

**ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN LAS MEZCLAS INICIALES
Y COMPOST MADUROS DE PRODUCTORES AGROECOLÓGICOS DE LA
COMUNITAT VALENCIANA.
EL ROL DEL COMPOSTAJE EN SU ELIMINACIÓN.**



ANA GARCÍA RÁNDEZ

2020



ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE ORIHUELA

**Máster Universitario de Investigación en
Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos**



**ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE PLAGUICIDAS EN LAS MEZCLAS INICIALES Y COMPOST
MADUROS DE PRODUCTORES AGROECOLÓGICOS DE LA COMUNITAT VALENCIANA.
EL ROL DEL COMPOSTAJE EN SU ELIMINACIÓN**

Vº Bº DIRECTOR

VºBº CODIRECTOR

Raúl Moral Herrero

María Dolores Pérez Murcia

ALUMNO

Ana García Ráñez

REFERENCIAS DEL TRABAJO FIN DE MASTER

IDENTIFICACIONES

Autor: Ana García Rández

Título: Análisis de la presencia de plaguicidas en las mezclas iniciales y compost maduros de productores agroecológicos de la Comunitat Valenciana. El rol del compostaje en su eliminación.

Title: *Analysis of the presence of pesticides in the initial mixtures and mature compost of agroecological producers of the Valencian Community. The role of composting in its elimination.*

Directores del TFM: Raúl Moral Herrero, María Dolores Pérez Murcia.

Año: 2020

Titulación: Master Universitario en Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos

Tipo de proyecto: Investigación

Palabras claves: Plaguicidas, compost, agrocompostaje, eliminación, ecológico

Keywords: Pesticides, compost, agro-composting, elimination, organic farming

Nº citas bibliográficas: 82

Nº de planos: 0

Nº de tablas: 27

Nº de figuras: 19

Nº de anexos: 0

RESUMEN

El uso de plaguicidas para el control en cultivos de plagas de insectos, malas hierbas, hongos y otras plagas con la finalidad de aumentar el rendimiento de las cosechas, se ha incrementado a nivel mundial. Sin embargo, en esquemas específicos de manejo como la Agricultura Ecológica están muy restringidos cuando no prohibidos, siendo clave la acreditación de su ausencia en sus productos comerciales.

El compostaje es una alternativa económica y sostenible medioambientalmente para la gestión de los residuos agrícolas y ganaderos que permite la obtención de un material orgánico estabilizado que puede incorporarse a los suelos ecológicos ampliando la gama de productos que el agricultor puede disponer para su producción agrícola y para mejorar las propiedades físico-químicas de su suelo.

Además, el compostaje se considera una herramienta de lucha contra el cambio climático ya que el aporte de materia orgánica a los suelos está considerado como unas de las mejores acciones de mitigación de cambio climático, según se recoge en la publicación del

IPCC de 2019. En el área mediterránea, lugar de desarrollo del estudio, los suelos contienen niveles bajos de materia orgánica, y tienen un alto potencial para la mitigación del cambio climático a través del secuestro de carbono. En Agricultura Ecológica una fuente esencial de fertilidad proviene de los compost en muchos casos elaborados por los propios productores ecológicos.

Por tanto, en este ensayo nos planteamos como objetivo principal, el estudio del rol del proceso de compostaje en la eliminación o persistencia de los plaguicidas potencialmente presentes en los insumos a compostar, mediante el estudio de su presencia y cuantificación en la masa inicial y en el compost final de 25 procesos de compostaje diferentes desarrollados en la Comunidad Valenciana bajo el proyecto de Agrocompostaje y orientados a la producción ecológica.

ABSTRACT

The use of pesticides for the control of insect pests, weeds, fungi and other pests in order to increase crop yields, has increased worldwide. However, in specific management schemes such as Organic Agriculture, they are highly restricted when not forbidden being key the accreditation of their absence in their commercial products.

Composting is an economic and environmentally sustainable alternative for the management of agricultural and livestock waste that allows obtaining a stabilized organic material that can be incorporated into ecological soils, expanding the range of products that the farmer can have for his agricultural production and for improve the physical-chemical properties of your soil.

In addition, composting is considered a tool in the fight against climate change since the contribution of organic matter to soils is considered one of the best actions to mitigate climate change, according to the 2019 IPCC publication. In the Mediterranean area, where the study is carried out, the soils contain low levels of organic matter and have a high potential for mitigating climate change through carbon sequestration. In Organic Agriculture, an essential source of fertility comes from compost in many cases made by organic producers themselves.

Therefore, in this essay we propose as the main objective, the study of the role of the composting process in the elimination or persistence of pesticides potentially present in the inputs to be composted, by studying their presence and quantification in the initial mass and in the final compost of 25 different composting processes developed in the Valencian Community under the Agrocomposting project and aimed at organic production.

Agradecimientos

A mi director, el Dr. Raúl Moral Herrero, por la oportunidad de realizar este trabajo, su visión científico-técnica y su estímulo han sido esenciales para explorar este camino.

A la Dra. María Dolores Pérez Murcia, co-directora de este trabajo, por sus orientaciones, consejos y apoyo inestimable.

A todos los miembros del Grupo de Investigación Aplicada en Agroquímica y Medio Ambiente (GIAAMA) de la Universidad Miguel Hernández (UMH).

Un agradecimiento especial a mis compañeros del proyecto Agrocompostaje, Teresa y Borja, sin ellos este trabajo no sería posible.

A mi familia, siempre, por todo.

Muchas gracias

ÍNDICE GENERAL

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Los plaguicidas en la agricultura	1
1.1.1. Definición y clasificación	1
1.1.2. Legislación	8
1.2. Comportamiento y distribución de los plaguicidas en el medio	9
1.2.1. Factores que condicionan el comportamiento de los plaguicidas en el medio	10
1.2.2. Los plaguicidas en el agua, suelo y atmósfera	14
1.2.2.1. Plaguicidas en el agua	14
1.2.2.2. Plaguicidas en la atmósfera	14
1.2.2.3. Plaguicidas en el suelo	14
1.3. Efectos nocivos de los plaguicidas	16
1.3.1. Efectos medio ambiente	16
1.3.2. Efectos salud humana	16
1.4. El reto de la agricultura sostenible: la agricultura ecológica	17
1.5. El compostaje y la economía circular	19
1.5.1. Definición y fases del compostaje	19
1.5.2. La dinámica de los contaminantes orgánicos durante el proceso de compostaje	21
1.5.3. Agrocompostaje y economía circular	23
2. OBJETIVOS	26
3. MATERIAL Y MÉTODOS	28
3.1. Diseño experimental de los ensayos de compostaje	28
3.1.1. Montaje de las pilas y muestreo de las mezclas iniciales (M1)	31
3.1.2. Protocolo de control del proceso de Agrocompostaje	32
3.1.3. Condiciones de finalización del proceso y muestreo de compost maduro (M3)	37
3.2. Criterios de clasificación de los procesos de compostaje	38
3.3. Métodos de análisis	39
3.3.1. Procesado de las muestras	39
3.3.2. Materias activas y metabolitos analizados	39
3.3.3. Determinación de plaguicidas	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1. HERBICIDAS	52
4.1.1. Análisis de la presencia de herbicidas en las mezclas iniciales para compostar	52
4.1.2. Análisis de la presencia de herbicidas en las muestras de compost maduro.	55
4.1.3. Análisis de la evolución de las materias activas con efecto herbicida durante el proceso de compostaje	55
4.2. INSECTICIDAS	60
4.2.1. Análisis de la presencia de insecticidas en las mezclas iniciales para compostaje	60
4.2.2. Análisis de la presencia de insecticidas en las muestras de compost maduro	65
4.2.3. Análisis de la evolución de las materias activas durante el proceso de compostaje	67
5. CONCLUSIONES	83
6. BIBLIOGRAFIA	86

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Clasificación de plaguicidas según su objetivo. (Fuente: Elaboración propia a partir de Bartuel Sánchez y Berenguer Subils, 1984)	2
Tabla 1.2. Clasificación de los plaguicidas según familias o grupos químicos (Arregui y Puricelli, 2008).	2
Tabla 1.3. Clasificación no exhaustiva de los herbicidas según el modo de acción y grupo químico (elaboración propia desde HRAC, 2020: https://hracglobal.com/tools/classification-lookup).	4
Tabla 1.4. Clasificación no exhaustiva de los insecticidas y acaricidas según el modo de acción y grupo químico (elaboración propia desde IRAC, 2020: https://irac-online.org/modes-of-action/).	6
Tabla 1.5. Clasificación no exhaustiva de fungicidas según el modo de acción y grupo químico. (Compilado a partir de https://www.guiafitos.com/ 2020)	7
Tabla 1.6. Valores de log K _{OW} que definen la afinidad de las sustancias químicas por los tejidos grasos animales. (Afinidad de compuestos orgánicos. Miliarium, 2020)	11
Tabla 1.7. Valores de log K _{ow} en plaguicidas según Finizio et al., (1997).	11
Tabla 3.1. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Alicante.	29
Tabla 3.2. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Valencia.	29
Tabla 3.3. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Castellón.	29
Tabla 3.4. Ingredientes de las mezclas iniciales de los 25 procesos estudiados.	30
Tabla 3.5. Composición en porcentaje de peso fresco y volumen de las mezclas iniciales de los 25 procesos estudiados.	31
Tabla 3.6. Archivo de registro de temperatura al inicio de la fase biooxidativa.	33
Tabla 3.7. Temperatura de higienización del Reglamento 2019/1009 Fertilizantes UE y obtenidos en el proceso.	33
Tabla 3.8. Operaciones usuales en compostaje	35
Tabla 3.9. Características térmicas de los procesos estudiados.	38
Tabla 3.10. Sustancias analizadas de tipo herbicida.	40
Tabla 3.11. Listado de las sustancias analizadas de tipo insecticida.	43
Tabla 3.12. Listado de las sustancias analizadas de tipo fungicida	45
Tabla 3.13. Listado de las sustancias analizadas de tipo acaricida, reguladores del crecimiento, raticidas y otros.	47
Tabla 4.1. Relación no exhaustiva de los principales grupos químicos y materias activas analizadas (familias con mayor número de representantes).	53
Tabla 4.2. Presencia y concentración acumulada de las materias activas encontradas en muestra inicial.	54
Tabla 4.3. Comportamiento durante el proceso de compostaje.	57
Tabla 4.4. Relación no exhaustiva de las principales familias y materias activas analizadas.	61
Tabla 4.5. Presencia y concentración acumulada de las materias activas encontradas en mezcla inicial.	63
Tabla 4.6. Listado orientativo de productos comerciales que contienen las materias activas detectadas.	64
Tabla 4.7. Presencia y concentración acumulada de las materias activas en las muestras de compost final.	66
Tabla 4.8. Comportamiento durante el proceso de compostaje	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1. Procesos que rigen el comportamiento de los plaguicidas en el suelo.	13
Figura 1.2. Número de residuos de plaguicidas en la capa superior del suelo agrícola de la UE (0–15/20 cm).	15
Figura 3.1. Perfil térmico del proceso GVA 89.	33
Figura 4.1. Distribución (%) de los diferentes grupos químicos herbicidas encontrados en M1.	52
Figura 4.2. Cantidad acumulada inicial y final en cada grupo químico (μg de herbicidas acumulados en 25 mezclas iniciales, aproximadamente 593 toneladas de material fresco)	56
Figura 4.3. Variación en porcentaje de la cantidad acumulada en mezcla final y compost maduro.	57
Figura 4.4. Distribución en porcentaje de las familias insecticidas detectadas en las mezclas iniciales (M1).	60
Figura 4.5. Distribución en porcentaje de las familias insecticidas detectadas en compost maduro (M3).	65
Figura 4.6. Cantidad acumulada inicial y final de cada grupo químico (μg)	68
Figura 4.7. Variación en porcentaje de la cantidad acumulada total	69
Figura 4.8. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de la variación de la concentración de triflumuron (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	72
Figura 4.9. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de imidacloprid (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	73
Figura 4.10. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de imidacloprid (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	74
Figura 4.11. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorpirifos (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	75
Figura 4.12. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorpirifos (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	76
Figura 4.13. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de cipermetrina (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	77
Figura 4.14. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de ciflutrina (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).	78
Figura 4.15. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de DDT (eje de ordenadas) y la duración en días de la fase bio-oxidativa (eje de abscisas).	79
Figura 4.16. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de DDT (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-oxidativa (eje de abscisas).	80
Figura 4.17. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorantraniliprole (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-oxidativa (eje de abscisas).	81

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Los plaguicidas en la agricultura

1.1.1. Definición y clasificación

El artículo 2° del *Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas* (FAO, 1990) define los plaguicidas como «cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte».

Los plaguicidas químicos han contribuido en gran medida al aumento de los rendimientos en la agricultura mediante el control de plagas y enfermedades y también al control de las enfermedades transmitidas por insectos en el sector de la salud humana. El manejo efectivo de plagas es un de las estrategias utilizada para aumentar la productividad mundial en un escenario de aumento de población en rápido crecimiento.

En nuestro medio se utilizan más de 500 formulaciones de plaguicidas diferentes, principalmente en la agricultura (Azevedo, 1998), y estos pueden clasificarse según su ámbito de aplicación, su objetivo, su grupo químico, su comportamiento en la planta, especificidad, vía de ingreso a la plaga, momento de aplicación y su modo o punto de acción primario.

- a) **Clasificación según su ámbito de aplicación:** fitosanitarios o agroquímicos, ganadería, industria alimenticia, sanidad ambiental: para tratamientos en locales ocupados por personas, jardinería, higiene personal y otras aplicaciones.
- b) **Según su objetivo:** según este criterio, los plaguicidas de uso agrícola se clasifican dentro de alguno de los diez grupos que se enumeran en la tabla 1.1. Este método de clasificación, conocido como decimal, es el más utilizado (Bartuel Sánchez y Berenguer Subils, 1984).

