de degradación a 40 °C, y de ozonización a escala de laboratorio, con muestras de suelo que fueron contaminadas con los plaguicidas durante el mes de febrero, es decir, con muestras de suelo contaminadas 4 meses antes.

Como se observa en la Figura 4.44, la concentración de los plaguicidas estudiados tras 30 días de incubación a 40 °C, apenas varía. Si se comparan estos resultados con los resultados de degradación que se obtuvieron con el suelo A recién contaminado (Figuras 4.12-4.15), los valores de degradación de los plaguicidas fueron superiores en suelos recién contaminados que en suelos envejecidos. Esto concuerda con que la degradación

depende mucho del grado de adsorción entre los plaguicidas y el suelo, es decir, de la disponibilidad que presenta el plaguicida en el suelo.

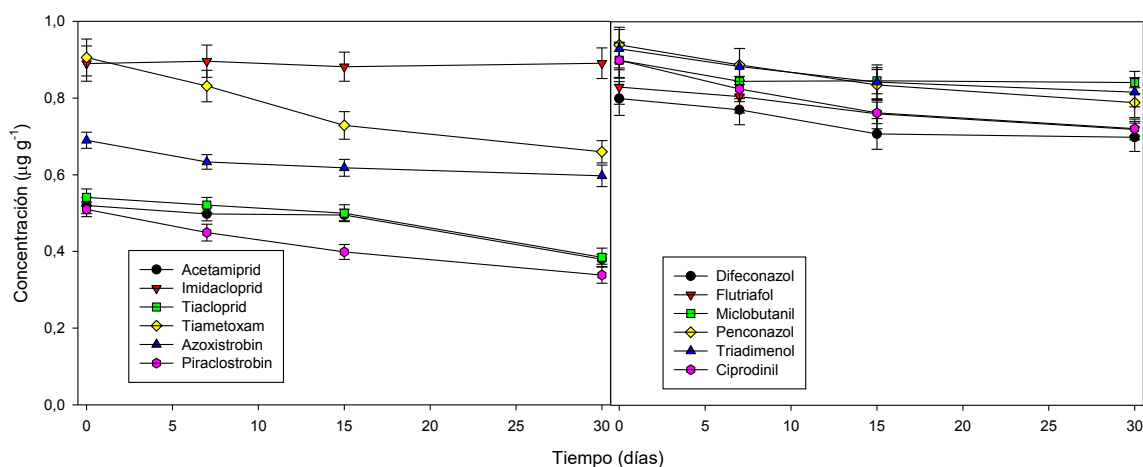


Figura 4.44: Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$) de los plaguicidas estudiados tras incubación durante 30 días a 40 °C en el suelo “envejecido”. Los datos son medias \pm DE (n=3).

En la Tabla 4.17 se observan los parámetros cinéticos obtenidos cuando se hizo el estudio de degradación con el suelo recién contaminado, y cuando se realizó con el suelo contaminado con residuos envejecidos de los plaguicidas (4 meses después de la contaminación).

En el suelo recién contaminado los valores de $t_{1/2}$ oscilaron entre 2.6 días para ciprodinil, y 144.4 días para imidacloprid. En el suelo envejecido estos valores oscilaron entre 50.6 días para piraclostrobin, y 8437 días para imidacloprid. Siguiendo el criterio de Gravilescu (2005), todos los plaguicidas pueden considerarse como persistentes en el suelo “envejecido”.

En ambos casos, el plaguicida cuya degradación fue más baja, el más persistente, fue imidacloprid. Además de la naturaleza de los plaguicidas estudiados, es probable que las características físico-químicas del suelo (contenido en materia orgánica, pH, textura, fracción arcillosa, etc.) sean las responsables de estas diferencias de comportamiento entre los distintos compuestos estudiados.

Tabla 4.17: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en el suelo A recién contaminado, y 4 meses después de la contaminación, a una temperatura de 40 °C.

Plaguicidas	Suelo A recién contaminado			Suelo A 4 meses contaminado		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.952	0.0084	82.5	0.8756	0.0101	68.6
Imidacloprid	0.956	0.0048	144.4	0.0255	8,2E-05	8437.3
Tiacloprid	0.964	0.0141	49.2	0.9218	0.0112	61.9
Tiametoxam	0.996	0.0365	19.0	0.9608	0.0109	63.6
Difenoconazol	0.892	0.0210	33.0	0.8378	0.0047	147.5
Flutriafol	0.831	0.0067	103.5	0.9815	0.0049	141.5
Miclobutanil	0.793	0.0056	123.8	0.4982	0.0018	385.1
Penconazol	0.889	0.0466	14.9	0.9626	0.0058	119.5
Triadimenol	0.833	0.0079	87.7	0.9162	0.0043	161.2
Azoxistrobin	0.961	0.0104	66.7	0.8218	0.0044	157.5
Piraclostrobin	0.980	0.0365	19.0	0.9853	0.0137	50.6
Ciprodinil	0.930	0.2705	2.6	0.9196	0.0073	95.1

R²: Coeficiente de regresión; K: Constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: Tiempo de vida media (días).

Los resultados obtenidos tras realizar los ensayos de ozonización con muestras de suelo que fueron contaminadas con los plaguicidas en el mes de febrero, es decir, con muestras de suelo contaminado con residuos envejecidos de los plaguicidas, aparecen en la Figura 4.45. Se tomaron muestras a distintos tiempos (0, 0.16, 1, 2, 3 y 6 días).

En este caso, al tratar los suelos con ozono, se produjo una degradación de los plaguicidas, aunque ésta fue mucho más lenta que la que se produjo con el suelo recién contaminado con los mismos. En la Tabla 4.20 se observan los parámetros cinéticos calculados para el suelo recién contaminado, y el suelo contaminado 4 meses antes. Los valores de t_{1/2} para el suelo recién contaminado oscilaron entre 0.3 y 1.6 días para pirimetanil y tebuconazol, respectivamente. Sin embargo, para el suelo “envejecido”, donde los plaguicidas no están tan disponibles debido a que están adsorbidos en el suelo, estos valores oscilaron entre 2.5 días para imidacloprid y 4.7 días para difeconazol.

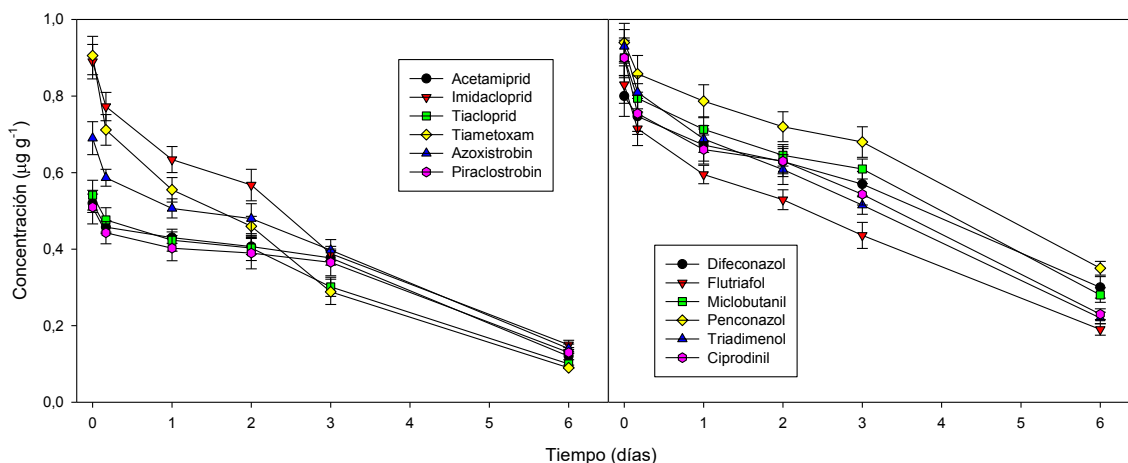


Figura 4.45: Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$) de los plaguicidas estudiados tras realizar el tratamiento de ozonización durante 6 días a escala de laboratorio en el suelo contaminado con residuos envejecidos de estos compuestos. Los datos son medias \pm DE ($n=3$).

Tal y como corroboran los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados a escala de laboratorio, la eficacia de los tratamientos disminuye cuanto mayor es el tiempo de residencia de los plaguicidas en el suelo, ya que, algunos de estos contaminantes quedan fuertemente adsorbidos en este medio, viéndose mermada su disponibilidad y, por lo tanto, su degradación. Además, varios estudios realizados empleando ozono como tratamiento de remediación de suelos ya contaminados (envejecidos), pusieron de manifiesto la menor eficiencia en la eliminación de contaminantes, y una velocidad de eliminación más lenta que la que se produce en suelos contaminados de forma artificial o contaminados recientemente (Luster-Teasley et al., 2009; O'Mahony et al., 2006; Pierpoint et al, 2003; Nam y Kukor, 2000). Este comportamiento puede ser atribuido al incremento en la adsorción de los contaminantes en el suelo al aumentar el tiempo de exposición (Li et al., 2014; Luster-Teasley et al., 2009; Jonsson et al., 2006), debido, principalmente, a la gran heterogeneidad de la contaminación en términos de tipo, número, y distribución de los contaminantes adsorbidos en el suelo (Derudi et al., 2007).

Tabla 4.18: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en el suelo A recién contaminado, y 4 meses después de la contaminación, tras la ozonización a escala de laboratorio.

Plaguicidas	Suelo A recién contaminado			Suelo A 4 meses contaminado		
	R ²	K	t _{1/2}	R ²	K	t _{1/2}
Acetamiprid	0.957	0.6042	1.2	0.908	0.2023	3.4
Imidacloprid	0.976	0.9209	0.8	0.9846	0.2734	2.5
Tiacloprid	0.928	0.9159	0.8	0.9543	0.2429	2.9
Tiametoxam	0.979	0.9738	0.7	0.9836	0.3354	2.1
Difenoconazol	0.898	0.7504	0.9	0.9667	0.1476	4.7
Flutriafol	0.975	0.8216	0.8	0.9821	0.2236	3.1
Miclobutanil	0.955	0.7437	0.9	0.9572	0.1703	4.1
Penconazol	0.959	0.6752	1.0	0.9590	0.1463	4.7
Tebuconazol	0.956	0.4366	1.6			
Triadimenol	0.979	0.7559	0.9	0.9802	0.2167	3.2
Azoxistrobin	0.972	1.0784	0.6	0.9556	0.2280	3.1
Piraclostrobin	0.957	0.7610	0.9	0.9140	0.1893	3.7
Trifloxistrobin	0.896	0.8551	0.8			
Ciprodinil	0.960	1.0625	0.7	0.9538	0.1958	3.5
Pirimetanil	0.923	2.5959	0.3			

R²: Coeficiente de regresión; K: Constante de velocidad (días⁻¹); t_{1/2}: Tiempo de vida media (días).

4.4.3.- IDENTIFICACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN

Durante los tratamientos de remediación llevados a cabo se pueden formar algunos intermedios de reacción durante el proceso de degradación. Para intentar comprender los mecanismos de reacción involucrados en los distintos tratamientos de remediación realizados se han identificado los 15 PTs más relevantes. La identificación de estos compuestos, tal y como ya se comentó en los ensayos previos, se llevó a cabo mediante HPLC/ESI⁺/MS/MS utilizando dos transiciones para cada intermedio de reacción. El área de pico cromatográfico se puede utilizar para comparar de forma

aproximada el contenido relativo de estos PTs, ya que el área de pico se puede correlacionar con la concentración de estos metabolitos (Li et al., 2021).

En las Tablas 4.19-4.20 se muestran los PTs que han aparecido en los distintos tratamientos realizados durante la remediación invernal y estival, así como su cuantificación, a los distintos tiempos estudiados. Se han eliminado los PTs de los plaguicidas trifloxistrobin y pirimetanil de la Tabla 4.22, pues las concentraciones iniciales de estos plaguicidas al comenzar con los tratamientos durante la remediación estival fueron tan bajas que se despreciaron para realizar el ensayo.

Para el grupo de los insecticidas neonicotinoides se han encontrado dos productos de transformación de acetamiprid (AC-1 y AC-2), tres de imidacloprid (IM-1, IM-2 e IM-3), uno de tiacloprid (TI-1) y dos de tiametoxam (TH-1 y TH-2). Durante la remediación invernal los niveles residuales de AC-2, TI-1, y TH-2, aumentaron con el tiempo de tratamiento en los casos de los suelos tratados con ozono. Sólo se observaron trazas residuales de los productos de transformación de imidacloprid (IM-1, IM-2 e IM-3) durante los distintos tratamientos. Sin embargo, durante la remediación estival aumentaron con el tiempo los niveles de AC-1, TH-1 y TH-2 durante el tratamiento SODS. En este caso sólo se observaron trazas residuales de los PTs de imidacloprid IM-1 e IM-2 en algunos tratamientos. El principal PT derivado de tiacloprid (TI-1), fue el que mayor presencia tuvo, tanto en los tratamientos realizados durante la remediación invernal como durante la estival.

Para la familia de los fungicidas triazoles, tanto en la remediación invernal como en la estival, se ha encontrado TZ-1 (principal PT de esta familia), y trazas residuales de DF-1 (difenoconazol hidroxilado). Durante la remediación invernal se observó un aumento en la cantidad de TZ-1 tras 25 días de tratamiento SODS, y una menor cantidad del mismo tras 50 días. Probablemente esto es debido a la degradación que sufre el compuesto tras la ozonización. Sin embargo, durante la remediación estival, se observó una mayor cantidad de este PT tras el tratamiento SODS.

Tabla 4.19: Identificación y cuantificación (área, u.a) de los PTs encontrados a distintos tiempos durante los tratamientos de remediación invernal.