Tabla 1.1. Clasificación de plaguicidas según su objetivo. (Fuente: Elaboración propia a partir de Bartuel Sánchez y Berenguer Subils, 1984)

Tipo	Objetivo
Insecticidas	Insectos
Acaricidas	Ácaros y garrapatas
Fungicidas	Hongos
Nematocidas	Nematodos
Desinfectante de suelo y fumigantes	Desinfección del suelos
Herbicidas	Hierbas del cultivo
Reguladores del crecimiento vegetal	Procesos de crecimiento del cultivo
Molusquicidas	Babosas y caracoles
Rodenticidas	Roedores
Tratamientos de madera, fibra	Organismos destructores de madera
Específicos varios	Post cosecha o tratamientos de grano

c) **Según el grupo químico al cual pertenecen.** Esta clasificación es importante desde el punto de vista toxicológico ya que los productos de un mismo grupo producen intoxicaciones análogas y con similares tratamientos. Sería esperable, por tanto, que también tengan comportamientos parecidos respecto a desaparición y eliminación durante el proceso de compostaje. Permanentemente se están incorporando nuevos agroquímicos al mercado y otros perdiendo su registro de uso, de los más diversos grupos químicos, lo cual hace sumamente compleja una clasificación completa basada en este criterio. No obstante, se mencionarán los grupos químicos más importantes para los insecticidas, herbicidas y fungicidas (Arregui y Puricelli, 2008) sin pretender que la lista sea exhaustiva (tabla 1.2).

Tabla 1.2. Clasificación de los plaguicidas según familias o grupos químicos (Arregui y Puricelli, 2008).

Tipo	Grupo químico	Materias activas
Insecticida	Clorados	DDT, clordano, lindano, metoxicloro, pertane, heptacloro, aldrin, dieldrin, endrin, isodrin,
	Organofosforados	Acefato, clorpirifos, metil demetón, diazinon, dimetoato, etión, fenitrotión, triclorfón, mercaptotión, metil azinfos, metidation, triazofós
	Carbamatos	carbofurán, carbosulfán, metomil, pirimicarb, formetanato,
	Piretroides	Cipermetrina, ciflutrina, deltametrina, esfenvalerato, permetrina, fenpropatrina, lambdacialotrina
	Neonicotinoides	Acetamiprid, imidacloprid
	Benzoilureas	Novalurón, clorfluazurón, teflubenzurón
Fungicida	Metoxiacrilatos	Azoxistrobina
	Triazoles	Epoxiconazole, ciproconazole, difenoconazole, propiconazole,

		fenbuconazole, flutriafol, tebuconazole, flusilazole
	Bencimidazoles	Carbendazim, tiabendazol, metil tiofanato
	Derivado del benceno	Clorotalonil
	Ditiocarbamato	Mancozeb
Herbicidas	Sulfitos	Glifosato
	Imidazolinonas	Imazaquim, imazetapir, imazapir
	Triazinas	Prometrina
	Derivados benzoicos	Dicamba
	Benzonitrilos	Bromoxinil
	Diazinas	Bentazón
	Ureas	Linuron
	Difenil-éteres	Oxyfluorfen
	Ácidos fenoxi-carboxílicos	MCPA

d) Según su comportamiento en la planta

En el caso de los insecticidas y fungicidas:

1. Sistémicos: Son absorbidos por el vegetal, normalmente por la hoja, aunque, en algunos casos, también pueden serlo por raíces y traslocados en la planta.
2. De contacto: El producto solamente es efectivo contra la plaga cuando entra en contacto directo con ella.

En el caso de los herbicidas la clasificación es la siguiente:

1. De contacto: son aquellos que destruyen la parte aérea de la planta sobre la que se aplican.
2. Residuales: estos productos ejercen su acción a lo largo de un tiempo. Se aplican al suelo y permanecen en el mismo, formando una película que elimina la mala hierba cuando esta nace y entra en contacto con ella.
3. Sistémico: estos herbicidas entran en la planta y se distribuyen y traslocan por su interior con la savia, actuando de forma general en toda ella.

e) **Según su especificidad contra la plaga.** Según este criterio los plaguicidas pueden ser selectivos y no selectivos. A su vez el grado de selectividad puede ser muy variable. Por ejemplo, *Bacillus thuringiensis* solamente afecta a las orugas, siendo inocuo para otros insectos como langostas, chinches, trips, moscas blancas, etc. Otros insecticidas son muy eficientes para determinados insectos y si bien también afectan a otros, no son tan efectivos. Hay algunos herbicidas que atacan solamente malezas de hoja ancha. Otros son graminicidas. El glifosato es claramente no selectivo al igual que los fungicidas en general.

f) **Según la vía de ingreso.** Se refiere a la manera en que el producto ingresa a la plaga. Normalmente se mencionan tres tipos: contacto, ingestión e inhalación. Estos tres grupos se presentan en el caso de insectos.

g) **Según el momento de aplicación:** en el caso de los herbicidas, se puede distinguir

Presiembra: se aplican antes de la siembra del cultivo.

Preemergencia: se aplican entre la siembra del cultivo y su emergencia (en cultivos arbóreos, la preemergencia se refiere sólo a las malas hierbas)

Postemergencia: se aplican después de la emergencia del cultivo, bien en sus primeras fases (temprana) o después (tardía)

h) **Según el modo de acción.** Una vez ingresado al organismo el producto se traslada hasta el órgano, grupo de células o glándula donde cumple con su función biocida. Se adjunta en las tablas 1.3 y 1.4 la clasificación según el modo de acción y grupo químico. En el caso de los insecticidas se utiliza la clasificación correspondiente al *Insecticide Resistance Action Committee* (IRAC) y para los herbicidas la realizada por el *Herbicide Resistance Action Committee* (HRAC).

Estas dos organizaciones están formadas por personal técnico clave de las empresas agroquímicas y de salud pública. Debido al desarrollo de resistencias en el modo de acción su misión es el desarrollo de estrategias de gestión de la resistencia para mantener la eficacia y apoyar la agricultura sostenible y la mejora de la salud pública, proporcionando una respuesta industrial coordinada para prevenir o retrasar el desarrollo de resistencia en plagas de insectos y ácaros. En la tabla 1.5 se muestran los fungicidas.

Tabla 1.3. Clasificación no exhaustiva de los herbicidas según el modo de acción y grupo químico (elaboración propia desde HRAC, 2020: <https://hracglobal.com/tools/classification-lookup>).

Modo de acción	Grupo químico	Materia activa
Inhibición de la acetil coenzima carboxilasa (ACCase)	Aryloxfenoxi-propionatos	Clodinafop-propargil, butil-cihalofof, metil-diclofof, etil-P-fenoxaprop, butil-P-fluazifop, metil-R-haloxifop, propaquizafof, etil-P-quizalofof
	Cyclohexanodionas	Cletodim, tralkoxidim
Inhibición de la acetolactato sintetasa (ALS)	Sulfenilureas	Amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorsulfuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, halosulfuron-metil, imazosulfuron, iodosulfuron,

		mesosulfuron, metsulfuron, nicosulfuron, oxasulfuron, prosulfuron, sulfosulfuron, metil-tifensulfuron, triasulfuron, metil-tribenuron, metil-triflusaluron
	Imidazolinonas	Imazamox, imazaquin.
	Pirimidinil tiobenzosatos	Bispiribac, piribenzoxim, pirithiobac-na, metil-priminobac
	Triazinas	Terbutilazina, terbutrina
Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Uracilos	Lenacilo
	Fenil-carbamatos	Desmedifam, fenmedifam
	Benzonitrilos	Bromoxinil, ioxinil
	Ureas	Clortoluron, diuron, fluometuron, isoproturon, linuron
Desviación del flujo electrónico en el fotosistema I	Bipiridilos	Dicuat
	Difeniléteres	Acifluorfen-Na, aclonifen, bifenox, etil-fluoroglicofen, oxifluorfen
	N-fenil-ítalimidias	Flumioxazin, cinidon etil
Decoloración: inhibición de la síntesis de los carotenoides a nivel de la fitoeno desaturasa (PDS)	Nicotinánlida	Diflufenican
	Otros	Flurocloridona, flurtamone
Inhibición de la EPSP sintetasa	Glicinas	Glifosato, sulfosato
Inhibición del DHP (dihidropteroato) sintetasa	Dinitroanilinas	Benefin, benfluralina, pendimetalina
Inhibición de la mitosis	Cloroacetamidas	Metazacloro, s-metalacloro
Inhibición de la síntesis de los lípidos (no ACCasa)	Benzofurano	Etofumesato
	Ácidos fenoxi-carboxílicos	2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, 2,4-DP, MCPA, MCPB, mecoprop, MCPP
Auxinas sintéticas (como la acción del ácido indolacético AIA)	Ácidos picolínico	Clopivalida, fluroxipir, picloram, triclopir

Tabla 1.4. Clasificación no exhaustiva de los insecticidas y acaricidas según el modo de acción y grupo químico (elaboración propia desde IRAC, 2020: <https://irac-online.org/modes-of-action/>)

Modo de acción primaria	Grupo químico	Materia activa
Inhibidores de la acetilcolinesterasa	Carbamatos	Formetanato, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb.
	Organofosforados	Clorpirifos, diclorvos, dimetoato, etoprofos, fosmet, malation, metil clorpirifos, metil pirimifos
Antagonistas del receptor GABA (canal cloro)	Fipronil	Fipronil
Moduladores del canal de sodio	Piretroides y piretrinas	Acrinatrín, alfa cipermetrin, beta ciflutrin, bifentrin, ciflutrin, cipermetrin, deltametrin, esfenvalerato, etofenprox, lambda cihalotrin, tauflualinato, teflutrin, zeta cipermetrin, piretrina
Agonistas/antagonistas del receptor de nicotínico acetilcolina	Neonicotinoides	Acetamiprid, clotianidín, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam
Activador del canal de Cloro	Avermectinas	Abamectina, emamectina
Miméticos de hormonas juveniles	Fenoxicarb	Fenoxicarb
	Piridinas	Pririproxifen
Compuestos de modo de acción desconocido o no específico.	Generadores de metilo de isocianato	Metam, dazomet
Moduladores de los órganos cordotonaes	Pimetrocina	Pimetrocina
	Flonicamid	Flonicamid
Disruptores microbianos de las membranas digestivas de insectos	Bacillus thuringiensis	B.t. Var aizawai, B.t. Var. Kurstaki, B.t. Var. Tenebrionensis
Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de la formación de ATP	Fenbutaestan	Fenbutaestan
Inhibidores de la síntesis de quitina	Benzoilureas	Diflubenzuron, lufenuron, teflubenzuron, triflumuron
Disruptores / agonistas de la ecdisona	Diacilhidrazinas	Metoxifenocida, tebufenocida
Inhibidores del transporte de electrones	Acaricidas METI	Fenazaquin, fenpiroximato, piridaben, tebufenpirad, rotenona
Bloqueadores del canal de sodio dependientes del voltaje	Indoxacarb	Indoxacarb
	Metaflumizona	Metaflumizona
Inhibidores de la síntesis de lípidos	Derivados ácido tetrónico	Espirodiclofen, espiromesifen
Moduladores del receptor de la rianodina.	Diamidas	Clorantraniliprol, flubendiamida.

Tabla 1.5. Clasificación no exhaustiva de fungicidas según el modo de acción y grupo químico. (Compilado a partir de <https://www.guiafitos.com/> 2020)

Modo de acción primaria	Grupo químico	Materia activa
Síntesis de ácidos nucleicos	Acilalaninas	Acilalaninas benalaxil, benalaxil-m, metalaxil, mefenoxam (metalaxil-m)
	Isoxazoles	Himexazo
	Oxazolidinonas	Oxadixil
Mitosis y división celular	Bencimidazoles	Fuberidazol, tiabendazol
	Benzamidas	Zoxamida, fluopicolide
	Fenilureas	Pencicuron
Respiración	Carboxamidas	Boscalida, carboxina, flutolanil
	Metoxiacrilatos	Azoxistrobin , picoxistrobin
	Metoxicarbamatos	Piraclostrobin, trifloxistrobin, fenamidona
	Oximino acetatos	Kresoxim-metil, trifloxistrobina
	Oxazolidina dionas	Famoxadona
	Dihidro dioxacinas	Fluoxastrobina
	Imidazolinonas	Fenamidona
	Tiofeno carboxamidas	Siltiofam
Síntesis de proteínas	Fungicidas AP (Anilino-Pirimidas)	Ciprodinil, mepanipirim, pirimetanil
Traducción de señales	Quinolinas	Quinoxifen
Síntesis de lípidos y membranas	Dicarboximidas	Iprodiona, vinclozolina
	Fungicidas AH (Hidrocarburos Aromáticos) (clorofeniles, nitroanilinas)	Tolclofos-metil
	Tiadizoles	Etridiazol
	Carbamatos	Propamocarb
Biosíntesis de membranas	Imidazoles	Imazalil, procloraz, triflumizol, ciazofamida
	Triazoles	Ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triticonazol
	Piperidinas	Fenpropidin
Inducción de defensas en la planta huésped	Benzo-tiadiazol BTH	Acibenzolar-S-metil
Modo de acción Desconocido	Etil fosfonatos	Fosetil-Al
Acción contacto multi-sitio	Ditio-carbamatos y próximos	Mancozeb, maneb, metiram, propineb, tiram, ziram
	Ftalimidas	Captan, folpet
	Cloronitrilos (ftalonitrilos)	Clortalonil
	Guanidinas	Dodina
	Quinonas (antraquinonas)	Ditianona

1.1.2. Legislación

La agricultura ocupa un lugar relevante en la Unión Europea, y como se ha visto, la utilización de productos fitosanitarios supone una de las formas más importantes de proteger la producción agrícola y los productos vegetales contra organismos nocivos, incluidas las malas hierbas. No obstante, y como se señalará más adelante, su utilización puede entrañar riesgos y peligros para los seres humanos, los animales y el medio ambiente.

Debido a ello, fue necesario elaborar un marco regulador a nivel europeo entre las que se encuentra, entre otras, la Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas (transpuesta en parte a la legislación española) y el Reglamento (CE) nº 1107/2009, del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo.

Este Reglamento establece el procedimiento y los requisitos para la aprobación comunitaria de sustancias activas, fijando criterios de corte sanitarios y medioambientales para poder ser aprobadas. Contempla, además, el procedimiento para la autorización nacional de comercialización y uso de los productos fitosanitarios: para poder comercializar y usar los productos fitosanitarios es necesario una autorización que conlleva realizar una estricta evaluación de riesgos.

Los límites máximos de residuos (LMR) de plaguicidas en alimentos y piensos también se definen en normas comunitarias (Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de febrero de 2005).

Además de esta normativa mencionada, la legislación comunitaria se completa con los siguientes reglamentos:

- Reglamento (UE) nº 544/2011 de la Comisión, por el que se aplica el Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los requisitos sobre datos aplicables a las sustancias activas.
- Reglamento (UE) nº 284/2013, de la Comisión, que establece los requisitos sobre datos aplicables a los productos fitosanitarios, de conformidad con el Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios.
- Reglamento (UE) nº 546/2011 de la Comisión, por el que se aplica el Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los principios uniformes para la evaluación y autorización de los productos fitosanitarios.

- Reglamento (UE) nº 547/2011 de la Comisión, de 8 de junio de 2011, por el que se aplica el Reglamento (CE) nº 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que se refiere a los requisitos de etiquetado de los productos fitosanitarios.

A nivel nacional

- Real Decreto 971/2014, de 21 de noviembre, por el que se regula el procedimiento de evaluación de productos fitosanitarios.

1.2. Comportamiento y distribución de los plaguicidas en el medio

En los últimos 50 años, el uso de pesticidas ha aumentado considerablemente la cantidad y calidad de los alimentos para la creciente población mundial. Sin embargo, con el uso de cantidades cada vez mayores también ha aumentado la preocupación por sus efectos adversos en organismos no objetivo, incluidos los seres humanos.

Con la publicación de "Silent Spring" por Rachel Carson en 1962 se inició la concienciación de los efectos nocivos que los pesticidas y otras sustancias químicas podrían tener sobre el medioambiente, la salud humana, la biodiversidad y hasta la supervivencia de especies.

Algunos ejemplos que mostrarían esos efectos son, entre otros, la intoxicación por pesticidas no objetivo como la causa de muerte de peces, fallo reproductiva en aves y enfermedades en humanos (Rao et al., 1993). De hecho, se ha estimado que menos del 0,1% del plaguicida aplicado a los cultivos llega realmente a la plaga objetivo; el resto ingresa al ambiente de manera gratuita, contaminando el suelo, el agua y el aire, donde puede envenenar o afectar negativamente a organismos no objetivo (Pimentel y Levitan, 1986).

Además, muchos plaguicidas pueden persistir durante largos períodos en un ecosistema; los insecticidas organoclorados, por ejemplo, aún eran detectables en aguas superficiales 20 años después de que se prohibiera su uso (Larsson et al., 1997) y una vez que un plaguicida persistente ha entrado en la cadena alimentaria, puede sufrir una "biomagnificación", es decir, una acumulación en los tejidos corporales de los organismos, donde puede alcanzar concentraciones muchas veces superiores a las del entorno circundante (Brewer, 1979). Este y otros procesos relacionados con la ecotoxicología se explicarán más adelante en esta introducción.

1.2.1. Factores que condicionan el comportamiento de los plaguicidas en el medio

El destino y comportamiento de los plaguicidas en el ambiente depende básicamente de las propiedades físicas y químicas del compuesto (las cuales son determinantes para su cinética ambiental), así como de la forma en la que es liberado y de las condiciones del ecosistema (Pitarch, 2001).

Atendiendo a su movilidad, la contaminación por plaguicidas puede tener lugar en el aire, suelo, agua y biosfera (Barberá, 1989). El aire, el agua, el suelo y los alimentos retienen gran parte de los plaguicidas que posteriormente llegarán a los seres vivos, donde también pueden acumularse. Constituye un problema actual su persistencia en el ambiente, su concentración y su transformación en los organismos vivos.

De entre las propiedades físicas y químicas de los compuestos cabe destacar:

a) **Solubilidad en agua.** La solubilidad puede indicar la cantidad máxima de plaguicida disuelta en cualquier agua contaminada de manera accidental. La solubilidad de un compuesto en el agua se expresa en mg/L a 20°C. Es de suponer que los compuestos con un alto grado de solubilidad se lixiviarán en las aguas subterráneas (FAO, 2014).

Se considera que las sustancias con solubilidad acuosa mayor a 50 ppm son muy móviles en los suelos y en los otros elementos del ecosistema por lo que su mayor concentración se encontrará en los ecosistemas acuáticos (Badii y Landeros, 2007).

Por otro lado, las sustancias con una solubilidad acuosa mayor de 25 ppm no son persistentes en los organismos vivos, y aquellas con una solubilidad acuosa menor a 25 ppm tienden a inmovilizarse en los suelos y a concentrarse en los organismos vivos. En general, los plaguicidas organofosforados tienen una solubilidad acuosa mayor a los 25 ppm, en tanto que los plaguicidas organoclorados tienen una solubilidad menor a los 25 ppm (Badii y Landeros, 2007).

b) **Coefficiente de partición octanol-agua (Kow).** Este coeficiente se define como la razón o relación de la concentración de plaguicida en dos líquidos no mezclados, el octanol (o) y el agua (w). Los compuestos con un valor de Kow alto (es decir fácilmente solubles en octanol y menos solubles en agua) se acumulan en los organismos (FAO, 2014). Este coeficiente de una manera indirecta proporciona información sobre la solubilización y distribución de una sustancia en un organismo vivo.

En la tabla 1.6 se observa la afinidad de una sustancia por los tejidos grasos (abundantes en animales) en función del valor del logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua (Afinidad de compuestos orgánicos. Miliarium, 2020). Así este valor es una medida de la bioconcentración de esa sustancia en organismos acuáticos

Tabla 1.6. Valores de log K_{ow} que definen la afinidad de las sustancias químicas por los tejidos grasos animales. (Afinidad de compuestos orgánicos. Miliarium, 2020)

Valor de log K _{ow}	Afinidad por los tejidos grasos animales
> de 5	Muy alta
3,5 a 5	Alta
3 a 3,5	Media
1 a 3	Baja
< de 1	Muy baja

En la tabla 1.7. se muestran los valores de log K_{ow} encontrados por Finizio et al., (1997) en diferentes insecticidas, herbicidas y fungicidas.

Tabla 1.7. Valores de log K_{ow} en plaguicidas según Finizio et al., (1997).

Sustancia	Valor de log K _{ow}	Tipo
Aldrin	6,5	Insecticida. Organoclorado
DDT	6,9	Insecticida. Organoclorado
Malation	2,8	Insecticida. Organosforado
Clorpirifos	4,3	Insecticida. Organosforado
Cipermetrina	6,3	Insecticida. Piretroide
Pirimicarb	3,4	Insecticida. Carbamato
Propazina	2,9	Herbicida. Triazina
Thiobencarb	3,4	Herbicida. Tiocarbamato
Atrazina	2,6	Herbicida. Triazina
Linuron	2,8	Herbicida. Ureas
Captan	2,5	Fungicida. Talimida

Se observa que el aldrín y el DDT tienen un coeficiente de partición lípido/agua mayor a cinco (6,5 y 6,9) y, por lo tanto, tienen una afinidad muy alta por los tejidos grasos animales por lo que se absorben fácilmente a través de las membranas biológicas y que se acumulan en el tejido graso (Badii y Landeros, 2007).

c) **Presión de vapor.** La presión de vapor de una sustancia determina su volatilidad. Las sustancias con presión de vapor mayor a 10^{-3} mm de Hg a 25°C, tienen gran movilidad y, por lo tanto, se dispersan hacia la atmósfera. Existen sustancias ligeramente volátiles, con presión de vapor entre 10^{-4} a 10^{-6} mm de Hg a 25°C, y las no volátiles, que son más persistentes en suelos y agua, con presión de vapor menor a los 10^{-7} mm de Hg.

Por ejemplo, los herbicidas tienen presiones de vapor muy bajas; las clorotriazinas (probablemente los herbicidas más utilizados) tienen presiones de vapor menores a los 10^{-7} mm de Hg. Este grupo es de mayor persistencia y menor volatilidad que las metoxitriazinas, con presiones de vapor igual o mayores a los 10^{-7} mm de Hg (Badii y Landeros, 2007).

d) **Disociación e ionización.** Las sustancias al solubilizarse pueden o no disociarse. Las que no se disocian son sustancias no iónicas, las que se disocian son

sustancias iónicas, las cuales pueden tener carga positiva (catiónicas) o bien cargas negativas (aniónicas).

Los plaguicidas catiónicos son absorbidos en el suelo, inmovilizándose en ellos. Los herbicidas como el paraquat y el diquat son sustancias catiónicas que se adsorben fuertemente a las partículas de los suelos, en tanto que los plaguicidas fenoxiacéticos, sustancias aniónicas, se movilizan fácilmente (Badii y Landeros, 2007).

e) **Degradabilidad.** Es importante considerar también las propiedades químico-biológicas de degradabilidad de los plaguicidas. Dichas propiedades se refieren a que la actividad de un plaguicida puede ser permanente o bien puede disminuir con el tiempo en función de su descomposición, ya sea química (quimiodegradabilidad), por acción de la luz (fotodegradabilidad) o por acción de sistemas microbianos (biodegradabilidad) (Badii y Landeros, 2007).

Además de las características físico-químicas propias de la materia activa plaguicida, en el medio ambiente existen diferentes procesos que pueden afectar de diversas formas al contaminante. Los mecanismos que rigen el comportamiento de los plaguicidas en las diversas matrices son diversos, de los cuáles resaltan (FAO, 2014):

1. Proceso de hidrólisis química; que tiene lugar por procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, desalquilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación.
2. Proceso de fotólisis; que se produce por efecto del espectro de luz ultravioleta de la luz solar. Las fuentes de luz y su intensidad regulan el grado de descomposición de un compuesto.
3. Proceso de biodegradación; la acción de los microorganismos del suelo sobre los plaguicidas es probablemente el mecanismo de descomposición más importante. Dependiendo de la matriz, los microorganismos actuarán de diferente forma.
4. Proceso de sorción; es la capacidad que tiene una matriz de inmovilizar un plaguicida u otra molécula orgánica y de prevenir el movimiento de dicha molécula hacia el exterior de esta.
5. Proceso de volatilización; es la pérdida del compuesto en forma de vapor. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentre y de la temperatura ambiente.
6. Proceso de dilución, el transporte de un plaguicida en la matriz; por disolución o arrastre mecánico, se hace bajo la influencia del agua.
7. Proceso de lixiviación (el movimiento de las sustancias a través de las fases del suelo) depende de la solubilidad del compuesto en agua, de su naturaleza química y del valor del pH del suelo, que se favorece por la

capacidad de adsorción de este, esto varía principalmente por el porcentaje de arcillas, arenas y limos presentes en él, por las altas temperaturas y por la precipitación pluvial.

En la figura 1.1 se ilustran algunos de estos procesos y las interacciones entre ellos. Una vez que los plaguicidas son aplicados, los fenómenos de sorción (adsorción-desorción), así como la degradación biológica (biodegradación) y química (hidrólisis química y fotólisis), son de los procesos predominantes que afectan y definen el comportamiento de dichos contaminantes en las diferentes matrices ambientales, mineralizándolos o llevándolos a la formación de productos de degradación, los cuales pueden ser más tóxicos y estar presentes en mayores concentraciones.

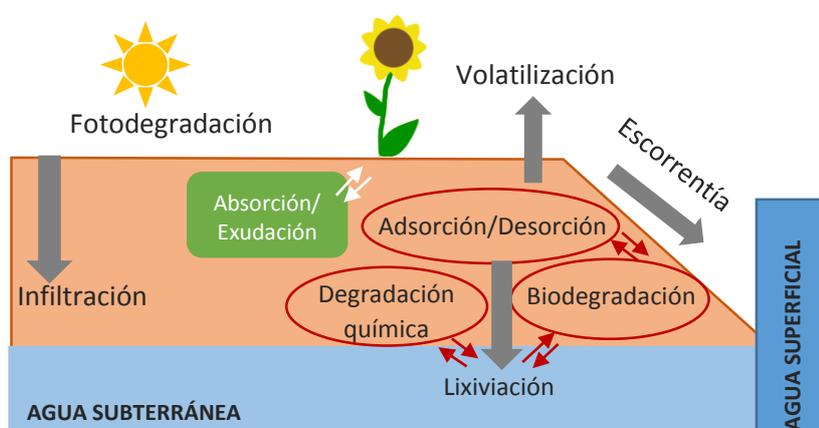


Figura 1.1. Procesos que rigen el comportamiento de los plaguicidas en el suelo. (Fuente: elaboración propia desde Hermsóin, 2011)

Todas estas reacciones son decisivas para determinar la distribución del material en la biosfera, pues las plantas y los microorganismos no pueden recibir directamente los compuestos adsorbidos sobre las partículas del suelo. Un suelo con gran capacidad de absorción puede conducir a la inactividad total del plaguicida, ya que nunca penetrará en la plaga (Cremllyn, 1990).

En conclusión, el destino ambiental (comportamiento) de un plaguicida depende de la afinidad natural del producto químico con respecto de uno de los cuatro compartimentos ambientales (Calamari y Barg, 1993): materia sólida (materia mineral y carbono orgánico en partículas), líquido (solubilidad en aguas superficiales y aguas del suelo), forma gaseosa (volatilización) y biota. Este comportamiento recibe con frecuencia el nombre de "compartimentación" y comprende, respectivamente, conocer las características físico químicas de la materia activa antes mencionadas: coeficiente de absorción del suelo; solubilidad y el coeficiente de partición n-octanol/agua (Kow) que en el caso de los plaguicidas son bien conocidos y ayudaran a prever su evolución ambiental.

1.2.2. Los plaguicidas en el agua, suelo y atmósfera

1.2.2.1. Plaguicidas en el agua

Atendiendo a los criterios y procesos descritos en el apartado anterior, después de la aplicación de los plaguicidas, parte del producto se depositará en el follaje del cultivo y el resto caerá, bien directamente o bien a través de éste, hacia el suelo.