Compuesto (T ₀)	Tratamientos de remediación (área, u.a)										
		C		S		SOS		SOD		SODS	
AC-1 (666)	T ₁	1331		1083		5595		12461		11189	
	T ₂	2135		1823		8683		10123		6926	
AC-2 (1152)	T ₁	2172		4622		4561		3441		1578	
	T ₂	3536		7907		6357		5782		3866	
IM-1 (0)	T ₁	0		183		643		909		649	
	T ₂	0		240		994		1085		618	
IM-2 (1211)	T ₁	2271		2142		3170		8497		4572	
	T ₂	1914		1961		2567		2536		2975	
IM-3 (0)	T ₁	0		0		0		0		0	
	T ₂	0		1902		822		0		227	
IM-4 (-)	T ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TI-1 (531270)	T ₁	693511		1598998		1313439		970776		515484	
	T ₂	929984		2437026		1724229		1710217		1106910	
TH-1 (1269)	T ₁	2453		1688		4638		11578		6228	
	T ₂	2696		2047		6157		7784		5272	
TH-2 (20748)	T ₁	32070		44940		35932		25855		11415	
	T ₂	61717		94058		74718		61182		42532	
DF-1 (765)	T ₁	758		938		680		894		565	
	T ₂	553		1016		927		964		822	
TZ-1 (1596)	T ₁	2053		1414		24984		46027		57074	
	T ₂	2302		2709		22317		36215		26913	
AZ-1 (1170)	T ₁	1242		3501		1803		1370		1582	
	T ₂	1171		8509		4366		5574		2583	
PR-1 (2433)	T ₁	2147		2261		1346		1546		1067	
	T ₂	1150		1359		809		879		1279	
TR-1 (691336)	T ₁	494145		391023		228789		240137		110235	
	T ₂	537438		506961		276332		361612		342993	
CY-1 (4106)	T ₁	14504		15090		98530		182848		114037	
	T ₂	39196		173733		331368		232307		130210	
PY-1 (0)	T ₁	358		394		1193		1663		1071	
	T ₂	631		1921		3532		2174		1358	
PY-2 (-)	T ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PY-3 (-)	T ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-: indica ausencia. u.a: unidades arbitrarias. T₀ (inicio), T₁ (25 días) y T₂ (50 días).

La presencia de estos TPs confirmó la reacción directa del ozono y la reacción indirecta de los radicales HO• generados durante el proceso de descomposición del ozono (Chen et al., 2017). Además, estos resultados corroboraron los mecanismos de reacción propuestos para los plaguicidas estudiados en el ensayo llevado a cabo en contenedores colocados en un invernadero experimental.

Tabla 4.20: Identificación y cuantificación (área, u.a) de los PTs encontrados a distintos tiempos durante los tratamientos de remediación estival.

Compuesto	Tratamientos de remediación (área, u.a)			
		C	S	SODS
AC-1	T ₀	6318	2885	3453
	T ₁	7240	3176	11367
AC-2	T ₀	5706	12699	6572
	T ₁	6864	10793	6155
IM-1	T ₀	-	460	-
	T ₁	-	183	753
IM-2	T ₀	994	546	677
	T ₁	616	-	759
IM-3	T ₀	21966	21724	25828
	T ₁	23572	19253	19538
IM-4	T ₀	-	-	-
	T ₁	-	-	-
TI-1	T ₀	1390286	3470577	1679027
	T ₁	1483118	2840806	1444377
TH-1	T ₀	5338	2888	2544
	T ₁	6049	2704	6770
TH-2	T ₀	93545	128737	101385
	T ₁	119633	153769	107416
DF-1	T ₀	1253	2037	1437
	T ₁	1415	2617	1675
TZ-1	T ₀	4146	8323	2887
	T ₁	6303	7128	17204
AZ-1	T ₀	3733	23162	5091
	T ₁	5384	19886	4435
PR-1	T ₀	4417	4000	4314
	T ₁	4489	3812	3501
CY-1	T ₀	67930	394618	115077
	T ₁	94700	228441	279049

-: indica ausencia. u.a: unidades arbitrarias. T₀ (0 días) y T₁ (25 días).

Para la familia de los fungicidas estrobilurinas se han encontrado los principales PTs de azoxistrobin (AZ-1), y piraclostrobin (PR-1), tanto en la remediación invernal como en la estival. Se observó una mayor abundancia de los dos PTs en suelos tras el tratamiento SODS durante la remediación invernal. Sin embargo, las cantidades de los dos PTs disminuyeron con el tiempo tras ser el suelo tratado con ozono durante la remediación estival.

Finalmente, para la familia de los fungicidas anilinopirimidinas, se ha encontrado el principal PT de ciprodinil (CY-1) durante la remediación invernal y estival. En ambos casos se observó una mayor proporción al final del experimento en los suelos tratados con ozono.

El diferente comportamiento encontrado para muchos de estos metabolitos durante el ensayo invernal y estival puede deberse a las diferentes cantidades encontradas al inicio de los tratamientos.

4.4.4.- COSTE ECONÓMICO

Teniendo en cuenta que es la primera vez que la técnica de ozonización se aplica a escala de campo (en parcelas de un invernadero experimental) para la descontaminación de suelos con residuos de plaguicidas, resulta interesante conocer el coste del tratamiento de remediación más efectivo. El coste económico del tratamiento de solarización y ozonización superficial y subterránea de forma simultánea (SODS) realizado en parcelas de un invernadero experimental se muestra en la Tabla 4.21.

La CT de nuestro sistema se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$CT \text{ (kg año}^{-1}\text{)} = (M \times 365) / (T)$$

$$CT \text{ (m}^2 \text{ año}^{-1}\text{)} = (S \times 365) / (T)$$

donde M es la masa de suelo tratado, S es la superficie del suelo tratado y T es el tiempo de tratamiento (25 o 50 días).

Tabla 4.21: Evaluación económica para el tratamiento SODS durante 25 y 50 días en parcelas de un invernadero experimental.

		Tratamiento SODS	
I. INGENIERÍA, GENERADOR Y DESTRUCTOR DE OZONO (€ año⁻¹)*		1730.00	
II. COSTE DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (€ año⁻¹)	2.5% I	43.25	
III. COSTE DE CONSUMIBLES (€ año⁻¹)	Precio unitario		
Recipientes y tuberías (€ m ⁻¹)	0.18 €	11.47	
Plástico polietileno (€ m ⁻²)	0.95 €	19.95	
	Total Material	31.42	
IV. COSTE SERVICIOS (€ año⁻¹)	Precio unitario		
Agua (€ L ⁻¹)	0.0025	0.76	
Electricidad (€ kW ⁻¹ h)	0.15	4204.80	
	Total Servicios	4205.56	
	TOTAL I+II+III+IV	6010.23	
V. GASTOS GENERALES (€ año⁻¹)	10%	601.02	
	I+II+III+IV		
	TOTAL I+II+III+IV+V	6611.25	
	T (días)	25	50
Capacidad tratamiento (CT) (kg año ⁻¹ /m ² año ⁻¹)		14016.0/153.3	28032.0/306.6
COSTE TRATAMIENTO (€ kg⁻¹/€ m⁻²)		0.24/21.56	0.47/43.13

* El coste del generador y destructor de ozono se ha calculado sobre la base de un período de 10 años.

Si el tratamiento de remediación tiene una duración de 50 días los resultados serían:

$$\text{Capacidad de tratamiento (CT) (kg año}^{-1}\text{/m}^2\text{año}^{-1}) = 28032.00 / 306.6$$

$$\text{COSTE TRATAMIENTO (€ kg}^{-1}\text{/€ m}^{-2}) = 0.47 / 43.13$$

Mientras que si el tratamiento de remediación tiene una duración de 25 días, el coste del mismo se reduce a la mitad, es decir, los resultados serían:

$$\text{Capacidad de tratamiento (CT) (kg año}^{-1}\text{/m}^2\text{año}^{-1}) = 14016.00 / 153.30$$

$$\text{COSTE TRATAMIENTO (€ kg}^{-1}\text{/€ m}^{-2}) = 0.24 / 21.56$$

El valor del tratamiento en ambos casos sigue siendo bastante alto debido a la escasa cantidad de suelo tratado, tanto en masa (1920 kg), como en superficie (21 m²). Como ya se comentó anteriormente, los valores calculados ponen de manifiesto la relación inversamente proporcional entre el coste económico del tratamiento de remediación y la masa o superficie del suelo tratado. No obstante, el coste económico del tratamiento “*in situ*” realizado en parcelas de suelo de un invernadero experimental, resultó más económico que cualquier tratamiento “*ex situ*” llevado a cabo hasta la fecha (Morillo y Villaverde, 2017).

4.5.- ENSAYO A ESCALA DE INVERNADERO COMERCIAL

Una vez realizados los ensayos en parcelas de suelo de un invernadero experimental, y confirmada la eficacia del tratamiento SODS, se procedió a demostrar su aplicabilidad en un ensayo llevado a cabo en un invernadero comercial. El ensayo se realizó durante 40 días comprendidos entre los meses de julio y agosto de 2021 en un invernadero bajo plástico de 1000 m² ubicado en Águilas (Murcia), y dedicado al cultivo de tomate desde hace 30 años. En este caso, sólo se realizó el tratamiento SODS, es decir, combinación de solarización y aplicación simultánea de ozono de forma superficial y subterránea (a 10 cm desde la superficie del suelo). A diferencia de los ensayos realizados

hasta ahora, y debido a que esta vez el ensayo se llevó a cabo en un invernadero comercial, no se contaminó el suelo con los plaguicidas estudiados, sino que se analizaron los plaguicidas presentes en el mismo, antes (tiempo inicial), y después de realizar el tratamiento (tiempo final). Sólo se estudió la presencia en el suelo de los residuos de plaguicidas que forman parte de esta Memoria, aunque se detectaron otros. Al suelo del invernadero comercial se le ha denominado suelo E, cuyas características físico-químicas, antes y después del tratamiento de remediación, aparecen en la Tabla 3.5.

El análisis de las muestras de suelo del invernadero comercial mostró la presencia de los siguientes plaguicidas: acetamiprid (familia neonicotinoides); difenoconazol, tebuconazol y triadimenol (familia triazoles); azoxistrobin y piraclostrobin (familia estrobilurinas); y ciprodinil (familia anilino pirimidinas). Esto está en concordancia con los tratamientos fitosanitarios realizados en la finca para controlar diversas plagas y enfermedades del cultivo de tomate. Así, durante la campaña 2020-2021 se aplicaron los siguientes productos fitosanitarios: SCORE (difenoconazol 23.58%), ORIUS (tebuconazol 20%), SIGNUM (piraclostrobin 6.7%) y SWITCH (ciprodinil 37.5%). En campañas anteriores se aplicaron GAZEL PLUS (acetamiprid 20%), LUNA DEVOTION (triadimenol 25%) y ORTIVA (azoxistrobin 25%). Las concentraciones iniciales de los residuos de plaguicidas mostraron una gran variabilidad, oscilando entre $0.034 \mu\text{g g}^{-1}$ para acetamiprid y $0.946 \mu\text{g g}^{-1}$ para tebuconazol, respectivamente. Tal y como se observa en la Figura 4.46, los plaguicidas que se aplicaron durante la campaña 2020-2021 fueron los que se encontraron tras el análisis inicial del suelo a una mayor concentración.

En todos los casos, tras realizar el tratamiento de solarización y aplicación de ozono de forma superficial y subterránea (SODS), se observó una disminución importante en la concentración de los residuos de plaguicidas en el suelo. Así, tras los 40 días de tratamiento, las concentraciones disminuyeron hasta $0.005 \mu\text{g g}^{-1}$ para acetamiprid, y $0.499 \mu\text{g g}^{-1}$ para tebuconazol (Figura 4.46).

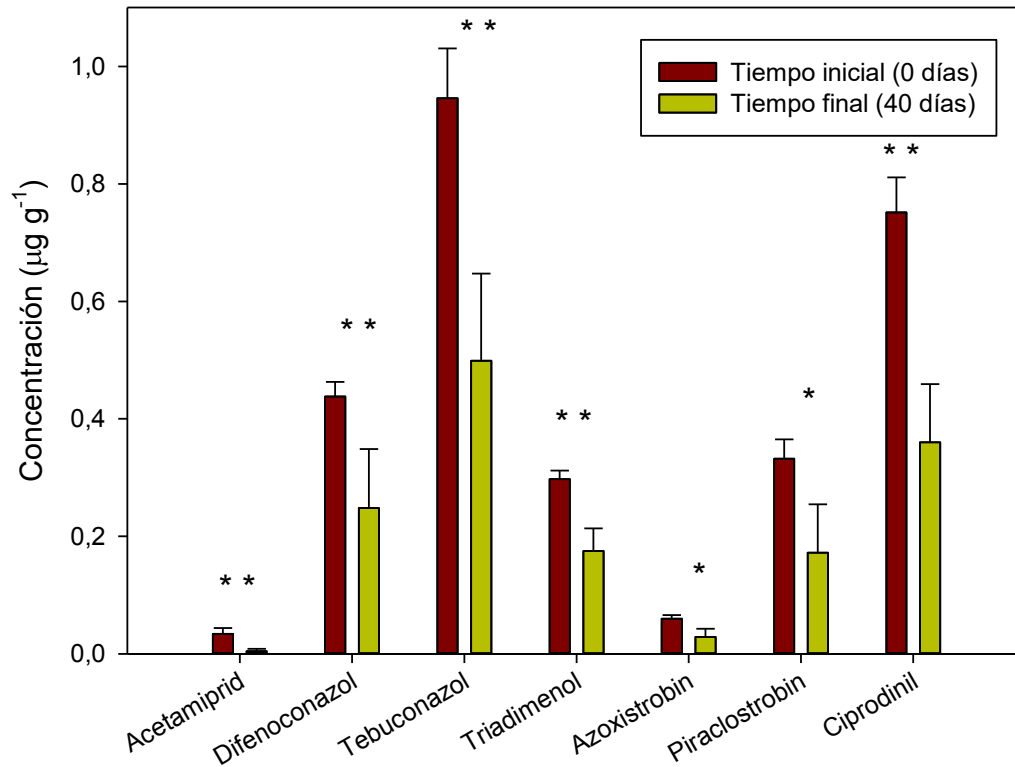


Figura 4.46: Concentración de los plaguicidas encontrados en el suelo del invernadero comercial antes y después de realizar el tratamiento de remediación SODS. Los datos son medias \pm DE ($n=3$). * y ** indican diferencias significativas entre medias a 5 y 1% niveles de probabilidad (ANOVA).

El porcentaje de degradación medio alcanzado fue del 53%. La degradación observada puede atribuirse al incremento de temperatura que experimenta el suelo durante la solarización, y a las especies reactivas que están involucradas en la ozonización, principalmente O_3 y radicales HO^\bullet (Chen et al., 2017), ambas con un alto poder oxidante. También pueden estar involucradas otras especies como oxígeno singlete (1O_2) y el radical superóxido ($^{\bullet}O_2^-$) (Huang et al., 2021). Además, el aporte de ozono podría haber provocado la liberación de sales adheridas a las partículas del suelo, lo que también podría haber favorecido los procesos de degradación.

Las características físico-químicas del suelo variaron tras realizar el tratamiento de remediación (Tabla 3.5). Disminuyó el pH del mismo (pasando de 7.11 a 6.93), y el contenido en MO se redujo en un 8% (pasó de 3.89 a 3.58). Se produjo un leve aumento

en la conductividad eléctrica (13.05 a 13.53 dS m⁻¹), y también aumentó ligeramente la cantidad de NO₃⁻ y de NH₄⁺, lo que ya ocurría en los ensayos previos.

En la Figura 4.47 aparecen representadas las horas acumuladas frente a la temperatura alcanzada durante el tratamiento SODS. Al igual que ocurría en los ensayos previos, la mayor temperatura que alcanzó el suelo al cubrirlo con plástico influyó de manera importante en la degradación de los plaguicidas estudiados. Como se puede observar, el suelo se encontró a una temperatura superior a 40 °C durante un gran número de horas mientras se realizó el tratamiento de remediación.

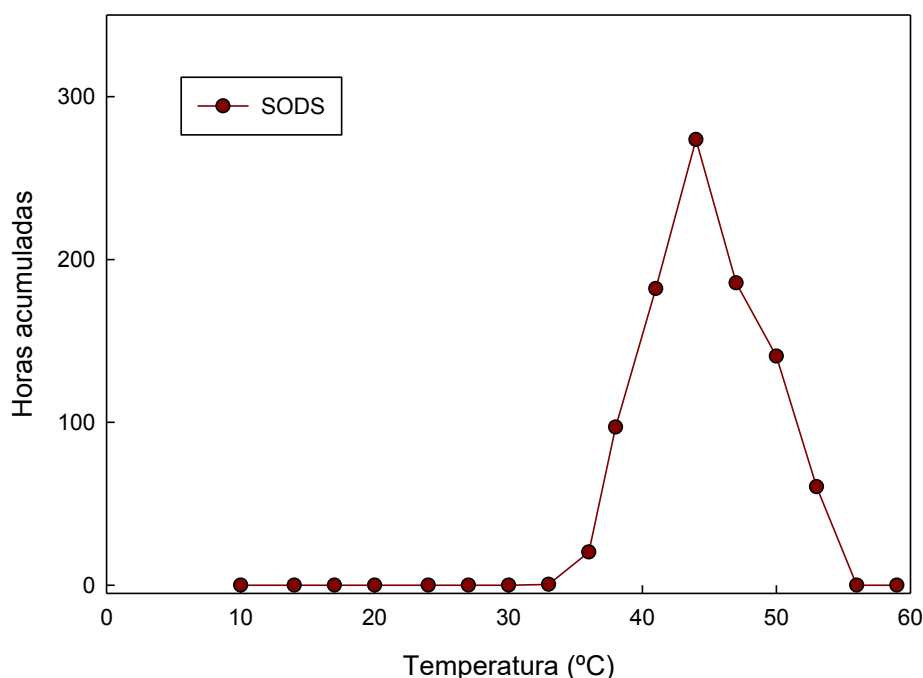


Figura 4.47: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante el tratamiento de remediación realizado a escala de invernadero comercial.

En la Figura 4.48 aparecen los productos de transformación que han aparecido tras realizar el tratamiento SODS, así como su cuantificación (área, u.a.) antes del tratamiento (tiempo inicial) y tras 40 días (tiempo final).

Para acetamiprid no se ha encontrado ningún PT, debido, posiblemente, a la mineralización que ha sufrido este compuesto desde que se realizó la aplicación fitosanitaria.

Para la familia de los fungicidas triazoles no se ha encontrado el principal PT de esta familia (TZ-1), pero sí se ha encontrado el DF-1(difenoconazol hidroxilado), observándose mayores cantidades del mismo después del tratamiento con ozono.

Para la familia de los fungicidas estrobilurinas se han encontrado los principales PTs de azoxistrobin (AZ-1) y piraclostrobin (PR-1). La cantidad del primero aumentó con el tratamiento de remediación aplicado, mientras que la del segundo disminuyó de forma importante.

Finalmente, para ciprodinil se ha encontrado su principal PT (CY-1). La cantidad de dicho compuesto antes y después del tratamiento de remediación no varió de forma significativa.

La presencia de estos metabolitos está en consonancia con los estudios llevados a cabo previamente a distintas escalas de trabajo, tanto en condiciones de laboratorio, como en condiciones de invernadero experimental, tanto en contenedores como en parcelas.

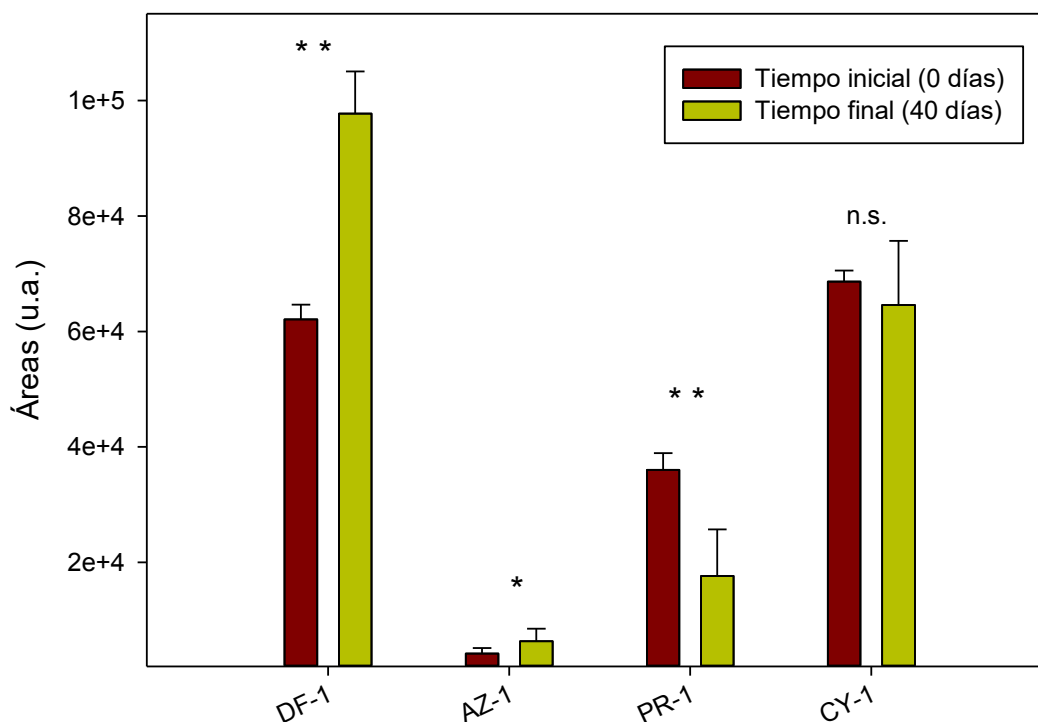


Figura 4.48: Cuantificación de los PTs encontrados antes y después del tratamiento de remediación realizado en un invernadero comercial. Los datos son medias \pm DE (n=3). * y ** indican diferencias significativas entre medias a 5 y 1% niveles de probabilidad. n.s. indica diferencias no significativas a p=5% (ANOVA).

El coste económico del tratamiento de remediación realizado en el invernadero comercial (SODS) se muestra en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22: Evaluación económica para el tratamiento SODS a escala de invernadero comercial.

Tratamiento SODS		
I. INGENIERÍA, GENERADOR Y DESTRUCTOR DE OZONO (€ año⁻¹) *		2738.70
II. COSTE DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (€ año⁻¹)	2.5% I	68.47
III. COSTE DE CONSUMIBLES (€ año⁻¹)	Precio unitario	
Recipientes y tuberías (€ m ⁻¹)	0.18 €	364.00
Plástico polietileno (€ m ⁻²)	0.95 €	950.00
	Total Material	1314.00
IV. COSTE SERVICIOS (€ año⁻¹)	Precio unitario	
Agua (€ L ⁻¹)	0.0025	36.25
Electricidad (€ kW ⁻¹ h)	0.15	4204.80
	Total Servicios	4241.05
	TOTAL I+II+III+IV	8362.22
V. GASTOS GENERALES (€ año⁻¹)	10% I+II+III+IV	836.22
	TOTAL I+II+III+IV+V	9198.44
	T (días)	40
	Capacidad tratamiento (CT) (m ² año ⁻¹)	9125.00
COSTE TRATAMIENTO (€ m⁻²)		1.01

* El coste del generador y destructor de ozono se ha calculado sobre la base de un período de 10 años.

La CT de nuestro sistema se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Capacidad de tratamiento (CT) (m}^2\text{año}^{-1}) = (S \times 365) / (T)$$

donde S es la superficie del suelo tratado y T es el tiempo de tratamiento (40 días).

$$\text{COSTE TRATAMIENTO (€ m}^{-2}\text{)} = 1.01$$

No se ha encontrado en la bibliografía consultada ninguna evaluación de costes para la descontaminación de suelos con residuos de plaguicidas. Sin embargo, se han realizado varios estudios para diferentes técnicas de remediación de suelos con otros contaminantes orgánicos con características similares a los plaguicidas, por lo que podemos suponer que los costes económicos deberían ser también similares. Nuestro coste en un invernadero experimental (1.01 € m⁻²) podría reducirse de forma importante si con la capacidad del equipo utilizado se pudiese llevar a cabo el tratamiento para una superficie de suelo mucho mayor. Este coste fue menor que el coste estimado para la tecnología de excavación de suelo llevada a cabo para otros compuestos contaminantes (2200-2400 \$ ton⁻¹, Weber et al., 2011). Con respecto a las tecnologías de lavado del suelo, Bini et al. (2009) estimaron un coste de 50-80 \$ m⁻³ y 150-200 \$ m⁻³ para los tratamientos “*in situ*” y “*ex situ*”, respectivamente. Sin embargo, los costes de tratamiento para las tecnologías de biorremediación “*in situ*” suelen ser mucho más baratos. Así, el coste estimado al realizar la fitorremediación parece encontrarse entre 10-50 \$ ton⁻¹ o 12-60 \$ m⁻³ (Pilon-Smits y Freeman, 2006; Gavrilesco, 2005). Costes similares fueron estimados por Gavrilesco (2005) y Bini (2009) para la biorremediación con microorganismos.

Por tanto, el coste de la tecnología combinada de solarización y ozonización se encontraría en una situación intermedia entre las tecnologías más costosas (“*ex situ*”), y las que requieren una preparación inicial del suelo y unos costes de mantenimiento mínimos (biorremediación “*in situ*”). Sin embargo, esta tecnología tiene todavía margen de mejora, por lo que sería necesario realizar nuevos estudios para lograr disminuir aún más los costes calculados.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos propuestos, y en base a los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados en este trabajo de Tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La metodología desarrollada para la determinación de residuos de plaguicidas en suelo permitió la correcta identificación y cuantificación de forma rápida, sensible y precisa de las materias estudiadas. Los parámetros de validación obtenidos confirman que esta técnica fue adecuada y apoyan su uso en los ensayos propuestos.
2. A escala de laboratorio, los ensayos realizados para producir la degradación de los plaguicidas en suelo, se ajustaron a una cinética de primer orden. Sin embargo, en los ensayos de remediación (solarización y ozonización) bajo condiciones de invernadero experimental en contenedores, se obtuvieron mejores resultados cuando se empleó el modelo bifásico, a pesar de que para algunos compuestos el ajuste de primer orden fue aceptable.

3. El análisis cromatográfico mediante HPLC/ESI⁺/MS/MS permitió la identificación de quince productos de transformación (PTs) derivados de los plaguicidas estudiados. Los PTs encontrados estuvieron en consonancia con los mecanismos de reacción de las rutas metabólicas propuestos.
4. El aumento de la temperatura del suelo favoreció la degradación de todos los plaguicidas objeto de estudio.
5. Diversas variables afectaron a la eficacia de las técnicas de remediación estudiadas. La degradación de los plaguicidas fue directamente proporcional a la concentración de ozono que se aplicó al suelo, y a la duración de los tratamientos de descontaminación.
6. El mayor contenido en materia orgánica de los suelos afectó negativamente a la eficacia de los tratamientos de remediación, ya que la materia orgánica consume parte del ozono empleado y aumenta significativamente la adsorción de los plaguicidas, dificultando su degradación.
7. La eficacia de la ozonización como técnica de remediación fue inversamente proporcional a la profundidad a la que se encontraban los residuos de plaguicidas, esto es debido a la limitación de la capacidad de penetración que presenta el ozono en la superficie del suelo. Como consecuencia, los mejores resultados se obtuvieron cuando el ozono se aplicó de forma superficial y subterránea simultáneamente en los ensayos llevados a cabo en parcelas de un invernadero experimental.
8. La aplicación combinada de las técnicas de solarización y ozonización, produjo un aumento en la velocidad de degradación de los plaguicidas estudiados respecto al obtenido en los tratamientos en los que solo se aplicó una técnica de remediación. Uno de los principales factores al que se le atribuyó esta mayor capacidad de degradación del tratamiento combinado fue el aumento de la temperatura, y del número de horas acumuladas a alta temperatura, provocado por un lado por la solarización, y por otro lado, por la reacción de oxidación exotérmica entre el ozono y la materia orgánica del suelo para generar radicales hidroxilo (HO[•]). Además, la participación durante los tratamientos de ozonización de dos especies reactivas también contribuyó a aumentar la

degradación. Una de las especies actúa de forma directa, el ozono molecular (O_3), y la otra actúa de forma indirecta y menos selectiva, los radicales hidroxilo (HO^\bullet), formados durante la descomposición del ozono.

9. Residuos de plaguicidas recién añadidos al suelo se degradaron mejor que los que llevaban un tiempo en contacto con el suelo (envejecidos), probablemente debido a una mayor adsorción de estos últimos por el suelo.

10. Las técnicas de remediación en las que se combinó ozonización y solarización fueron eficaces para la descontaminación de los plaguicidas presentes en suelos con un historial de uso agrícola continuado (suelo procedente de un invernadero comercial). En este caso, el porcentaje medio de degradación alcanzado fue del 53%, en consonancia con los valores obtenidos bajo condiciones de invernadero experimental.

11. El coste económico de los ensayos de remediación realizados a las distintas escalas de trabajo puso de manifiesto la relación inversamente proporcional entre el coste unitario total del tratamiento y la masa o superficie del suelo tratado. Así, el coste estimado del tratamiento realizado en el invernadero comercial, disminuyó significativamente respecto al obtenido en los ensayos a escala de invernadero experimental.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abbate, C. D., Borzi, A. Baglieri, Gennari, M. (2009). Degradation of the fungicide pyrimethanil in water and soil. *Agrochimica*, 53, 398–404.
https://www.researchgate.net/publication/289392738_Degradation_of_the_fungicide_pyrimethanil_in_water_and_soil.
- Abd-Alrahman, S.H., Ahmed, N.S. (2012). Dissipation of penconazole in tomatoes and soil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(4), 873–876.
<https://doi.org/10.1007/s00128-012-0776-7>.
- Agriculture & Environment Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire. (2015). The Pesticide Properties DataBase (PPDB).
- Alexander, M., (1994). Biodegradation and bioremediation. Academic Press, NY, USA. 302 pp.