La solubilidad de la materia activa plaguicida determinará en gran medida la contaminación del agua y, a su vez, la presencia de plaguicidas en el agua es la manera a través de la cual los plaguicidas se extienden por el resto del ambiente.

Los residuos de plaguicidas orgánicos presentes en el agua entran en la cadena trófica a través de los organismos filtradores. Los plaguicidas organoclorados, en concreto se acumulan de esta forma a lo largo de ella hasta alcanzar niveles peligrosos para ciertas especies. Este envenenamiento también puede darse en humanos que ingieran dichos animales. En condiciones de laboratorio se ha observado que algunos de ellos son cancerígenos, teratogénicos y mutágenos en ratas, hámster y monos (Sánchez-Bravo, 2006).

1.2.2.2. Plaguicidas en la atmósfera

Los tratamientos extensivos por avión o avioneta pueden incidir tanto en la salud humana como en la fitotoxicidad a cultivos y en buena extensión, a la fauna ornitológica al ser sometida a nubes contaminantes. Además, pueden volatilizarse desde el suelo, fenómeno que depende sobre todo de la presión de vapor, la solubilidad del plaguicida en agua, las condiciones ambientales y la naturaleza del sustrato tratado.

Estas afectaciones pueden ocurrir a varios kilómetros de distancia: las partículas más livianas pueden ser arrastradas a zonas lejanas del punto de tratamiento, lo que explica la presencia de residuos de insecticidas en zonas que nunca fueron tratadas. Tal es el caso de los compuestos organoclorados, o de algunos bifenilos policlorados, los cuales han sido detectados en la fauna de zonas subantárticas (De Boer y Wester, 1991).

1.2.2.3. Plaguicidas en el suelo

Cuando se aplican los plaguicidas estos se dispersan a través de la matriz del suelo, Condarco-Aguilar y Rejel-Encinas, (2016) apuntan que muchos plaguicidas son persistentes y permanecen muchos años en el suelo lo que afecta a los microorganismos del suelo, disminuye la fertilidad y, finalmente, favorece la erosión.

Atendiendo a su polaridad los plaguicidas quedaran más o menos retenidos en el suelo: la mayoría de los herbicidas polares, derivados fosfóricos y carbamatos, etc. se degradan rápidamente en el suelo y sus residuos desaparecen en un corto plazo de tiempo. Sin embargo, la aplicación de derivados clorados de difícil eliminación lleva consigo una elevada persistencia en el medio ambiente. Debido a estos riesgos, las

legislaciones de muchos países actuales consideran que el uso de tales derivados clorados está prohibido o sujeto a restricciones (Pitarch, 2001)

La contaminación del suelo varía según ciertos factores en los que se incluyen el tiempo, la composición del suelo, de la materia activa, la capacidad de los suelos de amortiguar dichos compuestos. Cuando estos compuestos llegan al suelo pueden generar efectos nocivos sobre los organismos presentes pues sus efectos biocidas siguen activos. De esta forma se afecta la vida del suelo, ocasionando disminución de procesos bióticos importantes como la descomposición, mineralización, humificación y la regulación de otros microorganismos fitopatógenos (García y Dorronsoro, 2002).

En Europa, los residuos de plaguicidas están presentes en el 83% de los suelos agrícolas analizados y el 58% de los suelos contenían múltiples residuos, presentándose además, una alta diversidad de combinaciones de plaguicidas: se encontró un total de 166 combinaciones diferentes de plaguicidas en los suelos así como 43 residuos diferentes (aproximadamente el 57% de los analitos observados) siendo las combinaciones más frecuentes glifosato junto con su producto de degradación (AMPA: ácido aminometilfosfónico) y glifosato +AMPA + ftalimida (Silva, 2019).

La figura 1.2. muestra a través de gráficos circulares el número de residuos de plaguicidas en la capa superior de suelo agrícola de Europa. Los gráficos circulares representan la proporción de muestras de suelo con 0, 1 y múltiples residuos de plaguicidas (2–5, 6–10, > 10) en cada región. El tamaño de los círculos aumenta a mayor número de muestras de suelo analizadas en esa región.

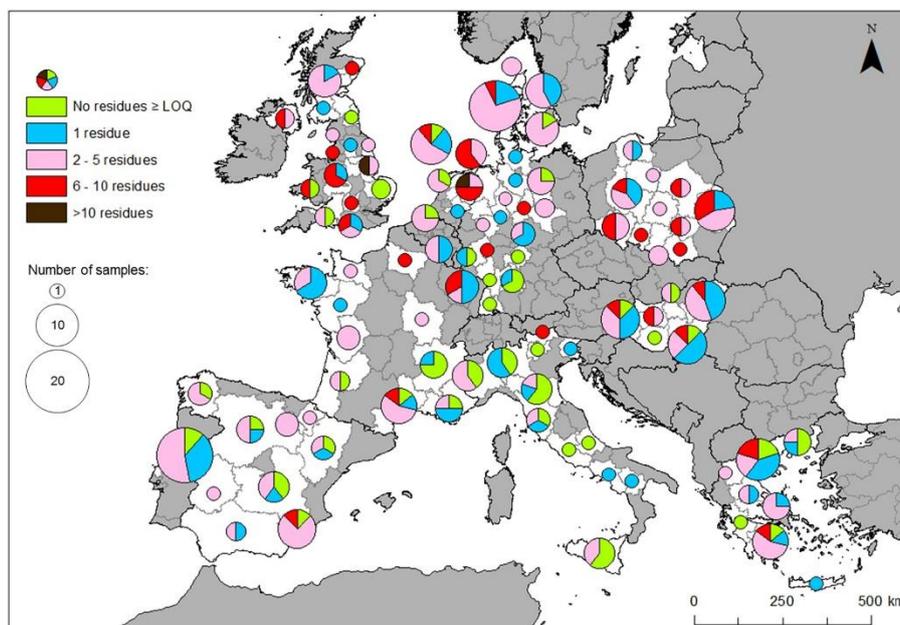


Figura 1.2. Número de residuos de plaguicidas en la capa superior del suelo agrícola de la UE (0–15/20 cm). (Silva, 2019).

1.3. Efectos nocivos de los plaguicidas

1.3.1. Efectos medio ambiente

La persistencia de un plaguicida (medida en términos de vida-media (tiempo necesario para que la concentración ambiental disminuya un 50 por ciento) determinará en gran medida los efectos ecológicos del plaguicida. La persistencia está determinada por procesos bióticos y abióticos de degradación. Los procesos bióticos son la biodegradación y el metabolismo; los procesos abióticos son fundamentalmente la hidrólisis, fotólisis y oxidación (Calamari y Barg, 1993).

Por otro lado, los dos mecanismos más importantes por los que se produce la ecotoxicidad son la bioconcentración (p. ej. acumulación de DDT en el tejido graso de los seres vivos) y la biomagnificación (concentración creciente de un producto químico dentro de la cadena trófica).

Los efectos ecológicos de los plaguicidas son muy variados y están con frecuencia interrelacionados, además, van más allá de los organismos individuales y pueden afectar a los ecosistemas.

En este sentido, numerosos estudios muestran los efectos dañinos de ciertos plaguicidas, no sólo a dosis letales, sino también a concentraciones menores (sub-letales) que son a menudo detectadas en los recursos florales de los que se alimentan los polinizadores (Botías et al., 2018), en el caso de la abeja melífera, Iannacone (2016) encontró que el cociente de riesgo de contacto y oral (QH) fue mayor a 50 para la evaluación de riesgo por plaguicidas solo para fention y clorpirifos, lo que indica un alto riesgo para este insecto.

Malaj (2014) en su estudio de los ecosistemas de agua dulce en Europa Señala que los plaguicidas fueron responsables del 81%, 87%, y 96% de las superaciones observadas del umbral de riesgo agudo relacionadas con peces, invertebrados y algas, respectivamente

A pesar de la amplia regulación y los avances tecnológicos en términos de especificidad y degradabilidad, los plaguicidas continúan amenazando especies, especialmente aquellos grupos que exhiben similitud fisiológica con las plagas (Stark, 2014)

1.3.2. Efectos salud humana

Los plaguicidas entran en contacto con el hombre a través de todas las vías de exposición posibles: respiratoria, digestiva y dérmica, pues estos pueden encontrarse en función de sus características, en el aire inhalado, en el agua y en los alimentos, entre otros medios ambientales (Asela et al., 2014).

Los trabajadores agrícolas están sometidos a especiales riesgos asociados a la inhalación y contacto a través de la piel durante la preparación y aplicación de plaguicidas a los cultivos. No obstante, para la mayoría de la población, un vehículo importante es la ingestión de alimentos contaminados por plaguicidas.

Los plaguicidas tienen efectos agudos y crónicos en la salud; se entiende por agudos aquellas intoxicaciones vinculadas a una exposición de corto tiempo con efectos sistémicos o localizados, y por crónicos aquellas manifestaciones o patologías vinculadas a la exposición a bajas dosis por largo tiempo y están ampliamente documentados en la bibliografía científica.

En este sentido, existe una gran cantidad de trabajos científicos que presentan evidencias consistentes con respecto a la neurotoxicidad de los plaguicidas en el desarrollo y funcionamiento del sistema nervioso y la asociación entre ciertos tipos de plaguicidas y desórdenes neurodegenerativos o trastornos mentales (Morales et al., 2014). Investigaciones sobre la asociación entre el uso de plaguicidas y la presencia de malformaciones congénitas en la población brasileña entre 1994 y 2014 constató que las tasas referentes a las malformaciones congénitas fueron mayores para estos años y tuvieron asociación estadísticamente significativa (Dutra et al., 2019).

1.4. El reto de la agricultura sostenible: la agricultura ecológica

El término sostenibilidad está basado en el principio de satisfacer las necesidades del presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para lograr satisfacer sus necesidades propias.

La FAO define el desarrollo agrícola sostenible como el manejo y conservación de recursos naturales y la orientación del cambio tecnológico e institucional de tal manera que se asegure la continua satisfacción de las necesidades humanas para las generaciones presentes y futuras. Este desarrollo sostenible (en los sectores agrícola, forestal y pesquero) conserva la tierra, el agua y los recursos genéticos vegetales y animales, no degrada el medio ambiente y es técnicamente apropiado, económicamente viable y socialmente aceptable.

En términos más simples, la agricultura sostenible promueve métodos y prácticas que son económicamente viables, ambientalmente seguras y que protegen la salud pública. No solo se concentra en el aspecto económico de la agricultura, sino también en el uso de factores no renovables en el proceso de manera eficaz.

La agricultura sostenible constituye uno de los mayores desafíos debe garantizar la seguridad alimentaria mundial y al mismo tiempo promover ecosistemas saludables y apoyar la gestión sostenible de la tierra, el agua y los recursos naturales. Para conseguir la transición global a la alimentación y la agricultura sostenibles, es imprescindible

mejorar la protección ambiental, la resiliencia de los sistemas, y la eficiencia en el uso de los recursos.

En este sentido, la **Agricultura Ecológica**, denominada también biológica, se define como un sistema de producción y elaboración que tiene como objetivo la obtención de alimentos de óptima calidad, libres de residuos, minimizando el impacto humano en el medio ambiente y que pretende dar respuesta a los retos de la agricultura actual.

La producción ecológica excluye el uso, tanto en agricultura como en ganadería, de productos químicos de síntesis como fertilizantes, plaguicidas, antibióticos, etc., con el objetivo de preservar el medio ambiente, mantener o aumentar la fertilidad del suelo y proporcionar alimentos saludables. La utilización de plaguicidas, que puede tener efectos perjudiciales sobre el medio ambiente o derivar en la presencia de residuos en los productos agrícolas está muy restringida y se concede prioridad a la aplicación de medidas preventivas de control de las plagas, enfermedades y malas hierbas. En conclusión, cualquier biomasa producida en condiciones de agricultura ecológica no debería tener productos químicos de síntesis pudiendo aparecer algún producto mencionados en el anexo II del presente Reglamento (CE) no 834/2007 (p.ej. piretrinas naturales o azadiractina).

Así pues, los métodos de producción ecológicos desempeñan un papel social doble, aportando, por un lado, productos ecológicos a un mercado específico que responde a la demanda de los consumidores y, por otro, bienes públicos que contribuyen a la protección del medio ambiente, al bienestar animal y al desarrollo rural.

Los impactos medioambientales de la agricultura ecológica en comparación con la agricultura convencional han sido revisados por diferentes fuentes científicas (Leifeld y Fuhrer, 2010; Norton et al., 2012; Tuck et al., 2014). Los meta-análisis más recientes apoyan la percepción de que los sistemas de agricultura ecológica son más respetuosos con el medio ambiente que los sistemas agrícolas convencionales (Lee et al., 2015).

En este sentido se han evaluado diferentes parámetros de calidad ambiental en el sistema convencional y ecológico encontrando que los sistemas de agricultura ecológica tienen consistentemente mayores niveles de carbono en el suelo (Gattinger et al., 2012), mejor calidad del suelo y menos erosión (Tuomiso et al., 2012).

Respecto a la presencia de sustancias químicas de síntesis en los alimentos Oates et al., 2014 y Curl et al., (2015) comprobaron la disminución significativa de pesticidas organofosforados en orina en personas que mantenían una dieta basada en un 80% de alimentos ecológicos durante un periodo continuado de una semana o en consumidores ecológicos consolidados.

Actualmente la normativa que regula la producción agroalimentaria ecológica en la Unión Europea está recogida en los siguientes reglamentos:

Reglamento (CE) nº 834/2007 del Consejo, de 28 de junio de 2007, sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos y por el que se deroga el Reglamento (CEE) nº 2092/91.

Reglamento (CE) nº 889/2008 de la Comisión, de 5 de septiembre de 2008, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

Reglamento (CE) nº 1235/2008 de la Comisión, de 8 de diciembre de 2008, por el que se establecen las disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 del Consejo en lo que se refiere a las importaciones de productos ecológicos procedentes de terceros países.