- Aliste, M., Pérez-Lucas, G., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S. (2021). Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation. *Chemosphere*, 274, 129965. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129965>.
- Allende, A., Monaghan, J. (2015). Irrigation Water Quality for Leafy Crops: A Perspective of Risks and Potential Solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(7), 7457–7477. <https://doi.org/10.3390/ijerph120707457>.
- Armitage, J.A., Gobas, P.C. (2007). A terrestrial Food-Chain bioaccumulation model for POPs. *Environmental science & technology*, 41, 4019-4025. <https://doi.org/10.1021/es0700597>.
- Baer, U., Calvet, R., (1997). Simulation and prediction of dissipation kinetics of two herbicides in different pedo-climatic situations. *International journal of environmental analytical chemistry*, 68, 213-237. <https://doi.org/10.1080/03067319708030492>.
- Balawejder, M., Jozefczyk, R., Antos, P., Pieniążek, M. (2016). Pilot-scale installation for remediation of DDT-contaminated soil. *Ozone: science & engineering*, 38(4), 272–278. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1136556>.
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. (1997). Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide science*, 49, 65-75. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199701\)49:1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199701)49:1).
- Bernard, H.; Chabalier, P.F.; Chopat, J.L.; Legube, B.; Vauclin, M. (2005). Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion Island (France). *Journal of environmental quality*, 34, 534–543. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0534>.
- Bertrand, J.C., Doumenq, P., Guyoneaud, R., Marrot, B., Martin-Laurent, F., Matheron, R., Moulin, P., Soulas, G. (2015). Microorganisms as Major Actors of Pollution Elimination in the Environment. Bertrand et al. (eds.), *Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications: Microbial Ecology*. https://www.researchgate.net/publication/326504504_Applied_Microbial_Ecolo

[gy and Bioremediation Microorganisms as major actors of pollution elimination in the environment.](#)

- Beuchat, L.R. (2002). Ecological factors influencing survival and growth of human pathogens on raw fruits and vegetables. *Microbes and Infection*, 4(4), 413–423. DOI: [10.1016/s1286-4579\(02\)01555-1](https://doi.org/10.1016/s1286-4579(02)01555-1).
- Bini, C. (2009). From soil contamination to land restoration. In: Contaminated Soils: Environmental Impact, Disposal and Treatment. R.V. Steimberg (ed.). Nova Science Publishers, Inc. New York, 97-137.
- Bischoff, M., Lee, L.S., Turco, R.F. (2005). Accelerated degradation of N,N'-dibutylurea (DBU) upon repeated application. *Biodegradation*, 16, 265-273. doi: [10.1007/s10532-004-1361-5](https://doi.org/10.1007/s10532-004-1361-5).
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 15. (2005). Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.
- Boesten, J.J.T.I, Aden, K., Beigel, C., Beulke, S., Dust, M., Dyson, J.S., Fomsgaard, I.S., Jones, R.L., Karlsson, S., Van der Linden, A.M.A., Richter, O., Magrans, J.O., Soulas, G. (2006). Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics From Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics. EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0.
- Bromilow, R.H., Evans, A.A., Nicholls P.H. (1999). Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations. *Pesticide science*, 55, 1129–1134. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199912\)55:12<1129::AID-PS72>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199912)55:12<1129::AID-PS72>3.0.CO;2-U).
- Briceño, G., Palma, G., Durán, N. (2007). Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Crit. Rev. Environmental science & technology*, 37, 233-271. <https://doi.org/10.1080/10643380600987406>.

- Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton Process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109, 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W.C., Cornejo, J. (2007). Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55, 4828-4834. <https://doi.org/10.1021/jf070525b>.
- Cáceres, T., Megharaj, M., Naidu, R. (2008). Degradation of fenamiphos in soils collected from different geographical regions: The influence of soil properties and climatic conditions. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 43, 314-322. <https://doi.org/10.1080/03601230801941659>.
- Caniani, D., Caivano, M., Mazzone, G., Masi, S., Mancini, I. (2021). Effect of site-specific conditions and operating parameters on the removal efficiency of petroleum-originating pollutants by using ozonation. *Science of the Total Environment*, 800, 149393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149393>.
- Castelo-Grande, T., Barbosa, D. (2003). Chemical Industry and Environment IV (Macias-Machin, A. y Umbria, J. eds., EMA, Universidad de Las Palmas de Gran Canarias, Spain). <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/189>.
- Castelo-Grande, T., Augusto, P.A., Monteiro, P., Estevez, A.M., Barbosa, D. (2010). Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90, 438-467. <https://doi.org/10.1080/03067310903374152>.
- Chawla, N., Suneja, S., Kukreja, K., Kumari, R. (2013). Bioremediation: An emerging technology for remediation of pesticides. *Research journal of chemical and environmental sciences*, 17, 88-105.
- Chen, K., Liu, X., Wu, X., Xu, J., Dong, F., Zheng, Y. (2021). The degradation dynamics and rapid detection of thiacloprid and its degradation products in water and soil by UHPLC-QTOF-MS. *Chemosphere*, 263, 127960. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127960>.

- Chen, T., Delgado, A.G., Yavuz, B.M., Maldonado, J., Zuo, Y., Kamath, R., Westerhoff, P., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann, B.E. (2017). Interpreting interactions between ozone and residual petroleum hydrocarbons in soil. *Environmental science & technology*, 51, 506–513. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04534>.
- Chen, T., Yavuz, B.M., Delgado, A.G., Montoya, G., Van Winkle, D., Zuo, Y., Kamath, R., Westerhoff, P., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann, B.E. (2018). Impacts of moisture content during ozonation of soils containing residual petroleum. *Journal of hazardous materials*, 344, 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.060>.
- Cheng, H.M., Hwang, D.F. (1996). Photodegradation of benthocarb. *Chemistry in ecology*, 12, 91-101. <https://doi.org/10.1080/02757549608035349>.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. *Chemical Engineering. Journal*, 284, 582-598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>.
- Chin-Pampillo, J.S., Ruiz-Hidalgo, K., Masís-Mora, M., Carazo-Rojas, E., RodríguezRodríguez, C.E. (2015). Adaptation of biomixtures for carbofuran degradation in on-farm biopurification systems in tropical regions. *Environmental science and pollution research international*, 22, 9839–9848. [DOI: 10.1007/s11356-015-4130-6](https://doi.org/10.1007/s11356-015-4130-6).
- Choi, H., Kim, Y.Y., Lim, H., Cho, J., Kang, J.W., Kim, K.S. (2001). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 43,349–356. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0323>.
- Colberg, P.J., Lingg A.J. (1978). Effect of ozonation on microbial fish pathogens, ammonia, nitrate, nitrite, and BOD in simulated reuse hatchery water. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 35, 1290-1296. <https://doi.org/10.1139/f78-203>.
- Conceicao, M., Mateus, D.A., Da Silva, A.M, Burrows, H.D. (2000). Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt

- solutions: salinity effects and mechanistic considerations. *Water research*, 34, 1119-1126. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00254-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00254-7).
- Conte, P., Zena, A., Pilidis, G., Piccolo, A. (2001). Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental Pollution*, 112(1), 27–31. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00101-9).
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A. (2008). Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides. *Clay minerals*, 43, 155-175. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.2.01>.
- Crespín, M.A., Gallego, M., Valcárcel, M. (2001). Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environmental science & technology*, 35, 4265-4270. <https://doi.org/10.1021/es0107226>.
- Cui, N., Xu, H., Yao, S., He, Y., Zhang, H., Yu, Y. (2018). Chiral triazole fungicide tebuconazole: enantioselective bioaccumulation, bioactivity, acute toxicity, and dissipation in soils. *Environmental science and pollution research international*, 25(25), 25468–25475. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2587-9>.
- Dann, R.L.; Close, M.E.; Lee, R.; Pang, L. (2006). Impact of data quality and model complexity on prediction of pesticide leaching. *Journal of environmental quality*, 35, 628–640. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0257>.
- Davie-Martin., C.L., Hageman., K.J., Chin., Y.P. (2013). An improved screening tool for predicting volatilization of pesticides applied to soils. *Environmental science & technology*, 47, 868-876. [doi: 10.1021/es3020277](https://doi.org/10.1021/es3020277).
- Delgado-Moreno, L., Peña, A. (2009). Compost and vermicompost of olive cake to bioremediate triazines-contaminated soil. *The Science of the total environment*, 407, 1489-1495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.047>.
- Derudi, M., Venturini, G., Lombardi, G., Nano, G., Rota, R. (2007). Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils. *European journal of soil biology*, 43, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.03.001>.

- Díaz-López, M., Nicolás, E., López-Mondéjar, R., Galera, L., Garrido, I., Fenoll, J., Bastida, F. (2021). Combined ozonation and solarization for the removal of pesticides from soil: Effects on soil microbial communities. *Science of The Total Environment*, 758, a143950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143950>.
- Dos Reis, R. R., Sampaio, S., De Melo, C., Borges, E. (2014). An alternative approach for the use of water solubility of nonionic pesticides in the modeling of the soil sorption coefficients. *Water resources research*, 53, 151-159. [doi: 10.1016/j.watres.2014.01.023](https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.023).
- Du Plessis, E.M., Duvenage, F., Korsten, L. (2015). Determining the Potential Link between Irrigation Water Quality and the Microbiological Quality of Onions by Phenotypic and Genotypic Characterization of Escherichia coli Isolates. *Journal of Food Protection*, 78(4), 643–651. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-14-486>.
- Dureja, P., Chattopadhyay, S. (1995). Photodegradation of pyrethroid insecticide flucythrinate in water and on soil surface. *Toxicological and environmental chemistry*, 52, 97-102. <https://doi.org/10.1080/02772249509358252>.
- El Arfaoui, A., Sayen, S., Paris, M., Keziou, A., Couderchet, M., Guillon, E. (2012). Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils. *The Science of the total environment*, 432, 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.066>.
- El-Temseh, Y.S., Sevcu, A., Bobcikova, K., Cernik, M., Joner, E.J. (2016). DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zerovalent iron (nZVI) in water and soil. *Chemosphere*, 144, 2221-2228. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.122>.
- Ercumen, A., Pickering, A.J., Kwong, L.H., Arnold, B.F., Parvez, S.M., Alam, M., Sen, D., Islam, S., Kullmann, C., Chase, C., Ahmed, R., Unicomb, L., Luby, S.P., Colford, J.M. (2017). Animal Feces Contribute to Domestic Fecal Contamination: Evidence from E. coli Measured in Water, Hands, Food, Flies, and Soil in Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, 51(15), 8725–8734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01710>.

- Everaert, K., Baeyens, J., Creemers, C. (2002). Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (The Czech Society of Chemical Engineering, Prague).
- Eweis, J.B., Ergas, S.J., Chang, D.P., Schroeder, E.D. (1998). Bioremediation Principles. McGraw-Hill International Editions, 296 p.
- FAO. 2016. The FAO Action Plan on Antimicrobial Resistance 2016-2020., p. 25. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/3/a-i5996e.pdf>.
- FAO. 2017. Voluntary Guidelines for Sustainable Soil Management. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/3/bl813e/bl813e.pdf>.
- FAO. 2019. Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura. La contaminación del suelo: una realidad oculta. Roma, Italia. <https://www.fao.org/publications/card/es/c/I9183ES/>.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M. (2013). Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science*, 341, 752-758. DOI: [10.1126/science.1236281](https://doi.org/10.1126/science.1236281).
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P. (2009). Multiresidue Analysis of Pesticides in Soil by High-Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 92, 1566-1575. <https://doi.org/10.1093/jaoac/92.5.1566>.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Lacasa, A., Flores, P. (2010a). Enhanced dissipation of oxyfluorfen, ethalfluralin, trifluralin, propyzamide, and pendimethalin in soil by solarization and biosolarization. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58, 2433-2438. <https://doi.org/10.1021/jf903697u>.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Navarro, S., Flores, P. (2010b). Solarization and biosolarization enhance fungicide disipation in the soil. *Chemosphere*, 79, 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.034>.

- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C. M., Flores, P., Navarro, S. (2011a). Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography---tandem mass spectrometry. *Talanta*, 85, 975-982. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.05.012>.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S. (2011c). Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices. *Chemosphere*, 85, 1375–1382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.063>.
- Fenoll J., Hellín, P., Martínez, C. M., Flores, P., Navarro, S. (2012). High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. *Journal of chromatography A*, 1257, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.014>.
- Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Lacasa, A., Navarro S. (2014). Solarization and biosolarization using organic wastes for the bioremediation of soil polluted with terbuthylazine and linuron residues. *Journal of environmental management*, 143, 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.007>.
- Fenoll, J., Vela, N., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. (2014a). Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *The Science of the total environment*, 493, 124-132. [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.098](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.098).
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro, S. (2014b). Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. *Journal of Environmental Science and Health*, 49, 601-608. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.911581>.
- Fenoll, J., Hellín, P., Pilar Flores, P., Lacasa, A., Navarro, S. (2014c). Solarization and biosolarization using organic wastes for the bioremediation of soil polluted with terbuthylazine and linuron residues. *Journal Environmental Management*, 143, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.007>.

- Fenyvesi, E., Gruiz, K., Verstichel, S., De Wilde, B., Leitgib, L., Csabai, K., Szniszlo, N. (2005). Biodegradation of cyclodextrins in soil. *Chemosphere*, *60*, 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.026>.
- Fenyvesi, É., Molnár, M., Leitgib, L., Gruiz, K. (2009). Cyclodextrin-enhanced soilremediation technologies. *Land Contamination and Reclamation*, *17*, 585-597. DOI : [10.2462/09670513.961](https://doi.org/10.2462/09670513.961).
- Flores, P., Lacasa, A., Fernandez, P., Hellin, P., Fenoll, J. (2008). Impact of biofumigation with solarization on degradation of pesticides and heavy metal accumulation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, *43*, 513-518. <https://doi.org/10.1080/03601230802174698>.
- Frumin, G.T., Gildeeva, I.M. (2014). Eutrophication of water bodies — A global environmental problem. *Russian Journal of General Chemistry*, *84*(13), 2483–2488. <https://doi.org/10.1134/S1070363214130015>.
- Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2012). Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *The Science of the total environment*, *429*, 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.038>.
- Gámiz, B., López-Cabeza, R., Facenda, G., Velarde, P., Hermosín, M.C., Cox, L., Celis, R. (2016). Effect of synthetic clay and biochar addition on dissipation and enantioselectivity of tebuconazole and metalaxyl in an agricultural soil: laboratory and field experiments. *Agriculture, ecosystems & environment*, *230*, 32–41. DOI:[10.1016/j.agee.2016.05.017](https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.05.017).
- Gan, J., Yates, S.R., Papiernik, S., Crowley, D. (1998). Application of organic amendments to reduce volatile pesticide emissions from soil. *Environmental science & technology*, *32*, 3094-3098. <https://doi.org/10.1021/es9802100>.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Benoit, P., Barriuso, E., Cellier, P. (2014). Modeling pesticide volatilization: testing the additional effect of gaseous adsorption on soil solid surfaces. *Environmental science & technology*, *48*, 4991-4998. <https://doi.org/10.1021/es5000879>.

- Gee, G.W., Bauder, J.W. (1986). Particle-Size Analysis. In *Methods of Soil Analysis 1: Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed.; Campbell, G.S., Jackson, R.D., Mortland, M.M., Nielsen, D.R., Klute, A., Eds.; SSSA Book Series: Madison, WI, USA, pp. 383–411. ISBN 0-89118-088-5.
- Gerhardt, K.E., Huang, X.D., Glick, B.R., Greenberg, B.M. (2009). Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. *Plant Science*, 176, 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2008.09.014>.
- Ghahrchi, M., Rezaee, A. (2020). Electro-catalytic ozonation for improving the biodegradability of mature landfill leachate. *Journal of environmental management*, 254, 109811. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109811>.
- Ghosh, R.K., Singh, N. (2009). Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(2), 632–636. <https://doi.org/10.1021/jf802716f>.
- Giráldez, J.V. (1998). La erosión del suelo en Agricultura sostenible. *Agrofuturo*, Life, Mundi-Prensa. Madrid, Spain, p. 101-117.
- Goldner, W. S., Sandler, D.P., Yu, F., Hoppin, J.A., Kamel, F., LeVan, T.C. (2012). Pesticide use and thyroid disease among women in the agricultural health study. *American journal of epidemiology*, 171, 455-464. [doi: 10.1093/aje/kwp404](https://doi.org/10.1093/aje/kwp404).
- Gavrilescu, M. (2005). Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in life sciences*, 6, 497–526. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520098>.
- Ghahrchi, M., Rezaee, A. (2020). Electro-catalytic ozonation for improving the biodegradability of mature landfill leachate. *Journal of environmental management*, 254, 109811. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109811>.
- Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R.M., Martins, R.C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of the Total Environment*. 586, 265-283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>.

- Graham-Bryce, I.J. (1969). Diffusion of organophosphorus insecticides in soils. *Journal of the science of food and agriculture*, 20, 489-495. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740200809>.
- Grenni, P., Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández, E., Marin-Benito, J.M., Sanchez-Martin, M.J., Caracciolo, A.B. (2012). Effects of wood amendments on the degradation of terbuthylazine and on soil microbial community activity in a clay loam soil. *Water, air, and soil pollution*, 223, 5401-5412. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1289-z>.
- Gruiz, K., Molnár, M., Fenyvesi, E., Hajdu, Á. Barkács, A.K. (2011). Cyclodextrins in innovative engineering tools for risk-based environmental management. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 70, 299-306. <https://doi.org/10.1007/s10847-010-9909-y>.
- Gupta, S., Gajbhiye, V.T., Gupta, R.K. (2008). Effect of light on the degradation of two neonicotinoids viz acetamiprid and thiacloprid in soil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 81(2), 185–189. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9405-x>.
- Haapea, P., Tuhkanen, T. (2006). Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of hazardous materials*, 136, 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.033>.
- Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabek, M.H. (2000). Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48, 3722-3727. <https://doi.org/10.1021/jf9912856>.
- Han, J., Shi, J., Zeng, L., Xu, J., Wu, L. (2015). Effects of nitrogen fertilization on the acidity and salinity of greenhouse soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2976–2986. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3542-z>.
- Herrero-Hernández, E., Marín-Benito, J.M., Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S. (2015). Field versus laboratory experiments to evaluate the fate of azoxystrobin in an amended vineyard soil. *Journal of environmental management*, 163, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.010>.

- Houot, S., Barriuso, E., Bergheaud, V. (1998). Modification to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. *Soil biology & biochemistry*, 30, 2147–2157. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00098-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00098-4).
- Huan, X., Lee, S. (2001). Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *Journal of environmental quality*, 30, 1258-1265. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041258x>.
- Huan, Z., Xu, Z., Lv, D., Xie, D., Luo, J. (2013). Dissipation and residues of difenoconazole and azoxystrobin in bananas and soil in two agro-climatic zones of China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91(6), 734–738. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1128-y>.
- Hustert, K., Moza, P.N. (1997). Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents. *Chemosphere*, 35, 33-37. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00136-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00136-7).
- Kah, M., Beulke, S., Brown, C.D. (2007). Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55, 11, 4487-4492. <https://doi.org/10.1021/jf0635356>.
- Kang, D., Zhang, H., Chen, Y., Wang, F., Shi, L., Hu, D., Zhang, K. (2017). Simultaneous determination of difenoconazole, trifloxystrobin and its metabolite trifloxystrobin acid residues in watermelon under field conditions by GC–MS/MS. *Biomedical chromatography : BMC*, 31, e3987. <https://doi.org/10.1002/bmc.3987>.
- Krumins, V., Ebeling, J., Wheaton, F. (2001). Part-day ozonation for nitrogen and organic carbon control in recirculating aquaculture system. *Aquacultural engineering*, 24, 231–241. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(01\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(01)00061-9).
- Kulik, N., Goi A., Trapido M., Thhkanen T. (2006). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 78, 382-391. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.05.005>.
- Ingham, S.C., Losinski, J.A., Andrews, M.P., Breuer, J.E., Breuer, J.R., Wood, T.M., Wright, T.H. (2004). Escherichia coli Contamination of Vegetables Grown in

- Soils Fertilized with Noncomposted Bovine Manure: Garden-Scale Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(11), 6420–6427. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.11.6420-6427.2004>.
- Jacobsen, S., Carsten, H., Hjelmso, H., Mathis, C. (2014). Agricultural soils, pesticides and microbial diversity. *Current opinion in biotechnology*, 27, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.003>.
- Jager, T., Van der Wal, L., Fleuren, R.H., Barendregt, A., Hermens, J.L.M. (2005). Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms. *Environmental science & technology*, 39, 293-298. [DOI:10.1021/es035317o](https://doi.org/10.1021/es035317o).
- Javorská, H., Tlustoš, P., Komárek, M., Leštan, D., Kaliszová, R., Száková, J. (2009). Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *Journal of hazardous materials*, 161(2–3), 1202–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.071>
- Jiang, L., Ma, Li., Sui, Y., Han, S.Q., Yang, H. (2011). Mobilization and plant accumulation of prometryne in soil by two different sources of organic matter. *Journal of environmental monitoring: JEM*, 13, 1935-1943. [DOI: 10.1039/c0em00679c](https://doi.org/10.1039/c0em00679c).
- John, E.M., Shaik, J.M. (2015). Chlorpyrifos: pollution and remediation. *Environmental chemistry letters*, 13, 269-291. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0513-7>.
- Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Lundstedt, S., van Bavel, B., Haglund, P., Tysklind, M. (2006). Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils. *Journal of soils and sediments*, 6, 208–214. <https://doi.org/10.1065/jss2006.08.179>.
- Jørgensen, L.F., Kjær, J., Olsen, P., Rosenbom, A.E. (2012). Leaching of azoxystrobin and its degradation product R234886 from Danish agricultural field sites. *Chemosphere*, 88, 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.027>.
- Jung, H., Sohn, K.D., Neppolian, B., Choi, H. (2008). Effect of soil organic matter (SOM) and soil texture on the fatality of indigenous microorganisms in intergrated

- ozonation and biodegradation. *Journal of hazardous materials*, 150, 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.032>.
- Kachaiyaphum, P., Howteerakul, N., Sujirarat, D., Siri, S., Suwannapong, N. (2010). Serum cholinesterase levels of thai chilli-farm workers exposed to chemicals pesticides: prevalence estimates and associated factors. *Journal of occupational health*, 52, 89-98. [doi: 10.1539/joh.q9003](https://doi.org/10.1539/joh.q9003).
- Karmakar, R., Bhattacharya, R., Kulshrestha, G. (2009). Comparative metabolite profiling of the insecticide thiamethoxam in plant and cell suspension culture of tomato. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57, 6369-6374. [https://doi: 10.1021/jf9008394](https://doi.org/10.1021/jf9008394).
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. (1978). Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. *Journal of environmental quality*, 7, 246-252. <https://doi.org/10.2134/jeq1978.00472425000700020019x>.
- Katan, J. (2015). Soil solarization: the idea, the research and its development. *Phytoparasitica*, 43, 1-4. <https://doi.org/10.1007/s12600-014-0419-0>.
- Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y. (2016). Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *Journal of Environmental Sciences*, 44, 269-279. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.027>.
- Komárek, M., Cadkova, E., Chrastny, V., Bordas, F., Bollinger, J.C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, 36(1), 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>.
- Laha, S., Tansel, B., Ussawarujikulchai, A. (2009). Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.08.006>.
- Lee, B.T., Kim, K.W. (2002). Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. *Applied geochemistry: journal of the International Association of Geochemistry*

- and Cosmochemistry*, 17, 1165–1170. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00011-2).
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Simonnot, M. (2013). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of environmental chemical engineering*, 1, 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>.
- Li, J., Dong, F., Cheng, Y., Liu, X., Xu, J., Li, Y., Chen, X., Kong, Z., Zheng, Y. (2012). Simultaneous enantioselective determination of triazole fungicide difenoconazole and its main chiral metabolite in vegetables and soil by normal-phase high-performance liquid chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 404, 2017–2031. [DOI 10.1007/s00216-012-6240-z](https://doi.org/10.1007/s00216-012-6240-z).
- Li, R., Chen, Z., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Wu, X., Pan, X., Tao, Y., Zheng, Y. (2018). Supercritical fluid chromatographic-tandem mass spectrometry method for monitoring dissipation of thiacloprid in greenhouse vegetables and soil under different application modes. *Journal of Chromatography B*, 1081–1082, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.02.021>.
- Li, X., Cao, X., Wu, G., Temple, T., Culon, F., Sui, H. (2014). Ozonation of diesel–fuel contaminated sand and the implications for remediation end-points. *Chemosphere* 109, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.005>.
- Li, Xi., Luo, T., Wang, Y., Wang, B., Liang, H., Zhou, J., Li, L. (2021). Improving the degradation of benzo[a]pyrene and soil biodegradability by enhanced ozonation with mechanical agitation. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130056. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130056>.
- Li, Y., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Han, Y., Zheng, Y. (2015). Enantioselectivity in tebuconazole and myclobutanil non-target toxicity and degradation in soils. *Chemosphere*, 122, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.031>.
- Lin, S.H., Wu, C.L. (1996). Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion Exchange. *Water research*, 30, 1851–1857. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00329-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00329-0).

- Liu, C.Y., Wang, S.L., Li, L., Ge, J., Jiang, S.R., Liu, F.M. (2011). Dissipation and residue of cyprodinil in strawberry and soil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86, 323–325. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0216-0>.
- Loeb, B.L., Thompson, C.M., Drago, J., Takahara, H., Baig, S. (2012). Worldwide ozone capacity for treatment of drinking water and wastewater: a review. *Ozone: science & engineering*, 34, 64-77. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.640251>.
- Lopes, A.R., Danko, A.S., Manaia, C.M., Nunes, O.C. (2012). Molinate biodegradation in soils: natural attenuation versus bioaugmentation. *Applied microbiology and biotechnology*, 97, 2691–2700. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4096-y>.
- Luster-Teasley, S., Ubaka-Blackmoore, N., Masten, S.J. (2009). Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 701-706. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.046>.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Westall, J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental science & technology*, 31, 3341–3347. <https://doi.org/10.1021/es970512m>.
- Majewski, M.S. (1999). Micrometeorologic methods for measuring the post-application volatilization of pesticides. *Water Air Soil Pollut.* 115, 83-113. [DOI: 10.1007/978-94-017-1536-2_5](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1536-2_5).
- Majumdar, K., Singh, N. (2007). Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66, 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.095>.
- Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Ordax, J.M., Draoui, K., Azejjel, H., Rodríguez-Cruz, M.S. (2018). Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. *Geoderma*, 313, 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.033>.

- Martinez-Escudero, C.M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Contreras-López, F., Fenoll, J. (2022). Remediation of triazole, anilino-pyrimidine, strobilurin and neonicotinoid pesticides in polluted soil using ozonation and solarization. *Journal of Environmental Management*, 310, 114781. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114781>.
- Martínez Sánchez, M. J., Pérez Sirvent, C., Tudela, M. L., Molina Ruiz, J., Linares Moreno, P., Navarro Hervás, C., Vidal Otón, J., Barberán Murcia, R., Mantilla, W., Tovar Frutos, P. J., Solano Marín, A. M., Marimón Santos, J., Agudo Juan, I., Hernández Pérez, C. (2005). Desertificación: Monitorización mediante indicadores de degradación química. Programa de iniciativa comunitaria INTERREG IIIB ESPACIO MEDOCC. Proyecto Desernet. Acción piloto Región de Murcia. Ed. Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente.
- Masten, S.J., Davies, S.H.R. (1997). Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of contaminant hydrology*, 28, 327-335. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00019-3).
- McBride, M.B. (1994). Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press.
- McLaughlin, M.J., Parker, D.R., Clarke, J.M. (1999). Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Research*, 60(1), 143–163. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(98\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(98)00137-3).
- Meharg, A.A. (1996). Bioavailability of atrazine to soil microbes in the presence of the earthworm *Lumbricus terrestris*. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 555-559. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00165-4).
- Mehra, R., Kumar, S., Sonkawade, R., Singh, N.P. & Badhan, K. (2010). Analysis of terrestrial naturally occurring radionuclides in soil samples from some areas of Sirsa district of Haryana, India using gamma ray spectrometry. *Environmental Earth Sciences*, 59(5), 1159–1164. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0108-3>.
- Mervosh, T.L., Sims, G.K., Stoller, E.W. (1995). Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *Journal of agricultural and food chemistry*, 43, 537-543. <https://doi.org/10.1021/jf00050a052>.