Reglamento (CE) nº 967/2008 del Consejo de 29 de septiembre de 2008, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 834/2007 sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos.

Reglamento (UE) 2018/848, de 30 de mayo de 2018, sobre producción ecológica y etiquetado de los productos ecológicos y por el que se deroga el Reglamento (CE) n.º 834/2007 del Consejo y que entrará en vigor el 1 de enero de 2021.

Reglamento de Ejecución (UE) 2018/1584 de la Comisión, de 22 de octubre de 2018, que modifica el Reglamento (CE) n.º 889/2008, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n.º 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control (Texto pertinente a efectos del EEE.)

1.5. El compostaje y la economía circular

1.5.1. Definición y fases del compostaje

El compostaje es un sistema de tratamiento de los residuos orgánicos con la finalidad de adecuarlos para su aprovechamiento agrícola. Esencialmente es un proceso de degradación controlada de residuos orgánicos realizada por microorganismos, cuya actividad metabólica genera calor y que permite obtener un producto estabilizado llamado compost, cuyo objetivo final es convertir un residuo en un recurso.

López et al., 2015, indican claramente la utilidad de la transformación de residuos en agricultura para su utilización en la producción de alimentos y la gestión de residuos, problemas cada vez mayores que se derivan de la creciente población mundial. El reciclaje de residuos orgánicos en enmiendas para la producción de alimentos es una oportunidad para resolver al menos parcialmente estos dos desafíos. La efectividad de la transformación por compostaje para la obtención de un sustrato o enmienda orgánica

que ayuden a la eliminación a través de la valorización de los residuos orgánicos ha sido motivo de numerosas investigaciones (Rangaraj et al., 2007, Jemai et al., 2013).

Para facilitar el proceso es conveniente que el material tenga unas condiciones adecuadas en cuanto al tamaño del residuo incorporado (1-5cm), la humectación (40-50%), relación C/N adecuada (25-30) y un contenido de oxígeno del 8-12%, pues eso produce las condiciones óptimas para el desarrollo de poblaciones complejas de microorganismos que actúan de forma secuencial sobre la materia orgánica facilitando su transformación. Durante el proceso se reduce el peso y el volumen de los residuos, asegurando la higienización del material obteniendo un compost de interés económico que puede incorporarse al suelo en su utilización como sustrato o abono. (García-España, 2020)

Este proceso se desarrolla en varias fases de acuerdo con la intensidad metabólica microbiana: fase inicial, fase termófila y fase de maduración. La fase inicial se caracteriza una actividad microbiana intensa debido a la elevada proporción de materia orgánica fácilmente biodegradable. En este periodo se consumen los azúcares y otros compuestos simples y predominan los microorganismos mesófilos (hongos y bacterias acidificantes), se produce una ligera bajada del pH y la temperatura se sitúa alrededor de los 40°C. (García-España, 2020)

Debido al incremento de la actividad metabólica y como resultado de la biodegradación, se produce un aumento gradual de la temperatura y comienza la fase termófila. En esta fase se alcanzan las temperaturas más altas del proceso (60-75°C), se degradan los polímeros menos complejos y su duración oscila entre varias semanas o meses dependiendo de los contenidos en celulosa y hemicelulosa en el material de partida. En ella predominan los microorganismos termófilos y al sobrepasar los 60°C, los hongos termófilos responsables de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa cesan su actividad (Jorge-Mardomingo, et al., 2015), sin embargo y dado que existe un gradiente de temperatura en la masa sometida a compostaje, estos sobreviven en zonas periféricas y tras un volteo y homogenización del material son capaces de recolonizar la pila. Las bacterias que predominan a 65 °C son las esporuladas como *Bacillus brevis*, *B. circulans*, *B. cuagulans*, *B. licheniformis*, *B. subtilis* y *B. setearothermophilus*, que realizan aproximadamente un 10% de la descomposición (Goyal et al., 2005; Tuomela et al., 2000). Los principales actinomicetos termotolerantes identificados en esta fase son: *Nocardia spp.*, *Streptomyces rectus*, *S. thermofuscus*, *S. thermovulgaris*, *S. thermoviolaceus*, *Thermoactinomyces vulgaris* y *Thermomonospora*, los cuales son responsables de un 15 – 30% de la descomposición (Paul y Clark, 1996). En esta fase es muy importante llevar un seguimiento intenso de la evolución de la temperatura y humedad a diferentes profundidades de las pilas, debido a que son los parámetros principales a considerar para realizar los volteos. El volteo regular de los residuos durante esta fase permite prolongar la fase termófila, así como garantizar una adecuada

oxigenación de los mismos, y la descomposición e higienización de los materiales poco degradados, que se hallan en los bordes de la mezcla inicial. (Cruz, 2009)

Cuando la temperatura desciende se alcanza la fase de enfriamiento y maduración: la fuente de carbono directamente disponible comienza a ser un factor limitante ocasionando un descenso en la actividad microbiana y en la temperatura. La temperatura retorna de nuevo a los 35-40°C, disminuye la tasa de descomposición de la materia orgánica más biodegradable y empiezan a descomponerse los polímeros complejos, disminuye la actividad microbiana y la temperatura del material no varía. En esta fase predominan los hongos que actúan sobre polímeros, como la lignina y la celulosa, y sobre la propia biomasa bacteriana. Los hongos son los responsables de la pérdida del 30 al 40% del peso y están implicados en la humificación de los restos orgánicos (Hassen et al., 2001). Los principales hongos identificados en el compostaje son: *Absidia*, *Mucor*, *Allescheria*, *Cheatomium*, *Thermophilum*, *Dactylomyces*, *Talaromyces (Penicillium)*, *Coprinus*, *Lenzites* y *Sporotrichum* (Tuomela et al., 2000).

Por último, la fase de maduración se caracteriza por el proceso de humificación y, al igual que en la fase de enfriamiento, aparecen otros organismos como protozoos, nematodos, miriápodos, etc. Al final de esta fase se deben apreciar cambios en el volumen de la materia orgánica, cambios físico-químicos de pH, conductividad eléctrica, olor, granulometría, etc. que indicarán el fin del proceso de descomposición obteniéndose un material con un alto nivel de estabilidad y un bajo o nulo grado de fitotoxicidad.

Durante todo el proceso se precisa un control exhaustivo de los productos iniciales y finales, proporciones y condiciones de temperatura, humedad y aireación con el fin de obtener un producto útil con gran cantidad de propiedades como sustrato, abono e incluso bioplaguicida dadas las propiedades supresivos de patógenos de algunos compost (Dambolena et al., 2012; De Corato et al., 2016; Ciancio et al., 2016).

1.5.2. La dinámica de los contaminantes orgánicos durante el proceso de compostaje

Respecto a la presencia de contaminantes orgánicos, el compost resultante puede estar contaminado con contaminantes orgánicos que estaban presentes inicialmente en las materias primas. Se ha encontrado una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluidos residuos de plaguicidas en restos verdes (Büyüksönmez et al., 2000), productos químicos en lodos de aguas residuales o en desechos biológicos (Brändli et al., 2005). La revisión bibliográfica realizada por Büyüksönmez et al., (2000) mostró que la mayoría de los compuestos detectados en compost eran insecticidas en la categoría de organoclorados, incluidos los productos químicos cuyo uso ha sido prohibido en los EE. UU, si bien los compuestos se encontraron a bajas concentraciones.

Se ha reconocido que el compostaje reduce en gran medida las concentraciones de contaminantes orgánicos en los compost finales aplicados al suelo (Amir et al.,

2005; Pakou et al., 2009). El compostaje ha sido ampliamente adoptado como una estrategia en la biodegradación / biorremediación de contaminantes orgánicos en los últimos años (Semple et al., 2001) y se ha demostrado que los pesticidas pueden disiparse durante el compostaje de residuos orgánicos (Vischetti et al., 2004; Kawata et al., 2006). La alta diversidad y actividad microbiana durante el compostaje, debido a la abundancia de sustratos en las materias primas, promueve la degradación de compuestos orgánicos xenobióticos, como pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y bifenilos policlorados (PCB) (Barker et al., 2002), frente a las prácticas de labranza que no afectaron la disipación de herbicidas en tierras agrícolas (Weed et al., 1998).

De acuerdo con el NSMAFF (2004) y OMAFRA (2004) el compostaje de los residuos de invernaderos se considera el método preferente de manejo, especialmente para la destrucción de patógenos de plantas y la degradación de plaguicidas.

En un estudio sobre la biodegradación de imidacloprid durante el proceso de compostaje de restos vegetales de tabaco en reactor cerrado, Herner et al., (2017) encontraron que la biodegradación intensiva de imidacloprid durante los 7 primeros días fue el resultado de la elevada actividad metabólica de la microbiota presente y *Pseudomonas aeruginosa*.

El destino y el mecanismo de eliminación de los plaguicidas en los procesos de compostaje son en gran parte desconocidos y requieren un análisis exhaustivo, así mismo existe una gran escasez de información disponible sobre la influencia de la temperatura en la degradación microbiológica de plaguicidas (Fogarty, 1991). En este sentido la revisión realizada por Büyüksönmez (2000) señaló que la mineralización de plaguicidas orgánicos fue solo una pequeña fracción de la degradación de plaguicidas, siendo otros destinos destacados la degradación parcial a compuestos secundarios, adsorción al compost y volatilización. Así mismo Houot (2012) encontró que la mineralización de las moléculas orgánicas contaminantes, entre ellos el herbicida *dicamba*, solo se observó cuando la microflora de maduración estaba presente en los compost maduros o cuando se inoculó en el compost fresco.

En general, los procesos de degradación en el compost son similares a los que ocurren biológicamente en el suelo (Williams et al., 1993), si bien el compostaje puede acelerar el proceso. Las temperaturas son generalmente más altas en los compost que en los suelos, lo que resulta en una mayor solubilidad de contaminantes y mayor actividad metabólica en los compost. Los altos niveles de sustrato en los compost pueden conducir al co-metabolismo de contaminantes orgánicos. La población microbiológica puede ser más numerosos y diversa en compost que en suelos. La naturaleza del contaminante orgánico, las condiciones y procedimientos de compostaje, las comunidades microbianas y el tiempo afectan los mecanismos de conversiones en compost o suelos (Williams et al., Rao et al., 1999, Weed et al., 1999). Por tanto, como señala Sikora (1998) el compostaje puede degradar varios compuestos orgánicos que

pueden estar presentes en materia prima, si el proceso se lleva a cabo con la adecuada aireación, agua, relaciones C: N y duración.

Los efectos del compostaje sobre los pesticidas no siempre son favorables. Los compuestos secundarios pueden ser igual o más tóxicos que el pesticida original. Las pérdidas por volatilización significan esencialmente que el plaguicida se ha trasladado de un lugar a otro. Si hay materiales recalcitrantes, incluidos metales, que están presentes en la materia prima, pueden permanecer inalterados o concentrados durante el compostaje (Barker et al., 2002).

La presencia de plaguicidas en los compost maduros puede ser peligroso para las personas que manipulan los materiales ya que pueden entrar en el medio ambiente y convertirse potencialmente en perjudiciales para las plantas que crecen en suelos enmendados con compost, para la biota del suelo o para el ganado que puede comer materia prima, abono o plantas cultivadas en sustrato con compost.

Shimp (1993) señaló los requisitos para evaluar la seguridad de los materiales a base de compost; entre estos criterios estaban la concentración de ingredientes contaminantes en el compost y concentraciones que pueden causar daños al medio ambiente. Las preocupaciones ambientales incluyen fitotoxicidad, seguridad de la cadena alimentaria y seguridad de la ingestión, entre otros (Ryan et al., 1993).

En varios países, se han definido umbrales de concentraciones máximas en el compost para algunos contaminantes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los bifenilos policlorados o las dibenzo-p-dioxinas/furanos policlorados (Hogg et al., 2002). Se están debatiendo nuevas reglamentaciones que incluyen la limitación para otros OP emergentes, como los alquilbencenosulfonatos lineales (LAS) o el nonilfenol sin embargo, para los plaguicidas de uso agrícola no existe actualmente ninguna iniciativa legislativa de limitación del contenido en compost.

1.5.3. Agrocompostaje y economía circular

El manejo de los flujos residuales en sector agrario se ha regido desde antaño por un principio de economía circular de la materia y la energía, que implica la reutilización, el reciclaje y la gestión de ciclo corto.

La intensificación de las actividades agrícolas y ganaderas, la concentración de ciertas actividades y el encarecimiento de la mano de obra para las operaciones de manejo han roto este círculo virtuoso que históricamente convertía al territorio en un autogestor eficiente de materias.

Los condicionantes ambientales, pero también económicos ligados a la dependencia de Europa de los insumos y recursos externos han hecho que la Unión Europea desarrolle todo un paquete normativo orientado a la economía circular que impregna también el manejo de residuos y que beneficia indirectamente al sector

agrario al favorecer prácticas que suponen la restauración de la fertilidad orgánica del suelo.

En la actualidad existe una serie de alternativas de gestión sostenibles lideradas por el triturado in situ, el agrocompostaje y en menor porcentaje el aprovechamiento energético que se oponen frontalmente a acciones como el acopio descontrolado y las quemas agrícolas que tratan de recuperar la circularidad de los insumos en las prácticas agronómicas. La migración desde estas últimas opciones de manejo hacia las más sostenibles debe estar liderada por la administración para colaborar en la eliminación de los factores limitantes que impiden su desarrollo.

En este sentido se desarrolla en La Comunitat Valenciana el proyecto Agrocompostaje desde 2017 con el objetivo estratégico de realizar investigación y experimentación de diversos tipos de compostaje y descubrir las mejores mezclas y métodos, que permitan elaborar un compost con rapidez y de alta calidad, y su divulgación en el campo valenciano, a fin de que se pueda producir compost de restos vegetales, forestales y urbanos para mejorar la sostenibilidad de los agrosistemas.