- Miege, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusebe, M. & Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157(5), 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>.
- Mitsugi, F., Nagatomo, T., Takigawa, K., Sakai, T., Ikegami, T., Nagahama, K., Ebihara, K., Sung, T., Teii, S. (2014). Properties of soil treated with ozone generated by surface discharge. *IEEE transactions on plasma science*, 42, 3706–3711. <https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2350533>.
- Mnif, W., Hassine, A.L.H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B. (2011). Effect of Endocrine Disruptor Pesticides. *International journal of environmental research and public health*, 8, 2265-2303. [doi: 10.3390/ijerph8062265](https://doi.org/10.3390/ijerph8062265).
- Monaci, E., Coppola, L., Casucci, C., Vischetti, C. (2011). Losses and dissipation of penconazole in vineyard soil as affected by mid-row management system. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 46(6), 461–468. <https://doi.org/10.1080/03601234.2011.583844>.
- Morillo, E., Sanchez-Trujillo, M.A., Moyano, J.R., Villaverde, J., Gomez-Pantoja, M.E., Perez-Martinez, J.I. (2012). Enhanced solubilization of six PAHs by three synthetic cyclodextrins for remediation applications: molecular modeling of the inclusion complexes. *PLOS ONE*, 7, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0044137>.
- Morillo, E., Sánchez-Trujillo, M.A., Villaverde, J., Madrid, F., Undabeytia, T., (2014). Effect of contact time and the use of hydroxypropyl- β -cyclodextrin in the removal of fluorene and fluoranthene from contaminated soils. *Science of The Total Environment*, 496, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.027>.
- Morillo, E., Villaverde, J. (2017). Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 586, 576-597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020>.

- Mulligan, C. (2009). Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Current opinion in colloid & interface science*, 14, 372-78. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.06.005>.
- Nagatomo, T., Abiru, T., Mitsugi, F., Ebihara, K., Nagahama, K. (2015). Study on ozone treatment of soil for agricultural application of surface dielectric barrier discharge. *Japanese journal of applied physics*, 55, 1S. <https://doi.org/10.7567/jjap.55.01ab06>.
- Nam, K., Kukor, J.J. (2000). Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Biodegradation*, 11, 1-9. <https://doi.org/10.1023/A:1026592324693>.
- Nam, P., Kapila, S., Liu, Q.H., Tumiatti, W., A. Porciani, A., Flanigan, V. (2001). Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. *Chemosphere* 43, 485-491. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00398-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00398-2).
- Natal-da-Luz, T., Lee, I., Verweij, R.A., Morais, P.V., Van Velzen, M.J.M., Sousa, J.P., Van Gestel, C.A.M. (2012). Influence of earthworm activity on microbial communities related with the degradation of persistent pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 794803. <https://doi.org/10.1002/etc.1738>.
- Navarro García, S., Barba, A., Cámara, M.A., Navarro, S. (1992). Persistencia de los plaguicidas en los suelos agrícolas. Procesos y factores condicionantes. Secretariado de publicaciones e intercambio científico. Universidad de Murcia. Spain.
- Navarro, G., Vela, N., Navarro, G. (2007). Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residue in soils. *Spanish journal of agricultural research*, 5, 357-375. <https://doi.org/10.5424/sjar/2007053-5344>.
- Navarro S., Barba A. (1996). Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Hojas Divulgadoras Núm 9/95 HD. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, Secretaría General Técnica, Madrid. 28 pp.
- Navarro, S., Bermejo, S., Vela, N., Hernández, J. (2009). Rate of loss of simazine, terbuthylazine, isoproturon and methabenzthiazuron during soil solarization.

- Journal of agricultural and food chemistry*, 57, 6375-6382.
<https://doi.org/10.1021/jf901102b>.
- Navarro, S., Hernández-Bastida, J., Cazaña, G., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J. (2012). Assessment of the leaching potential of 12 substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60, 5279–5286. [DOI:10.1021/jf301094c](https://doi.org/10.1021/jf301094c).
- Navas, A., Soto, J., Machin, J. (2002). 238U, 226Ra, 210Pb, 232Th and 40K activities in soil profiles of the Flysch sector (Central Spanish Pyrenees). *Applied Radiation and Isotopes*, 57(4), 579–589. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(02\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(02)00131-8).
- Nelson, D.W., Sommers, L.E. (1996). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*; Sparks, D.L., Page, L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E., Eds.; SSSA: Madison, WI, USA, pp. 961–1010. ISBN 978-0891188254.
- Newman, L.A., Reynolds, C.M. (2004). Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 225–230.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.04.006>.
- Neumans, E., Clarke, E.D., Copin, R. (2000). A study of volatilization of pesticides from soil under laboratory conditions. *Meded. Fac. Landbouwk. Toegepaste Biol. Wet. (Univ. Gent)*. 65, 979-989.
- Niti, C., Sunita, S., Kamlesh, K., Rakesh, K., (2013). Bioremediation: An emerging technology for remediation of pesticides. *Research journal of chemistry and environment*, 17, 88-105.
- Nzengung, V.A., Wang, C., Harvey, G. (1999). Plant-mediated transformation of perchlorate into chloride. *Environmental science & technology*, 33, 1470-1478.
<https://doi.org/10.1021/es981234>.
- OECD. (2000). Test No 106. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. *Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3*, OECD Publishing, Paris.
<https://doi.org/10.1787/9789264070561-en>.

- OECD. (2002). Guidelines for testing of chemicals, No 307, Aerobic and anaerobic transformation in soil. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris. <https://dx.doi.org/10.1787/9789264070509>.
- Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altioik, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D. & Elbir, T. (2016). Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere*, 160, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.076>.
- Ohlenbusch, G., Hesse, S., Frimmel, F.H. (1998). Effects of Ozone Treatment on the Soil Organic Matter on Contaminated Sites. *Chemosphere*, 37 (8), 1557–1569. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00143-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00143-X).
- Olea, N., Fernández-Cabrera, M.F., Martín, P. (2001). Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobióticos estrogénicos. I: Estrógenos naturales. *Revista de salud ambiental*, 1, 6-11. <https://ojs.diffundit.com/index.php/rsa/article/view/434>.
- O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D., Singleton, I. (2006). The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.018>.
- Ongeng, D., Vasquez, G.A., Muyanja, C., Ryckeboer, J., Geeraerd, A.H., Springael, D. (2011). Transfer and internalisation of Escherichia coli O157:H7 and Salmonella enterica serovar Typhimurium in cabbage cultivated on contaminated manure-amended soil under tropical field conditions in Sub-Saharan Africa. *International Journal of Food Microbiology*, 145(1), 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.01.018>.
- Orlov, D.S., Sadovnikova, L.K. (2005). Soil organic matter and protective functions of humic substances in the biosphere. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. *NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences*, 52, 37-52. [DOI: 10.1007/1-4020-3252-8_2](https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8_2).
- Pavel, L.V., Gavrilesco, M. (2008). Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. *Environmental engineering and management journal*, 7, 815-834. [DOI:10.30638/EEMJ.2008.109](https://doi.org/10.30638/EEMJ.2008.109).

- Papiernik, S., Koskinen, W., Cox-Rice, P., Clay, S., Werdin-Pfisterer, N., Norberg, K. (2006). Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soil and vadose zone materials. *Journal of agricultural and food chemistry*. 54, 8163-8170. <https://doi.org/10.1021/jf061670c>.
- Percherancier, J.P., Chapelon, R., Pouyet, B. (2005). Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. *Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry*, 87, 261-266. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03993-5](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03993-5).
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- Pierpoint, A.C., Hapeman, C.J., Torrents, A. (2003) Ozone treatment of soil contaminated with aniline and trifluralin. *Chemosphere*, 50(8), 1025–1034. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00635-5](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00635-5).
- Pignatello, J.J., Xing, B. (1995). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental science & technology*, 30, 1–11. <https://doi.org/10.1021/es940683g>.
- Pihlström, T., Fernandez-Alba, A.R., Gamón, M., Poulsen, M.E., Lippold, R., Anastassiades, M. (2017). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. European Commission. Directorate General for Health and Food Safety. SANTE/11813/2017.
- Pilon-Smits, E.A.H., Freeman, J.L. (2006). Environmental cleanup using plants: biotechnological advances and ecological considerations. *Frontiers in ecology and the environment*, 4, 203-210. [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2006\)004\[0203:ECUPBA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2006)004[0203:ECUPBA]2.0.CO;2).
- Porta, J., López-Acevedo, M., Roquero, C. (2003). Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 3ª edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 929 p.

- Reddy, S.N., Gupta, S., Gajbhiye, V.T. (2013). Effect of moisture, organic matter, microbial population and fortification level on dissipation of pyraclostrobin in soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91(3), 356–361. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1045-0>.
- Reeuwijk, L.P. (2002). Procedures for soil analysis. International Soil Reference and Information Centre and Agriculture Organization of the United Nations.
- Reichenberg, F., Mayer, P. (2006). Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 25, 1239–1245. [doi: 10.1897/05-458r.1](https://doi.org/10.1897/05-458r.1).
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G. (2007). Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and Surface water and their effectiveness. *The Science of the total environment*, 384, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.046>.
- Remucal, C.K. (2014). The role of indirect photochemical degradation on the environmental fate of pesticides: a review. *Environmental science. Processes & impacts*, 16, 628-653. <https://doi.org/10.1039/C3EM00549F>.
- Rensing, C., Pepper, I.L. (2006). Chapter 30. Antibiotic-Resistant Bacteria and Gene Transfer. *Environmental and Pollution Science*, pp. 499–505. San Diego, UNITED STATES, Elsevier Science & Technology. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bull-ebooks/detail.action?docID=297063>.
- Rice, P.J., Anderson, T.A., Coats, J.R. (2002). Degradation and persistence of metolachlor in soil: effects of concentration, soil moisture, soil depth, and sterilization. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 21, 2640-2648. [DOI:10.1897/1551-5028\(2002\)021<2640:DAPOMI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(2002)021<2640:DAPOMI>2.0.CO;2).
- Rivas, F.J., Gimeno, O., De la Calle, R.G., Beltrán, F.J. (2009). Ozone treatment of PAH contaminated soils: operating variables effect. *Journal of hazardous materials*, 169, 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.136>.

- Robles-González, I., Fava, F., Poggi-Varaldo, H.M. (2008). A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. *Microbial cell factories*, 7, 5-50. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-7-5>.
- Rodrigo, M.A., Oturan, N., Oturan, M.A. (2014). Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. *Chemical reviews*, 114, 8720–8745. <https://doi.org/10.1021/cr500077e>.
- Romero, E., Schmitt, P.H., Mansour, M. (1994). Photodegradation of pirimicarb in natural water and in different aqueous solutions under simulated sunlight conditions. *Fresenius environmental bulletin*, 4, 649-654. <https://doi.org/10.1002/ps.2780410105>.
- Ros, M., Hernández, M.T., García, C. (2003). Soil microbial activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil biology & biochemistry*, 35, 463-469. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00298-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00298-5).
- Rubinos, D.A., Villasuso, R., Muniategui, S., Barral, M. T., Díaz-Fierros, F. (2007). Using the landfarming technique to remediate soils contaminated with hexachlorocyclohexane isomers. *Water, air, and soil pollution*, 181, 385-390. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9309-5>.
- Sahoo, S.K. Jyot, G., Battu, R.S., Singh, B. (2012). Dissipation kinetics of trifloxystrobin and tebuconazole on chili and soil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88(3), 368–371. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0464-z>.
- Sakshi, S. K Singh., Haritash, A. K. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. *International journal of environmental science and technology: IJEST*, 16 (10), 6489–6512. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02414-3>.
- Sánchez-Trujillo, M.A., Morillo, E., Villaverde, J., Lacorte, S. (2013). Comparative effects of several cyclodextrins on the extraction of PAHs from an aged contaminated soil. *Environmental pollution*, 178, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.029>.

- Sánchez-Trujillo, M.A., Lacorte, S., Villaverde, J., Barata, C., Morillo, E. (2014). Decontamination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nonylphenol from sewage sludge using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and evaluation of the toxicity of lixiviates. *Environmental science and pollution research international*, 21, 507–517. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1930-4>.
- Scallan, E., Griffin, P.M., Angulo, F.J., Tauxe, R.V., Hoekstra, R.M. (2011). Foodborne Illness Acquired in the United States—Unspecified Agents. *Emerging Infectious Diseases*, 17(1), 16–22. <https://doi.org/10.3201/eid1701.P21101>.
- Schroll, R., Dorfler, U., Sheunert, I. (1999). Volatilization and mineralization of ^{14}C -labelled pesticides on lysimeter surfaces. *Chemosphere* 39, 595-602. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00125-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00125-3).
- Scopa, A., Candido, V., Dumontet, S., Pasquale, V., Miccolis, V. (2009). Repeated solarization and long-term effects on soil microbiological parameters and agronomic traits. *Crop Protection*, 28, 818-824. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2009.06.014>.
- Scullion, J. (2006). Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*, 93, 51-65. <https://doi.org/10.1007/s00114-005-0079-5>.
- Sellers, K. (1999). Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers. 326 p. <https://doi.org/10.1201/9780203755273>.
- Sharma, V.K., Graham, N.J.D. (2010). Oxidation of amino acids, peptides and proteins by ozone: a review. *Ozone: science & engineering*, 32 (2), 81-90. <https://doi.org/10.1080/01919510903510507>.
- Shearer, R.C., Letey, J., Farmer, W.J. y Klute, M. (1973). Diffusion of organic pesticides in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 37, 189. <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700020012x>.
- Shi, Z., Dong, W., Xin, F., Liu, J., Zhou, X., Xu, F., Lv, Z., Ma, J., Zhang, W., Fang, Y., Jiang, M. (2018). Characteristics and metabolic pathway of acetamidiprid biodegradation by *Fusarium* sp. strain CS-3 isolated from soil. *Biodegradation*, 29, 593–603. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9855-8>.

- Singer, P.C., Zilli, W.B. (1975). Ozonation of ammonia in wastewater. *Water research*, 9, 127–134. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90001-9).
- Smith, G.D., Fell, R., Phillips, T., Gerrard, C. (1993). Washing technology for the decontamination of soil and sediment. *Geotechnical management of waste and contamination: Proceedings of the Conference, Sydney*, 455 p.
- Sopeña, F., Maqueda, C., Morillo, E. (2007). Norflurazon mobility, dissipation, activity, and persistence in a sandy soil as influenced by formulation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55, 3561-3567. <https://doi.org/10.1021/jf070064u>.
- Spliid, N.H., Helweg, A., Heinrichson, K. (2006). Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere*, 65, 2223-2232. [doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.049](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.049).
- Stapleton, J.J. (2000). Soil solarization in various agricultural production systems. *Crop protection*, 19, 837-841. [https://doi.org/10.1016/S0261-2194\(00\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0261-2194(00)00111-3).
- Šudoma, M., Neuwirthová, N., Hvězdová, M., Svobodová, M., Bílková, Z., Scherr, K.E., Hofman, J. (2019). Fate and bioavailability of four conazole fungicides in twelve different arable soils - Effects of soil and pesticide properties. *Chemosphere*, 230, 347–359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.227>.
- Sung, M., Huang, C.P. (2008). In situ removal of 2-chlorophenol from unsaturated soils by ozonation. *Environmental science & technology*, 36, 2911–2918. <https://doi.org/10.1021/es010559e>.
- Sur, R., Stork, A. (2003). Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plants. *Bulletin of Insectology*, 56, 35-40.
- Takayama, M., Ebihara, K., Stryczewska, H., Ikegami, T., Gyoutoku, Y., Kubo, K., Tachibana, M. (2006). Ozone Generation by Dielectric Barrier Discharge for Soil Sterilization. *Thin Solid Films*, 506, 396–399. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.332>.

- Timme, G., Frehse, H., Laska, V., (1986). Statistical interpretation and graphic representation on the degradational behaviour of pesticide residues II. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 39, 187-201.
- Tomlin C.D.S. (2009). *The Pesticide Manual: A World compendium*, 15th ed. British Crop Protection Council: Surrey, United Kingdom.
- Van Deuren, J., Wang, Z., Ledbetter, J. (1997). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide*. 3^a Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
- Vanni, A., Anfossi, L., Cignetti, A., Baglieri, A., Gennari, M. (2006). Degradation of pyrimethanil in soil: influence of light, oxygen, and microbial activity. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 41, 67–80. <https://doi.org/10.1080/03601230500234927>.
- Vela, N., Fenoll, J., Navarro, G., Garrido, I., Navarro, S. (2017). Trial of solar heating methods (solarization and biosolarization) to reduce persistence of neonicotinoid and diamide insecticides in a semiarid Mediterranean soil. *The Science of the total environment*, 590-591, 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.013>.
- Vera, S., Hans G.J.M., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J., Geissen V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment* 653, 1532-1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>.
- Villaverde, J., Van Beinum, W., Beulke, S., Brown, C.D. (2009). The kinetics of sorption 1675 by retarded diffusion into soil aggregate pores. *Environmental science & technology*, 43, 8227-8232. <https://doi.org/10.1021/es9015052>.
- Von Sonntag, C., Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*, IWA Publishing, London. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>.
- Wang, C., Wu, J., Zhang, Y., Wang, K., Zhang, H. (2015). Field dissipation of trifloxystrobin and its metabolite trifloxystrobin acid in soil and apples.

- Environmental monitoring and assessment*, 187(1), 4100.
<https://doi.org/10.1007/s10661-014-4100-3>.
- Wang, J., Zhang, X., Li, G. (2013). Compositional changes of hydrocarbons of residual oil in contaminated soil during ozonation. *Ozone: science & engineering*, 35, 366–374. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.796859>.
- Wang, J., Hayes, F., Turner, R., Chadwick, D.R., Mills, G., Jones, D.L. (2019a). Effects of four years of elevated ozone on microbial biomass and extracellular enzyme activities in a semi-natural grassland. *Science of The Total Environment*, 660, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.040>.
- Wang, K., Wu, J.X., Zhang, H.Y. (2012). Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions. *Ecotoxicology and environmental safety*, 86, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.08.026>.
- Wang, S., Wang, J., Wang, T., Li, C., Wu, Z. (2019b). Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review. *International journal of food science & technology*, 54, 301–312. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13938>.
- Wang, T.C., Qu, G., Li, J., Lu, N. (2014). Transport characteristics of gas phase ozone in soil during soil remediation by pulsed discharge plasma. *Vacuum*, 101, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.07.020>.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest management science*. 58, 419–445. [doi: 10.1002/ps.489](https://doi.org/10.1002/ps.489).
- Weber, J.B.; Wilkerson, G.G.; Reinhardt, C.F. (2004). Calculating pesticide sorption coefficients (K-d) using selected soil properties. *Chemosphere*, 55, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.049>.
- Weber, R., Watson, A., Forter, M., Oliaei, F. (2011). Review Article: Persistent organic pollutants and landfills - a review of past experiences and future challenges. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 29, 107–121. <https://doi.org/10.1177/0734242X10390730>.

- Winton, K. (2002). Integrating laboratory and field environmental fate studies: an introduction, in: W. Phelps, K. Winton, W.R. Effland (Eds.), *Pesticide Environmental Fate*, ACS Symposium Series, American Chemical Society Washington, DC, pp. 1-6.
- Wolfe, N.L., Zeep, R.G., Paris, D.F. (1978). Use of structure-reactivity relationships to estimate hydrolytic persistence of carbamate pesticides. *Water research*, 12, 561-563. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(78\)90133-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(78)90133-1).
- Worrall, F., Fernández-Pérez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., González-Pradas, E. (2001). Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *Journal of contaminant hydrology*. 49, 241-262. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(00\)00197-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00197-2).
- Wu, J., Wang, K, Zhang, H. (2012). Dissipation and residue of acetamiprid in watermelon and soil in the open field. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(3), 644–648. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0733-5>.
- Yang, G., Zhu, J.J. (2016). Sonoelectrochemical synthesis and characterization of nanomaterials #10. In: *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Singapore, Singapore, pp. 295-324.
- Yaron, B., Dror, I., Berkowitz, B. (2012). *Soil-Subsurface Change*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-24387-5>.
- Ye, M., Yang, X.L., Sun, M.M., Bian, Y.R., Wang, F., Gu, C.G., Wei, H.J., Song, Y., Wang, L., Jin, X., Jiang, X. (2013). Use of Organic Solvents to Extract Organochlorine Pesticides (OCPs) from Aged Contaminated Soils. *Pedosphere*, 23, 10–19. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60075-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60075-7).
- You, X., Liu, C., Liu, F., Liu, Y., Dong, J. (2012). Dissipation of pyraclostrobin and its metabolite BF-500-3 in maize under field conditions. *Ecotoxicology and environmental safety*, 80, 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.012>.

- Yu, D.Y., Bae, W., Kang, N., Banks, M.K., Choi, C.H. (2005). Characterization of gaseous ozone decomposition in soil. *Soil & sediment contamination*, 14(3), 231–247. <https://doi.org/10.1080/15320380590928302>.
- Yu, P., Jia, C., Song, W., Liu, F. (2012). Dissipation and residues of flutriafol in wheat and soil under field conditions. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(5), 1040–1045. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0810-9>.
- Zhang, H., Ji, L., Wu, F., Tan, J. (2005). In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 120, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.019>.
- Zhang, Z., Jiang, W., Jian, Q., Song, W., Zheng, Z., Wang, D., Liu, X. (2015). Residues and dissipation kinetics of triazole fungicides difenoconazole and propiconazole in wheat and soil in Chinese fields. *Food chemistry*, 168, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.087>.
- Zhao, F., Liu, J., Xie, D., Lv, D., Luo, J. (2018). A novel and actual mode for study of soil degradation and transportation of difenoconazole in a mango field. *RSC Advances*, 8, 8671–8677. <https://doi.org/10.1039/c8ra00251g>.
- Zhao, Y.X., Jiang, H.Y, Cheng, X., Zhu, Y.X., Fan, Z.X., Dai, Z.L., Guo, L., Liu, Z.H., Dai, Y.J. (2019). Neonicotinoid thiacloprid transformation by the N₂-fixing bacterium *Microvirga flocculans* CGMCC 1.16731 and toxicity of the amide metabolite. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 145, 104806. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104806>.

7. ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Resumen de las leyes que regulan la política de suelos en España.....	27
Tabla 1.2: Principales características físico-químicas de los plaguicidas que influyen en su comportamiento ambiental	31
Tabla 1.3: Principales transformaciones bioquímicas en el suelo.....	40
Tabla 3.1: Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.....	78
Tabla 3.2: Características de los suelos A, B, C y D antes de los tratamientos de remediación (suelos A, C y E son franco arenosos y los suelos B y D son franco arcillosos).....	83
Tabla 3.3: Características del suelo D al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en un invernadero experimental (contenedores).....	84
Tabla 3.4: Características del suelo A al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en parcelas de un invernadero experimental durante la remediación invernal.....	85
Tabla 3.5: Características del suelo A al inicio, y tras los tratamientos de remediación realizados en parcelas de un invernadero experimental durante la remediación estival.....	86
Tabla 3.6: Características del suelo E al inicio, y tras el tratamiento de remediación SODS realizado en un invernadero comercial.....	87
Tabla 3.7: Condiciones cromatográficas de análisis.....	103
Tabla 4.1: Condiciones analíticas de los plaguicidas estudiados y los PTs o metabolitos encontrados.....	109
Tabla 4.2: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 20 °C.....	120

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo a 40 °C.....	125
Tabla 4.4: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en los cuatro tipos de suelo tras la ozonización a escala de laboratorio.....	134
Tabla 4.5: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los insecticidas neonicotinoides durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.....	139
Tabla 4.6: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas triazoles durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.....	140
Tabla 4.7: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas estrobilurinas durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.....	141
Tabla 4.8: Parámetros calculados según una cinética de primer orden para la degradación de los fungicidas estrobilurinas durante el tratamiento de ozonización del suelo a distintos espesores.....	141
Tabla 4.9: Parámetros cinéticos calculados según un modelo monofásico para la degradación de los plaguicidas en suelo estudiados durante los distintos tratamientos de remediación realizados en contenedores dentro de un invernadero experimental.....	148
Tabla 4.10: Parámetros cinéticos calculados según un modelo bifásico para la degradación de los plaguicidas estudiados en suelo durante los distintos tratamientos de remediación realizados en contenedores dentro de un invernadero experimental.....	149
Tabla 4.11: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento C a los distintos tiempos estudiados.....	155
Tabla 4.12: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento S a los distintos tiempos estudiados.....	156

Tabla 4.13: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento SOS a los distintos tiempos estudiados.....	157
Tabla 4.14: Productos de transformación encontrados durante el tratamiento SOD a los distintos tiempos estudiados.....	158
Tabla 4.15: Evaluación económica del tratamiento de solarización y ozonización en suelo (tratamiento SOD) a escala de contenedores en un invernadero experimental.....	163
Tabla 4.16: Valores de K_d y K_{OC} obtenidos para el suelo A.....	176
Tabla 4.17: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en el suelo A recién contaminado, y 4 meses después de la contaminación a una temperatura de 40 °C.....	178
Tabla 4.18: Parámetros cinéticos ajustados a un modelo de primer orden calculados para la degradación de los plaguicidas estudiados en el suelo A recién contaminado, y 4 meses después de la contaminación, tras la ozonización a escala de laboratorio.....	180
Tabla 4.19: Identificación y cuantificación (área, u.a) de los PTs encontrados a distintos tiempos durante los tratamientos de remediación invernal...	182
Tabla 4.20: Identificación y cuantificación (área, u.a) de los PTs encontrados a distintos tiempos durante los tratamientos de remediación estival.....	183
Tabla 4.21: Evaluación económica para el tratamiento SODS durante 25 y 50 días en parcelas de un invernadero experimental.....	185
Tabla 4.22: Evaluación económica para el tratamiento SODS a escala de invernadero comercial.....	191

8. ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Aspectos a considerar para un desarrollo sostenible.....	8
Figura 1.2: Estratos u horizontes que forman el suelo.....	12
Figura 1.3: Contaminación local y difusa del suelo.....	16
Figura 1.4: Principales contaminantes en suelos.....	18
Figura 1.5: Formación de residuos tras el tratamiento con fitosanitarios.....	28
Figura 1.6: Curva de degradación de plaguicidas.....	30
Figura 1.7: Esquema de la dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	32
Figura 1.8: Esquema de las etapas del proceso de fotodescomposición.....	38
Figura 1.9: Curva típica de degradación de plaguicidas.....	41
Figura 1.10: Clasificación de las técnicas de remediación o descontaminación.....	44
Figura 1.11: Clasificación de las técnicas de separación.....	47
Figura 1.12: Clasificación de las técnicas de destrucción.....	50
Figura 1.13: Esquema de las técnicas de destrucción químicas.....	51
Figura 1.14: Esquema de la fotocatalisis heterogénea.....	53
Figura 1.15: Esquema de las técnicas de destrucción biológicas.....	54
Figura 1.16: Factores que influyen en el compostaje.....	56
Figura 1.17: Mecanismos que ocurren en el proceso de fitorremediación.....	58

Figura 1.18: Esquema de las técnicas de destrucción térmicas.....	59
Figura 1.19: Operaciones que se realizan en el suelo antes de aplicar la técnica de biosolarización.....	61
Figura 1.20: Parcela donde se está realizando la técnica de solarización.....	62
Figura 3.1: Estructura química de los neonicotinoides estudiados.....	74
Figura 3.2: Estructura química de los triazoles estudiados.....	75
Figura 3.3: Estructura química de las estrobilurinas estudiadas.....	76
Figura 3.4: Estructura química de las anilino pirimidinas estudiadas.....	77
Figura 3.5: Diseño experimental de los ensayos realizados.....	80
Figura 3.6: Esquema del sistema de ozonización empleado a escala de laboratorio.....	90
Figura 3.7: Esquema de los tratamientos de remediación de suelo llevados a cabo en contenedores en un invernadero experimental.....	91
Figura 3.8: Esquema de los tratamientos de remediación de suelo llevados a cabo en parcelas de un invernadero experimental.....	93
Figura 3.9: Retirada, cribado y homogeneización del suelo.....	93
Figura 3.10: Contaminación del suelo con los formulados comerciales.....	94
Figura 3.11: Introducción del suelo contaminado en las parcelas.....	94
Figura 3.12: Preparación de las parcelas antes de realizar el ensayo.....	95
Figura 3.13: Esquema del tratamiento de remediación de suelo llevado a cabo a escala de invernadero comercial.....	96

Figura 3.14: Preparación del suelo del invernadero comercial antes de realizar el ensayo.....	97
Figura 3.15: Esquema del método de extracción de plaguicidas en suelo.....	100
Figura 4.1: Cromatograma total de iones (TIC) obtenido a partir de una muestra de suelo contaminada a una concentración de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada plaguicida.....	108
Figura 4.2: Cromatogramas de los iones extraídos para las dos transiciones seleccionadas en cada plaguicida.....	112
Figura 4.3: Límites de cuantificación en suelo ($\mu\text{g kg}^{-1}$).....	113
Figura 4.4: Recuperaciones obtenidas para los insecticidas neonicotinoides	114
Figura 4.5: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas triazoles.	114
Figura 4.6: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas estrobilurinas.....	115
Figura 4.7: Recuperaciones obtenidas para los fungicidas anilinopirimidinas.....	115
Figura 4.8: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides a 20 °C en cuatro tipos de suelo.....	116
Figura 4.9: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.....	117
Figura 4.10: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.	118
Figura 4.11: Curvas de Degradación de los fungicidas anilinopirimidinas a 20 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.	119
Figura 4.12: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.....	121