En este entorno se ponen de manifiesto las sinergias potenciales entre los paradigmas de la economía circular y la agricultura ecológica a través del Agrocompostaje, puesto que los flujos orgánicos residuales generados en la actividad agrícola y ganadera pueden gestionarse, tratarse y valorizarse en el propio medio agrario, transformando la economía lineal en circular.

El proyecto Agrocompostaje es una iniciativa de la Conselleria de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural de la Generalitat Valenciana y la Universidad Miguel Hernández de Elche para desarrollar un entorno integral a largo plazo de investigación, experimentación y transferencia en Compostaje.

Este proyecto comprende acciones de identificación de actores, formación, acompañamiento y demostración: en todo el territorio valenciano se están desarrollando ensayos piloto de demostración tanto en agricultura convencional como en ecológico con diferentes agricultores/productores/cooperativas.

Así mismo dentro de las actividades desarrolladas en el contexto del Agrocompostaje en la Comunitat Valenciana se está realizando una cuantificación y caracterización de los flujos de biomasa en el sector primario de naturaleza no productiva (no asociada a los productos comercializables).

Esta tarea además de novedosa es muy necesaria ya que los flujos de biomasa no productiva del sector primario son muy dispares en cuanto a su tipología y comportamiento en su uso como fuente de materia orgánica lo que hasta el momento ha hecho muy difícil cuantificar el material orgánico exógeno disponible para su uso como fuente de materia orgánica. Históricamente su uso directo en agricultura se ha orientado a su capacidad de acción como enmienda orgánica del suelo, sin considerar

de forma específica su contribución a la fertilización de los cultivos en la mayoría de los escenarios de uso.

En paralelo a esta tarea se consideramos de interés realizar una estimación de los contenidos de C de cada flujo de biomasa que nos permita establecer el potencial de secuestro de C en el suelo que se podría movilizar en la Comunitat Valenciana cada año. Parece claro que, aunque no contabilizado, muchos de estos recursos orgánicos ya están siendo aplicados como enmienda en suelos valencianos, pero a nivel de mitigación e inventario de emisiones es interesante poder realizar una aproximación de la capacidad de secuestro de los suelos valencianos e identificar el C exógeno potencialmente utilizable para dicha recarga.

En función de esta estimación, disponemos en la Comunitat Valenciana de más de 722.000 t de carbono en forma de biomasa no productiva de origen agrícola, ganadero, agroalimentario y urbano. En esta aproximación no se ha tenido en cuenta el sector forestal por la dificultad de retirada, aunque en zonas peri forestales se puede considerar una alternativa o fuente de C muy válida.

Existen otros flujos orgánicos como son los cultivos marginales, especies invasivas en los ríos (Arundo donax principalmente), algas, etc. que no están cuantificados de forma específica, pero son materiales susceptibles de constituirse como fuente de materia orgánica del suelo, o para otros usos.

En definitiva el proyecto Agrocompostaje persigue no solo la valorización de los residuos agrícolas, sino la obtención de compost de calidad con alto valor fertilizante: con la integración del conocimiento adquirido en 2017, 2018, 2019 y 2020 se están construyendo directrices optimizadas de compostaje, para el correcto desarrollo del proceso y la obtención de productos de calidad que constituyen la base de buenas prácticas agrícolas de gestión sostenible in situ de flujos residuales claves del sector primario valenciano.

La ausencia de plaguicidas debe ser considerada una característica significativa a la hora de definir la calidad de un compost. En esta línea el proyecto Agrocompostaje orientado a la Agricultura Ecológica ha implementado un plan estructural que busca aumentar la calidad de los compost a través de un análisis de presencia de plaguicidas en las mezclas iniciales y los compost maduros. De esta manera se pretende dar respuesta a una de las inquietudes recurrentes de los operadores del sector ecológico realizando un barrido de sustancias potencialmente contaminantes que no se había hecho hasta el momento.

2. OBJETIVOS

El uso de plaguicidas para el control en cultivos de plagas de insectos, malas hierbas, hongos y otras plagas con la finalidad de aumentar el rendimiento de las cosechas, se ha incrementado a nivel mundial.

El compostaje es una alternativa económica y sostenible medioambientalmente para la gestión de los residuos agrícolas y ganaderos que permite la obtención de un material orgánico estabilizado que puede incorporarse a los suelos ecológicos ampliando la gama de productos que el agricultor puede disponer para su producción agrícola y para mejorar las propiedades físico-químicas de su suelo.

Además, el compostaje está considerado como una herramienta de lucha contra el cambio climático, ya que el aporte de materia orgánica a los suelos está considerado como una de las mejores acciones de mitigación de cambio climático, según se recoge en la publicación del IPCC de 2019. En el área mediterránea, lugar donde se desarrolla el estudio, los suelos contienen niveles bajos de materia orgánica, luego tienen un alto potencial para la mitigación del cambio climático, a través del secuestro de carbono.

Por tanto, en este ensayo nos planteamos como objetivo principal, el estudio del rol del proceso de compostaje en la eliminación o persistencia de los plaguicidas, mediante el estudio de su presencia y cuantificación en la masa inicial y en el compost final de 25 procesos de compostaje desarrollados en la Comunidad Valenciana bajo el proyecto de Agrocompostaje y orientados a la producción agroecológica. Para ello, se establecen los siguientes objetivos concretos:

1. Identificar y cuantificar los herbicidas e insecticidas (familias y materia activas) que se detectan con mayor frecuencia y/o en los niveles más altos en **insumos o materias primas** utilizados en compostaje orientado a la agricultura ecológica en la Comunitat Valenciana.
2. Identificar y cuantificar los herbicidas e insecticidas (familias y materia activas) que se detectan con mayor frecuencia y/o en los niveles más altos en **los compost maduros** producidos en condiciones reales de compostaje orientado a la agricultura ecológica la Comunitat Valenciana.
3. Estudiar cual es **el rol que desempeña el proceso de agrocompostaje** (compostaje controlado en condiciones específicas) en la dinámica de eliminación o concentración de especies herbicidas e insecticidas detectados a través de un análisis multirresiduo homologable al utilizado por el Comité de Agricultura Ecológica de la Comunitat Valenciana (CAECV).
4. **Recomendar o no** el uso de ciertas materias activas insecticidas y herbicidas en el tratamiento de los sistemas agrícolas, cuyos restos de cosecha vayan a ser utilizados como ingredientes para la obtención de compost destinados a la

agricultura ecológica, en base a criterios de sostenibilidad ambiental, por su mayor o menor degradabilidad durante el compostaje.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Diseño experimental de los ensayos de compostaje

En este estudio se plantea detectar y cuantificar la presencia de residuos de plaguicidas en las mezclas elaboradas para procesos de compostaje y en el compost maduro en el entorno de la agricultura ecológica Valenciana.

Para ello, se seleccionaron 25 procesos de compostaje que forman parte del Proyecto Agrocompostaje y se han desarrollado entre las anualidades 2017 y 2020 orientados a la agricultura ecológica.

Las características de estos ensayos son principalmente las siguientes:

- ✓ Los ensayos de compostaje son puntuales y no permanentes.
- ✓ La fracción mayoritaria de flujos residuales a compostar procede de la actividad productora agraria/ganadera/agroalimentaria de los actores responsables del ensayo piloto.
- ✓ Las actividades de compostaje se organizan de forma que se minimicen los potenciales impactos al medio ambiente con la coordinación, monitoreo y control de la Universidad Miguel Hernández de Elche y la red de centros de capacitación agraria de la Conselleria.
- ✓ Los compost producidos serán reutilizados por los actores del ensayo piloto sin generar actividad económica o comercial alguna de este proceso.

De los 25 procesos de compostaje estudiados, 17 se ubicaron en la provincia de Alicante, 6 en la de Valencia y 2 en la provincia de Castellón.

Los procesos de compostaje seleccionados se distribuyen en diferentes actividades productivas dentro del sector primario de la Comunitat Valenciana: 9 procesos en el sector ganadero, 7 en el sector oleícola, 6 en el sector vitivinícola y 3 en el sector hortofrutícola.

En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se relacionan las localidades de cada uno de ellos, el sector de actividad al que pertenece el actor del proceso, así como el ingrediente mayoritario en la mezcla a compostar y su porcentaje en peso fresco en la pila con la correspondiente referencia.

Tabla 3.1. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Alicante.

Referencia Proceso	Localidad	Sector	Ingrediente mayoritario	Ing. mayoritario (% p.f.)
GVA9	Millena	Oleícola	Alperujo	64,8
GVA13	Millena	Oleícola	Alperujo	90,3
GVA17	Bigastro	Oleícola	Estiércol equino	96,3
GVA45	Novelda	Vitivinícola	Estiércol ovino	66,7
GVA48	Hondón de las Nieves	Vitivinícola	Estiércol ovino	54,1
GVA55	La Cañada	Vitivinícola	Estiércol ovino	87,8
GVA85	Novelda	Vitivinícola	Estiércol ovino	66,7
GVA92	Villena	Hortofrutícola	Destrío puerro	32,1
GVA93	Pilar de la Horadada	Hortofrutícola	Destrío hortícola	45,9
GVA94	Cocentaina	Hortofrutícola	Estiércol ovino	55,0
GVA96	Callosa del Segura	Ganadero	Estiércol Ovino	69,3
GVA97	Vall de Laguar	Ganadero	Gallinaza	88
GVA98	Vall de Laguar	Ganadero	Gallinaza	69,8
GVA99	Vall de Laguar	Ganadero	Gallinaza	84
GVA80	Vall de Laguar	Ganadero	Gallinaza	100
GVA106	Vall de Laguar	Ganadero	Alperujo	68,7
GVA133	Vall de Laguar	Ganadero	Alperujo	64,2

Tabla 3.2. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Valencia.

Referencia Proceso	Localidad	Sector	Ingrediente mayoritario	Ing. mayoritario (% p.f.)
GVA70	Requena	Oleícola	Alperujo	86
GVA71	Requena	Oleícola	Alperujo	93
GVA90	Bocairent	Oleícola	Alperujo	75,2
GVA91	Bocairent	Oleícola	Alperujo	71
GVA116	Moixent	Vitivinícola	Estiércol ovino	58,3
GVA120	Caudete de las Fuentes	Vitivinícola	Dieta agotada	54,3

Tabla 3.3. Relación de procesos de compostaje estudiados en la provincia de Castellón.

Referencia Proceso	Localidad	Sector	Ingrediente mayoritario	Ing. mayoritario (% p.f.)
GVA88	Torreblanca	Ganadero	Gallinaza	69,2
GVA89	Torreblanca	Ganadero	Estiércol ovino	83,5

Los ingredientes/materias primas/insumos que conforman las mezclas iniciales de cada uno de los procesos de compostaje se muestran en la tabla 3.4. Todos los materiales que conforman la mezcla inicial se eligieron teniendo en cuenta los criterios que establece ANEXO I de Reglamento (CE) 889/2008 sobre fertilizantes y acondicionadores del suelo.

Tabla 3.4. Ingredientes de las mezclas iniciales de los 25 procesos estudiados.

Referencia Compost	Ingrediente 1	Ingrediente 2	Ingrediente 3	Ingrediente 4	Ingrediente 5
GVA9	Gallinaza	Alperujo	Hoja olivo		
GVA13	Estiércol ovino	Raspón			
GVA17	Sarmiento	Estiércol ovino	Poda		
GVA45	Estiércol bovino	Destrío puerro y calabaza	Alperujo	Poda	
GVA48	Alperujo	Hoja olivo			
GVA55	Destrío hortícola	Poda cítrico	Estiércol equino		
GVA70	Paja	Estiércol bovino	Alperujo		
GVA71	Paja	Estiércol bovino	Alperujo		
GVA85	Poda	Estiércol ovino			
GVA88	Carrizo	Gallinaza			
GVA89	Carrizo	Estiércol ovino			
GVA90	Gallinaza	Alperujo	Hoja olivo		
GVA91	Gallinaza	Alperujo	Hoja olivo		
GVA92	Gallinaza	Raspón			
GVA93	Gallinaza	Poda			
GVA94	Gallinaza	Raspón			
GVA96	Gallinaza				
GVA97	Gallinaza	Alperujo			
GVA98	Gallinaza	Alperujo	Poda		
GVA99	Estiércol ovino	Raspón			
GVA80	Estiércol ovino	Raspón			
GVA106	Estiércol equino	Alperujo	Raspón		
GVA116	Estiércol ovino	Raspón			
GVA120	Sarmiento	Estiércol ovino	Dieta agotada		
GVA133	Estiércol ovino	Hoja olivo	Romero	Manzanilla	Orégano

En la tabla 3.5 se muestra la composición cuantitativa en porcentaje de peso fresco y volumen de cada una de las 25 mezclas iniciales estudiadas

Tabla 3.5. Composición en porcentaje de peso fresco y volumen de las mezclas iniciales de los 25 procesos estudiados.

Referencia Compost	Ing 1 %vol	Ing 2 %vol	Ing 3 %vol	Ing 4 %vol	Ing 5 %vol	Ing 1 %PF	Ing 2 %PF	Ing 3 %PF	Ing 4 %PF	Ing 5 %PF
GVA9	33,3	33,4	33,3			28,1	64,8	7,1		
GVA13	32,4	67,6				66,7	33,3			
GVA17	38,5	18,9	42,6			37,6	54,1	8,3		
GVA45	17,2	27	6,5	49,3		15	32,1	16,2	36,7	
GVA48	50	50				90	10			
GVA55	32,4	13,8	53,8			45,9	8,2	45,9		
GVA70	34	21	45			1	13	86		
GVA71	28	13	59			0,7	6,7	92,6		
GVA85	50	50				30,7	69,3			
GVA88	60,7	39,3				30,8	69,2			
GVA89	66,8	33,2				16,5	83,5			
GVA90	23,1	51,3	25,6			10	75,2	14,8		
GVA91	22,1	46	31,9			10,1	70,7	19,2		
GVA92	75	25				88	12			
GVA93	69,8	30,2				69,8	30,2			
GVA94	68,2	31,8				84	16			
GVA96	100					100				
GVA97	73,2	26,8				31,1	68,9			
GVA98	33	49,4	17,6			28,2	64,2	7,5		
GVA99	50	50				87,8	12,2			
GVA80	32,4	67,6				66,7	33,3			
GVA106	91	0,7	8,3			96,3	1,5	2,2		
GVA116	41	59				58,3	41,7			
GVA120	26,6	19,1	54,3			7,4	11,3	81,3		
GVA133	30,2	45,3	11,3	7,5	5,7	55	22,5	9,9	9,4	3,2

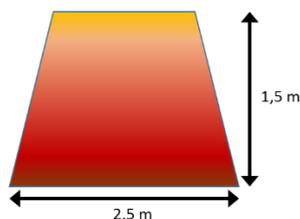
3.1.1. Montaje de las pilas y muestreo de las mezclas iniciales (M1)

Los ensayos se realizaron en parcelas privadas propiedad del actor del proceso. Para determinar el emplazamiento se tuvieron en cuenta criterios de accesibilidad y minimización de impacto ambiental. De esta forma se priorizó el montaje sobre solera de hormigón, en su defecto, zonas de suelo previamente compactadas y en caso de no ser posible se procedió a impermeabilizar la zona temporalmente mediante lámina de PEAD.