Figura 4.13: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.....	122
Figura 4.14: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.	123
Figura 4.15: Curvas de degradación de los fungicidas anilinopirimidinas a 40 °C con los cuatro tipos de suelo ensayados.	124
Figura 4.16: Optimización de la concentración de ozono aplicada en diferentes suelos.....	128
Figura 4.17: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio.	130
Figura 4.18: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio.	131
Figura 4.19: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio.....	132
Figura 4.20: Curvas de degradación de los fungicidas anilinopirimidinas en los cuatro suelos estudiados tras el tratamiento con ozono a escala de laboratorio.....	133
Figura 4.21: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio.....	135
Figura 4.22: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio.....	136
Figura 4.23: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio.....	137

Figura 4.24: Curvas de degradación de los fungicidas anilinopirimidinas en distintos espesores de suelo utilizando ozono gas a escala de laboratorio.....	138
Figura 4.25: Curvas de degradación de los insecticidas neonicotinoides en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados.....	143
Figura 4.26: Curvas de degradación de los fungicidas triazoles en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados.....	144
Figura 4.27: Curvas de degradación de los fungicidas estrobilurinas en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados.....	145
Figura 4.28: Curvas de degradación de los fungicidas anilinopirimidinas en suelo tras los distintos tratamientos de remediación realizados.....	146
Figura 4.29: Temperatura alcanzada y número de horas acumuladas a esa temperatura para los distintos tratamientos realizados.....	151
Figura 4.30: Remanente medio (%) de todos los plaguicidas estudiados en dos secciones de suelo (superior e inferior) después de 50 días de tratamiento bajo condiciones de invernadero experimental (contenedores).....	153
Figura 4.31: Ruta metabólica de los insecticidas neonicotinoides en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.....	159
Figura 4.32: Ruta metabólica de los fungicidas triazoles en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.....	160
Figura 4.33: Ruta metabólica de los fungicidas estrobilurinas en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.....	161
Figura 4.34: Ruta metabólica de los fungicidas anilinopirimidinas en suelo teniendo en cuenta los PTs encontrados.....	161
Figura 4.35: Remanente (%) de los insecticidas neonicotinoides tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas).....	165

Figura 4.36: Remanente (%) de los fungicidas triazoles tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas).....	166
Figura 4.37: Remanente (%) de los fungicidas estrobilurinas tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas).....	167
Figura 4.38: Remanente (%) de los fungicidas anilino pirimidinas tras 1h (T0), 25 días (T1) y 50 días (T2) de tratamiento de remediación en invernadero experimental (parcelas).....	168
Figura 4.39: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante los distintos tratamientos de remediación invernal en invernadero experimental (parcelas).....	169
Figura 4.40: Concentraciones de NH_4^+ y NO_3^- en los distintos suelos estudiados tras los tratamientos de ozonización a escala de laboratorio a T0 (0 días) y TF (7 días).....	171
Figura 4.41: Remanente (%) de los plaguicidas neonicotinoides y estrobilurinas tras realizar durante 25 días los distintos tratamientos de remediación estival en parcelas de un invernadero experimental....	173
Figura 4.42: Remanente (%) de los plaguicidas triazoles y anilino pirimidinas tras realizar durante 25 días los distintos tratamientos de remediación estival en parcelas de un invernadero experimental....	174
Figura 4.43: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante los distintos tratamientos de remediación estival en invernadero experimental (parcelas).....	175
Figura 4.44: Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$) de los plaguicidas estudiados tras incubación durante 30 días a 40 °C en el suelo “envejecido”.....	177
Figura 4.45: Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$) de los plaguicidas estudiados tras realizar el tratamiento de ozonización durante 6 días a escala de laboratorio en el suelo contaminado con residuos envejecidos de estos compuestos.....	179

Figura 4.46: Concentración de los plaguicidas encontrados en el suelo del invernadero comercial antes y después de realizar el tratamiento de remediación SODS.....	188
Figura 4.47: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas del suelo alcanzadas durante el tratamiento de remediación realizado a escala de invernadero comercial.....	189
Figura 4.48: Cuantificación de los PTs encontrados antes y después del tratamiento de remediación realizado en un invernadero comercial.....	190

9. ANEXO

FORMACIÓN ACADÉMICA, EXPERIENCIA LABORAL, ACCIONES FORMATIVAS, PRODUCCIÓN CIENTÍFICA Y COMUNICACIONES

FORMACIÓN ACADÉMICA

- 1997 Licenciada en Ciencias Químicas. Especialidad Fundamental (Inorgánica). Universidad de Murcia.
- 1998 XII Curso superior de Ciencia y Tecnología de la conservación de los alimentos. Centro Tecnológico de la Conserva y CEBAS-CSIC.
- 2000 Curso de Gestión Medioambiental-Implantación de sistemas de gestión Medioambiental según las Normas ISO 14000. Colegio Oficial de Químicos de Murcia.

EXPERIENCIA LABORAL

- 1998-2020 EOE Manager en Crown Foods España SAU
- 2021 Project Manager proyecto LIFE AGREMSO₃IL (IMIDA)

ACCIONES FORMATIVAS, ACTIVIDADES ADICIONALES Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DURANTE EL DOCTORADO

Curso académico 2020-2021

- Curso: Marco general de los estudios de doctorado: jornada de bienvenida (4h).
- Curso: Comunicación científica: presentación pública de resultados científicos. Artículos, libros, congresos y patentes (20h).
- Curso: Ética en la investigación y buenas prácticas científicas. Aspectos generales (8h).
- Curso: Ética en la investigación y buenas prácticas científicas. Requisitos específicos de mi ámbito de investigación (10h).

- Comunicación científica: Asistencia y presentación de comunicación oral en las VI JORNADAS DOCTORALES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA (30h).
- Curso: Reutilización de aguas depuradas (25h).

Curso académico 2021-2022

- Curso: Especialización en interpretación de suelos (15h).
- Curso: Cursos EIDUM de idiomas online. B2 de Inglés (45h).
- Curso: Seminarios EIDUM: Tesis doctoral y producción científica (6h).
- Comunicación científica: Asistencia y presentación de pósteres al XVI Congreso Nacional Ciencias Hortícolas (SECH 2021, Córdoba).
- Workshop entre proyecto ANUKIS y AGREMSO₃IL.
- Comunicación científica: Asistencia y presentación de pósteres al LANDSUPPORT final conference "Save Our Soils Workshop" (Nápoles).
- Organización jornadas técnicas sobre "Nuevos usos del ozono en la agricultura" (Difusión proyecto LIFE AGREMSO₃IL).
- Comunicación científica: Asistencia y presentación de pósteres al SPEA 11 (Turín).
- Publicación: Artículo divulgación en revista Agrícola Vergel. El proyecto LIFE-AgRemS03il combina ozonización y solarización para eliminar residuos de plaguicidas en suelos agrícolas.
- Publicación: Remediation of triazole, anilinopyrimidine, strobilurin and neonicotinoid pesticides in polluted soil using ozonation and solarization (Journal of Environmental Management).
- Publicación: Ozonation for remediation of pesticide-contaminated soils at field scale (Chemical Engineering Journal).

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Fenoll, J., Hellín, P., Marín, C., Martínez, CM. Flores P. (2005). Multiresidue analysis of pesticides in soil by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 7661-7666.

- Fenoll J, Hellin P, Marin C, Martinez CM, Flores P. (2006). Multiresidue analysis of pesticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and gas chromatography mass spectrometry detection. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76 (2), 361-372.
- Fenoll J, Hellin P, Martinez CM, Flores P. (2007). Pesticide residue analysis of vegetables by gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of AOAC International*, 90 (1), 263-270.
- Fenoll J., Hellin P., Martinez CM., Miguel M., Flores P. (2007). Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Food Chemistry*, 105, 711-719.
- Fenoll J, Hellin P, Martinez CM, Flores P. (2009). Multiresidue Analysis of Pesticides in Soil by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 92, 1566-1575.
- Fenoll J, Hellin P, Martinez CM, Flores P. (2010). Multiresidue Analysis of Pesticides in Vegetables and Citrus Fruits by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Chromatographia*, 72, 857-866.
- Fenoll, F., Ruiz, E., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P. (2011). Rate of Loss of Insecticides during Soil Solarization and Soil Biosolarization. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 634-638.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2011). Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 85, 975-982.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2012). Semiconductor oxides-sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 31-37.

- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2012). Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight. *Chemosphere*, 87, 954-961.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores. (2012). Changes of free and glycosidically bound monoterpenes and aromatic alcohols in Moscatuel and Ruby Seedless table grapes during development. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 46, 41-50.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2012). Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 54-64.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2012). Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 81-87.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2012). High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. *Journal of Chromatography A*, 1257, 81-88.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2013). Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 33-40.
- Martinez-Escudero, C.M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Contreras-López, F., Fenoll, J. (2022). Remediation of triazole, anilinopyrimidine, strobilurin and neonicotinoid pesticides in polluted soil using ozonation and solarization. *Journal of Environmental Management*, 310, 114781.
- Martinez-Escudero, C.M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Contreras-López, F., Fenoll, J. (2022). Ozonation for remediation of pesticide-contaminated soils at field scale. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137182.

COMUNICACIONES

- Fenoll J, Hellín P, Martínez C, Flores P, Marín C. (2005). Determination of pesticides in soils by GC/NPD. 4th MGPR Internacional Symposium of pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries, Libro de resúmenes del congreso, póster. Kusadasi (Turquía)
- Fenoll J, Hellín P, Marín C, Martínez C, Flores P. (2005). Determination of pesticides in soils by GC/ECD. 4th MGPR Internacional Symposium of pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries, Libro de resúmenes del congreso, póster. Kusadasi (Turquía).
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P., Miguel, M. (2006). Multiresidue analysis of pesticides in vegetables by gas chromatography with Nitrogen-Phosphorus detection and gas chromatography mass spectrometry. 6th European Pesticide Residue Workshop. Libro de resúmenes del congreso, póster. Corfú (Grecia).
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P. (2006). Multiresidue analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with electron-capture detection and gas chromatography mass spectrometry. International congress of Analytical Sciences ICAS-2006. Libro de resúmenes del congreso, póster. Moscú (Rusia)
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P. (2009). Multiresidue Analysis of Pesticides in Vegetables and Citrus Fruits by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. 4th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2009). Libro de resúmenes del congreso, póster. Praga.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, CM., Flores, P. (2010). Fenitrothion residue levels in lettuce and apricot in the field and under cold storage conditions. 8th European Pesticide Residue Workshop, EPRW 2010: Pesticide Residues in Food and Drink. Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Strasbourg (Francia).
- Fenoll, J., Garrido, I., Martínez, CM., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S. (2011). High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis

of herbicides in wáter. ICAS 2011. Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Kioto (Japón).

Fenoll, J., Ruíz, E., Cava, J., Navarro, G., Vela, N., Garrido, I., Molina, MV., Flores, P., Hellín, P., Martínez, CM., Navarro, S. (2011). 7th International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries (MGPR2011). . Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Tesalónica (Grecia).

Fenoll, J., Ruíz, E., Cava, J., Navarro, G., Vela, N., Garrido, I., Molina, MV., Flores, P., Hellín, P., Martínez, CM., Navarro, S. (2011). Semiconductor-sensitized photodegradation of five sulfonylurea herbicides in water using ZnO, WO₃, SnO₂ and ZnS under natural sunlight. 7th International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries (MGPR2011). . Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Tesalónica (Grecia).

Fenoll, J., Hellín, P., Vela, N., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2013). Photocatalytic degradation of fenamiphos in leaching water using TiO₂ and ZnO under natural sunlight. 8th SDEWES Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Dubrovnik (Croacia).

Fenoll, J., Hellín, P., Vela, N., Martínez, CM., Flores, P., Navarro, S. (2013). Removal of eight miscellaneous pesticides from drinking water through heterogeneous photocatalytic treatments at pilot plant scale under sunlight. Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Dubrovnik (Croacia).

Fenoll, J., Flores, P., Martínez, CM., Vela, N., Hellín, P., Navarro, S.(2013). Photocatalytic transformation of carbofuran in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathway. Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Libro de comunicaciones del Congreso, póster. Dubrovnik (Croacia).

Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Martinez, CM., Vela, N., Flores, P., Navarro, S. (2014). Determination of Fipronil residues in Drinking Water by Solid-phase Extraction

and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.10th European Pesticide Residue Workshop. Libro de comunicaciones del Congreso, abstract. : Dublín (Irlanda).

Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Martínez, CM., Vela, N., Flores, P., Navarro, S. (2014). High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for Quantifying Tetronic Acid Derivatives and Their Metabolites in lemon and Drinking Water Samples. 10th European Pesticide Residue Workshop. Libro de comunicaciones del Congreso, abstract. Dublín (Irlanda).

Fenoll, J., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Martínez, CM., Navarro, S. (2014). Simplified multiresidue method for determination of new insecticide residues in soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. 30th International Symposium on Chromatography ISC2014. Libro de resúmenes del congreso, póster. Salzburg (Austria).

Garrido, I., Martínez, CM., Contreras, F., Flores, P., Hellín, P., Fenoll, J. (2021). Eliminación de metribuzin, hexitiazox y piriproxifen en suelo mediante la técnica de ozonización a escala de campo. XVI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIAS HORTÍCOLAS. Libro de resúmenes del congreso, póster. Córdoba (España).

Martínez, CM., Garrido, I., Contreras, F., Flores, P., Hellín, P., Fenoll, J. (2021). Remediación de suelos contaminados con metribuzin, hexitiazox y piriproxifen mediante la combinación de solarización y ozonización. XVI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIAS HORTÍCOLAS. Libro de resúmenes del congreso, póster. Córdoba (España).

Martínez, CM., Aliste, M., Garrido, I., Hernández, V., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S., Fenoll, J. (2021). Regeneración de agua residual agrícola mediante fotocatalisis solar y reutilización en un cultivo de lechuga. XVI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIAS HORTÍCOLAS. Libro de resúmenes del congreso, póster. Córdoba (España).

- Fenoll, J., Martínez, CM., Garrido, I., Contreras, F. (2022). Agrochemical remediation of farm soils by combining solarization and ozonation techniques. LANDSUPPORT final conference “Save Our Soils Workshop”. Póster. Nápoles (Italia).
- Martínez, CM., Fenoll, J., Contreras, F., Garrido, I. (2022). AGREMSO₃IL combined treatment for degrading pesticide residues in soil. LANDSUPPORT final conference “Save Our Soils Workshop”. Póster. Nápoles (Italia).
- Martínez, CM., Garrido, I., Aliste, M., Contreras, F., Flores, P., Hellín, P., Fenoll, J. (2022). Remediation of Soil Polluted with Neonicotinoid Insecticide Residues by Combined Solarization and Ozonation treatment. 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA11). Póster. Turín (Italia).
- Martínez, CM., Aliste, M., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S. (2022). Removal of triazole fungicide residues in water by heterogeneous photocatalysis using UV LED lamp as light source. 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA11). Póster. Turín (Italia).