Se plantearon procesos de co-compostaje de hasta 5 ingredientes en sistemas abiertos, con volteo periódico de tipo mecánico y conformando las pilas mediante sistema sándwich.

La pila se configuró estableciendo una correlación entre volumen, materia fresca y materia seca, a partir de los valores de humedad, densidad aparente y relación C/N de cada uno de los ingredientes.

Estos valores son específicos de cada proceso. Una vez establecida la relación de cada ingrediente se procede a montar cada pila constituyendo unidades básicas de montaje en volumen usando la cazuela-pala del tractor como unidad de medida. Se forman las unidades básicas de montaje necesarias para conseguir configurar una pila de dimensiones estándar de 2,5-3 metros de ancho x 1,5 m de alto. La longitud de la pila depende de la cantidad de insumo disponible existiendo un mínimo de 5 m de largo.



Una vez montada la pila por capas se procedió a realizar un primer volteo y riego para conseguir una homogenización del material y una humedad correcta de la pila que permitan el inicio del proceso de compostaje. A continuación, se realizó un muestreo de la mezcla inicial (M1) conformando una muestra integrada de 6 submuestras.

3.1.2. Protocolo de control del proceso de Agrocompostaje

Todos los procesos del Proyecto Agrocompostaje se realizaron bajo un protocolo de control que garantiza la higienización del material y la consecución de un compost de calidad.

El protocolo de control del proceso de Agrocompostaje se ejerce mediante el seguimiento de los siguientes parámetros:

- a) **Control de temperatura:** se realiza con termómetro con sonda de acero y se lleva a cabo un registro de temperaturas con las siguientes características:
 - ✓ Medida y registro semanal cada lunes, miércoles y viernes (LXV) durante las primeras 4 semanas del proceso en 4 puntos distintos de cada pila.
 - ✓ Medida y registro semanal cada martes y viernes (MV) el resto de semanas de compostaje hasta finalizar la fase de degradación o biooxidativa.
 - ✓ Con el mismo dispositivo, se registra la temperatura ambiental en zona sombreada por duplicado.

Tabla 3.6. Archivo de registro de temperatura al inicio de la fase biooxidativa.

Semana 01	Fecha: ____ Lunes	Fecha: ____ Miércoles	Fecha: ____ Viernes			
	Tª pila	Tª ambiente	Tª pila	Tª ambiente	Tª pila	Tª ambiente
Medidas	45/48/51/41	18/19	55/48/57/49	18/20	66/55/57/61	22/23
Promedio	46,3	18,5	52,3	19,0	59,8	22,5

Este registro nos informará del balance térmico del proceso permitiendo categorizar el producto final según los criterios de higienización de compost (tabla 3.7) establecidos en el Reglamento (UE) 2019/1009.

Tabla 3.7. Temperatura de higienización del Reglamento 2019/1009 Fertilizantes UE y obtenidos en el proceso.

Temperatura	Días min. Exigidos Reglamento (UE), 2019/1009
>70°C	3
>65°C	5
>60°C	7
>55°C	14

También nos permite elaborar el perfil térmico que nos indicará cualitativamente de las necesidades de aireación orientando los momentos en los que se necesita aportar aireación y/o corregir la humedad. La figura 2.1 muestra el perfil térmico de uno de los procesos estudiados.

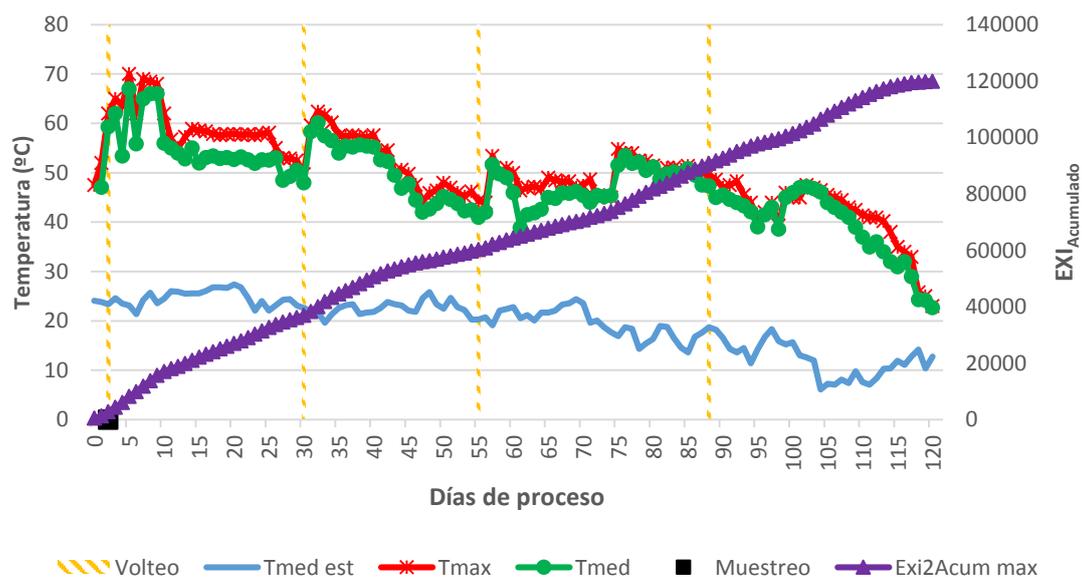


Figura 3.1. Perfil térmico del proceso GVA 89. Inicio:04/10/2018, fin: 11/02/2019

La evolución térmica acumulada de las pilas estudiadas se establece mediante el índice EXI2 (sumatorio cuadrático de la diferencia diaria entre la temperatura promedio de la pila y la temperatura ambiente durante la fase bio-oxidativa) nos sirve para obtener un valor absoluto que incluye la exotermia de la pila y nos permite comparar pilas y tratamientos y sistemas de compostaje en mismas condiciones (similar tamaño).

El Índice EXI2/días bio-oxidativa nos indica el incremento promedio diario en cada escenario, informando de la compostabilidad del material o materiales y del sistema operacional. Los valores obtenidos están relacionados con el origen y composición del material, el cual influirá en la actividad microbiana del compost, repercutiendo en la temperatura de la pila y su valor final EXI2/día.

- b) **Control de aireación:** el protocolo de agrocompostaje recomienda realizar como mínimo 4 volteos de la masa a compostar para un proceso de 4 meses de duración (3 meses de fase biooxidativa y un mes de maduración).

Los volteos se realizarán:

- ✓ Volteo 1. A tiempo 0 asociado al volteo usado en la mezcla inicial.
- ✓ Volteos 2,3 y 4: en los días 15, 30, 60 y 90 de proceso.

En el caso de registrarse temperaturas promedio en la pila superiores a 75-80°C, se puede proceder a realizar volteos de enfriamiento si estas condiciones se mantienen de forma sostenida más de dos semanas. Los volteos deben estar registrados.

- c) **Control de la humedad/riego.** El protocolo de agrocompostaje recomienda para conocer de forma cualitativa la humedad de una pila y su necesidad de riego realizar la prueba del puño. Con esta prueba podemos conocer y corregir la humedad de las pilas de forma casi inmediata:

- ✓ Realizar un agujero en la pila de compost para coger muestra de la zona central (despreciar capa superficial).
- ✓ Se coge la cantidad de compost que cabe en el puño y se cierra el puño con fuerza para presionar el compost.
- ✓ Si apenas salen unas gotas, se queda la palma de la mano mojada y se queda el compost con forma de pelota, nos encontramos con la humedad correcta.

A continuación, se muestran imágenes de algunas de las operaciones usuales realizadas en Agrocompostaje (Tabla 3.8)

Tabla 3.8. Operaciones usuales en compostaje

Tipo de operaciones	Imagen	Comentario
<p>Pretratamiento del material: triturado</p>		<p>Trituradora desfibadora de alto rendimiento</p>
<p>Montaje de pilas mediante sistema de sándwich</p>		<p>Incorporación del primer ingrediente en la base (estructurante).</p> <p>Incorporación del segundo ingrediente (el más abundante)</p> <p>Incorporación de tercer ingrediente y aditivos</p> <p>Repetición del proceso n veces</p>

<p>Comprobación de la humedad de la pila en proceso</p>		<p>Realizar un agujero en la pila de compost para coger muestra de la zona central (despreciar capa superficial). Tomar la cantidad de compost que cabe en el puño y se cierra con fuerza para presionar el compost</p>
<p>Riego mediante manguera</p>		<p>En general, se debe regar en los procesos de volteo periódicos para aprovechar que accedemos a toda la masa en compostaje.</p>
<p>Volteo mediante tractor con pala</p>		<p>El más usual, dependiendo de la pala del tractor será más o menos eficiente. Se recomienda voltear de forma perpendicular a la línea de la pila.</p>

<p>Volteo mediante volteadora autopropulsada</p>		<p>Optimiza el espacio pues no es necesario disponer de mucho espacio entre pilas.</p> <p>Maquinaria específica poco disponible de forma individual.</p>
---	--	--

3.1.3. Condiciones de finalización del proceso y muestreo de compost maduro (M3)

Si bien la duración del proceso de compostaje se fija en una duración específica (entre 30 y 60 días), su duración total puede variar en función de los ingredientes utilizados y su degradabilidad.

Si consideramos el final de la fase biooxidativa de una pila como el punto a partir del cual la masa no puede mantenerse de forma sostenida en el tiempo (más de 10 días como criterio estimado) la temperatura de 40°C, **podemos definir como criterios para el paso a la etapa de maduración si se verifica que:**

- ✓ ***la temperatura promedio de la pila es menor de 40 grados centígrados después del último volteo y después de pasar 90 días de proceso y al menos 4 volteos ó***
- ✓ ***Si después de 90 días de proceso y 4 volteos, la temperatura promedio de la pila se sitúa después de 7 días del último volteo entre 40 y 45°C, pasa a etapa de maduración;***
- ✓ Si después de 90 días de proceso y 4 volteos, la temperatura promedio de la pila después de 7 días del último volteo se sitúa entre 45 y 55°C, se debería prolongar otras dos semanas más la fase biooxidativa del proceso y proceder de nuevo a voltear y verificar criterios de final de fase.
- ✓ Si después de 90 días de proceso y 4 volteos, la temperatura promedio de la pila después de 7 días del último volteo es superior a 55°C, se debería prolongar otras 4 semanas más la fase biooxidativa del proceso y proceder de nuevo a voltear y verificar criterios de final de fase.

Cuando se determinó que cada uno de los procesos de compostaje estudiados cumplía uno de los criterios de finalización establecidos, se consideró que el material comienza la fase de maduración.

La fase de maduración se establece en un mínimo de 30 días. Al finalizar esta fase se realizó un muestreo del compost maduro (M3) conformando una muestra integrada de 6 submuestras.

3.2. Criterios de clasificación de los procesos de compostaje

Como hemos visto se considera como proceso típico de Agrocompostaje el que dura en torno a 120 días en total, desglosado en 90 días (aprox. 3 meses) de fase bio-oxidativa si verifica las condiciones anteriores, junto a 1 mes (aprox. 4 semanas) de maduración.

Claramente existen procesos de Agrocompostaje que son más largos, como aquellos que incluyen una mezcla con una relación C/N elevada (mayor de 30) o aquellos que incluyen materiales con contenidos de polifenoles elevados (ej. alperujos y sarmientos).

Las características térmicas de cada uno de los procesos estudiados se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Características térmicas de los procesos estudiados.

Referencia Compost	EXI2/días bio-ox.	Tª máxima	Días fase biooxidativa
GVA9	1.671	75	154
GVA13	857	64,3	95
GVA17	1.257	69,2	104
GVA45	1.551	81,4	203
GVA48	1.093	75	191
GVA55	783	72,2	188
GVA70	1.368	70,2	299
GVA71	1.355	63,5	286
GVA85	1.558	73,5	112
GVA88	1.244	71,6	130
GVA89	944	70	130
GVA90	ND	ND	154
GVA91	ND	ND	241
GVA92	1.362	72,2	87
GVA93	1.612	74	87
GVA94	1.072	73,7	87
GVA96	1.185	68,5	87
GVA97	1.826	72	67
GVA98	2.401	74	67
GVA99	903	65	123
GVA80	ND	ND	ND
GVA106	385	61	118
GVA116	1.395	71	86
GVA120	1.480	72,9	82
GVA133	936	71,1	117

Para facilitar el estudio de los procesos se agruparon según los siguientes criterios:

- Según la duración de la fase bio-oxidativa:
 - ✓ Procesos de compostaje cortos: fase bio-oxidativa menor de 90 días.
 - ✓ Procesos de compostaje medios: fase bio-oxidativa entre 90 y 120 días.
 - ✓ Procesos de compostaje largos: fase bio-oxidativa a mayor de 120 días.
- Según la exotermia registrada en el proceso:
 - ✓ Exotermia baja: EXI2/días bio-oxidativa menor de 1.000.
 - ✓ Exotermia media: EXI2/días bio-oxidativa entre 1.000 y 1.500.
 - ✓ Exotermia alta: EXI2/días bio-oxidativa superior a 1.500.

3.3. Métodos de análisis

3.3.1. Procesado de las muestras

Tanto las muestras de mezcla inicial como las de compost maduro se secaron en una estufa en de aire forzado a 60 °C. Una vez seca la muestra se procede al molido del material y se vuelve a secar a 105 °C, posteriormente se homogeneiza la muestra en un tamiz de 0.5mm de luz. Todas las determinaciones analíticas de plaguicidas se realizaron por triplicado haciendo uso de metodologías acreditadas en laboratorio con certificación QS (*Quality Scheme for Food*) para el análisis de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas. (KUDAM, Pilar de La Horadada, Alicante).

3.3.2. Materias activas y metabolitos analizados

Se realizó un análisis multiresiduo estandarizado similar al utilizado por el Comité de Agricultura Ecológica en el que se analizan 323 materias activas y metabolitos entre las que se incluyen 112 herbicidas, 94 insecticidas, 87 fungicidas, 17 acaricidas, 9 reguladores del crecimiento, 1 raticida y 3 catalogados como "otros". Las tablas 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 muestran las materias activas analizadas clasificadas según su tipología y orden alfabético.

Tabla 3.10. Sustancias analizadas de tipo herbicida.

Materia activa	Tipo
2,4-D (solo parental, sin esteres)	HERBICIDA
2-FENILFENOL	HERBICIDA
ACETOCOLORO	HERBICIDA
ACLONIFEN	HERBICIDA
ALACOLORO	HERBICIDA
AMIDOSULFURON (A) (R)	HERBICIDA
AZIMSULFURON	HERBICIDA
BEFLUBUTAMIDA	HERBICIDA
BENFLURALINA	HERBICIDA
BENSULFURON METIL	HERBICIDA
BENTAZONA (solo parental)	HERBICIDA
BIFENOX	HERBICIDA
BISPIRIBAC	HERBICIDA
BROMADIOLONA	HERBICIDA
BROMOXINIL (Bromoxinil y sus sales, expresados como Bromoxinil)	HERBICIDA
CARBETAMIDA	HERBICIDA
CARFENTRAZONA-ETILO (determinada como carfentrazona y expresada como carfentrazona-etilo)	HERBICIDA
CICLOXIDIM (solo parental)	HERBICIDA
CIHALOFOP-BUTILO	HERBICIDA
CLETODIM (solo Cletodim)	HERBICIDA
CLETODIM (solo Setoxidim)	HERBICIDA
CLETODIM (suma de setoxidim y cletodim, incluidos los productos de degradación, calculada como setoxidim)	HERBICIDA
CLODINAFOF-PROPARGIL	HERBICIDA
CLOMAZONA	HERBICIDA
CLORIDAZONA (solo parental)	HERBICIDA
CLORPROFAM	HERBICIDA
CLORSULFURON	HERBICIDA
CLORTAL DIMETIL	HERBICIDA
DESMEDIFAM	HERBICIDA
DICLORPROP (solo parental, sin esteres)	HERBICIDA
DIFLUFENICAN	HERBICIDA
DIMETENAMIDA (suma de isómeros, incluida la Dimetenamida-P)	HERBICIDA
DIURON	HERBICIDA
ETOFUMESATO (solo 2-keto-etofumesato)	HERBICIDA
ETOFUMESATO (solo parental)	HERBICIDA
ETOFUMESATO (suma del Etofumesato, el 2-keto-etofumesato, el 2-keto-etofumesato de anillo abierto y el correspondiente conjugado, expresada en Etofumesato)	HERBICIDA
FENMEDIFAN	HERBICIDA
FENOXAPROP-P	HERBICIDA
FENOXAPROP-P-ETIL	HERBICIDA
FLAZASULFURON	HERBICIDA

FLORASULAM	HERBICIDA
FLUACIFOP-P (expresado como Fluacifop)	HERBICIDA
FLUACIFOP-P-BUTIL (expresado como Fluacifop)	HERBICIDA
FLUFENACET (solo parental)	HERBICIDA
FLUMIOXAZINA	HERBICIDA
FLUOMETURON	HERBICIDA
FLUPIRSULFURON-METILO	HERBICIDA
FLUROCLORIDONA	HERBICIDA
FLURTAMONA	HERBICIDA
FORAMSULFURON	HERBICIDA
IMAZAMOX (solo parental)	HERBICIDA
IMAZAQUINA	HERBICIDA
IMAZOSULFURON	HERBICIDA
IOXINIL (solo parental)	HERBICIDA
ISOPROTURON	HERBICIDA
ISOXABEN	HERBICIDA
ISOXAFLUTOL (solo parental)	HERBICIDA
LENACILO	HERBICIDA
LINURON	HERBICIDA
MCPA (solo parental, sin esteres)	HERBICIDA
MECOPROP (solo parental)	HERBICIDA
MESOSULFURON METILO	HERBICIDA
METAMITRONA	HERBICIDA
METAZACLORO (solo parental)	HERBICIDA
METOBROMURON	HERBICIDA
METOLACLORO Y S-METOLACLORO (suma de isómeros)	HERBICIDA
METOSULAM	HERBICIDA
METRIBUCINA	HERBICIDA
METSULFURON METILO	HERBICIDA
MOLINATO	HERBICIDA
NAPROPAMIDA	HERBICIDA
NICOSULFURON	HERBICIDA
ORIZALINA	HERBICIDA
OXADIAZON	HERBICIDA
OXASULFURON	HERBICIDA
OXIFLUORFEN	HERBICIDA
PENDIMETALINA	HERBICIDA
PENOX SULAM	HERBICIDA
PETOXAMIDA	HERBICIDA
PICOLINAFENO	HERBICIDA
PICOXISTROBINA	HERBICIDA
PINOXADEN	HERBICIDA
PIRAFLUFENO (ácido libre)	HERBICIDA
PIRAFLUFENO-ETILO (solo Piraflufeno-Etilo)	HERBICIDA
PIRIDATO (solo parental)	HERBICIDA
PROFOXIDIM	HERBICIDA

PROMETRINA	HERBICIDA
PROPACLORO (solo parental)	HERBICIDA
PROPANIL	HERBICIDA
PROPAQUIZAFOP	HERBICIDA
PROPIZAMIDA	HERBICIDA
PROPOXICARBAZONA SODIO (solo parental)	HERBICIDA
PROSULFOCARB	HERBICIDA
PROSULFURON	HERBICIDA
QUINMERAC	HERBICIDA
QUINOCLAMINA	HERBICIDA
QUIZALOFOP (solo Quizalofop-P) (expresado como Quizalofop)	HERBICIDA
QUIZALOFOP (solo Quizalofop-P-Etil) (expresado como Quizalofop)	HERBICIDA
QUIZALOFOP(incluido Quizalofop-P) (suma de isómeros)	HERBICIDA
RIMSULFURON	HERBICIDA
SILTIOFAM	HERBICIDA
SULFOSULFURON	HERBICIDA
TEPRALOXIDIM (solo parental)	HERBICIDA
TERBUTILACINA	HERBICIDA
TERBUTILACINA-DESETIL	HERBICIDA
TIFENSULFURON-METILO	HERBICIDA
TRALCOXIDIM (suma de los isómeros)	HERBICIDA
TRIASULFURON	HERBICIDA
TRIFLURALINA	HERBICIDA
TRIFLUSULFURON METIL	HERBICIDA
TRITOSULFURON	HERBICIDA
YODOSULFURON METILO (solo parental)	HERBICIDA

Tabla 3.11. Listado de las sustancias analizadas de tipo insecticida.

Materia activa	Tipo
ABAMECTINA (suma de la avermectina B1a, la avermectina B1b y el isómero delta -8,9 de la avermectina B1a)	INSECTICIDA
ACETAMIPRID	INSECTICIDA
ACRINATRINA	INSECTICIDA
ALDRIN Y DIELDRIN (solo Aldrín)	INSECTICIDA
ALDRIN Y DIELDRIN (solo Dieldrín)	INSECTICIDA
ALDRIN Y DIELDRIN (suma de Aldrín y Dieldrín calculada en forma de Dieldrín)	INSECTICIDA
AZADIRACTINA	INSECTICIDA
BIFENAZATO (solo parental)	INSECTICIDA
BIFENAZATO-DIAZENO	INSECTICIDA
BIFENTRINA (suma de isómeros)	INSECTICIDA
BUPROFECINA	INSECTICIDA
CIFLUTRIN (suma de isómeros)	INSECTICIDA
CIPERMETRINA (suma de isómeros)	INSECTICIDA
CIROMAZINA	INSECTICIDA
CLORANTRANILIPROLE (DPX E-2Y45)	INSECTICIDA
CLORFENVINFOS	INSECTICIDA
CLORPIRIFOS	INSECTICIDA
CLORPIRIFOS-METILO	INSECTICIDA
CLOTIANIDINA (puede proceder de la degradación del Tiametoxam)	INSECTICIDA
DDT (o,p-DDE)	INSECTICIDA
DDT (p,p-DDE)	INSECTICIDA
DDT (suma de o,p-DDT y o,p-DDD)	INSECTICIDA
DDT (suma de p,p-DDT y p,p-DDD)	INSECTICIDA
DDT (suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD) expresados en DDT)	INSECTICIDA
DELTAMETRIN (cis-deltametrin)	INSECTICIDA
DIFLUBENZURON	INSECTICIDA
DIMETOATO	INSECTICIDA
EMAMECTINA (Benzoato de emamectina B1a, expresado como emamectina)	INSECTICIDA
ENDOSULFAN (alfa-Endosulfán)	INSECTICIDA
ENDOSULFAN (beta-Endosulfán)	INSECTICIDA
ENDOSULFAN (sulfato de Endosulfán)	INSECTICIDA
ENDOSULFAN (suma de isómeros alfa y beta y sulfato de endosulfán, expresado como Endosulfán)	INSECTICIDA
ENDRIN	INSECTICIDA
ESPINOSAD (suma de Espinosina A y Espinosina D)	INSECTICIDA
ESPIROMESIFENO	INSECTICIDA
ETOFENPROX	INSECTICIDA
ETOPROFOS	INSECTICIDA
FENAMIFOS (solo Fenamifos Sulfona) (límites como suma con Fenamifos y Fenamifos Sulfoxido)	INSECTICIDA
FENAMIFOS (solo Fenamifos Sulfoxido) (límites como suma con Fenamifos y Fenamifos Sulfona)	INSECTICIDA

FENAMIFOS (solo Fenamifos) (límites como suma con Fenamifos Sulfona y Fenamifos Sulfoxido)	INSECTICIDA
FENAMIFOS (suma de Fenamifos, su Sulfóxido y Sulfona, expresada como Fenamifos)	INSECTICIDA
FENOXICARB	INSECTICIDA
FENVALERATO (cualquier proporción de isómeros constituyentes RR,SS,RS y SR, incluido el Esfenvalerato)	INSECTICIDA
FIPRONIL (solo parental)	INSECTICIDA
FIPRONIL(suma de Fipronil y el metabolito sulfona [MB46136], expresado como Fipronil)	INSECTICIDA
FIPRONIL-DESULFINIL	INSECTICIDA
FLONICAMID (solo parental)	INSECTICIDA
FLONICAMID (TNFA expresado como Flonicamid)	INSECTICIDA
FLONICAMID (TNFG expresado como Flonicamid)	INSECTICIDA
FLONICAMID(suma de Flonicamid, TNFG y TNFA, expresada como Flonicamid)	INSECTICIDA
FLUBENDIAMIDA	INSECTICIDA
FORMETANATO (suma de Formetanato y sus sales expresada como Formetanato)	INSECTICIDA
FOSMET (solo parental)	INSECTICIDA
FOSMET (suma de fosmet y fosmet oxon, expresados como fosmet)	INSECTICIDA
FOSMET OXON	INSECTICIDA
FOSTIAZATO	INSECTICIDA
IMIDACLOPRID	INSECTICIDA
INDOXACARBO (suma de Indoxacarbo y su enantiómero R)	INSECTICIDA
ISOFENFOS-ETILO (solo parental)	INSECTICIDA
ISOFENFOS-METILO	INSECTICIDA
LAMBDA-CIHALOTRINA	INSECTICIDA
LINDANO (isómero gamma de HEXACLOROCICLOHEXANO (HCH))	INSECTICIDA
LUFENURON	INSECTICIDA
MALATION (solo Malaoxon) (límites como suma con Malation)	INSECTICIDA
MALATION (solo Malation) (límites como suma con Malaoxon)	INSECTICIDA
MALATION (suma de Malatión y Malaoxón expresada en Malatión)	INSECTICIDA
METAFLUMIZONA (suma de isómeros E y Z)	INSECTICIDA
METIDATION	INSECTICIDA
METIOCARB (límites como suma de su Sulfona y su Sulfóxido)	INSECTICIDA
METIOCARB SULFONA (límites como suma de Metiocarb y su Sulfóxido)	INSECTICIDA
METIOCARB SULFOXIDO (límites como suma de Metiocarb y su Sulfona)	INSECTICIDA
METIOCARB(suma de Metiocarb y su Sulfóxido y su Sulfona, expresada como Metiocarb)	INSECTICIDA
METOMILO	INSECTICIDA
METOXIFENOZIDA	INSECTICIDA
MILBEMECTINA (suma de Milbemicina A4 y Milbemicina A3, expresada como Milbemectina)	INSECTICIDA
OXAMIL	INSECTICIDA
PIMETROZINA	INSECTICIDA
PIRETRINAS	INSECTICIDA
PIRIDABEN	INSECTICIDA

PIRIDALIL	INSECTICIDA
PIRIMICARB	INSECTICIDA
PIRIMICARB-DESMETIL	INSECTICIDA
PIRIMIFOS-ETIL	INSECTICIDA
PIRIMIFOS-METIL	INSECTICIDA
PIRIPROXIFEN	INSECTICIDA
TAU FLUVALINATO	INSECTICIDA
TEBUFENOCIDA	INSECTICIDA
TEFLUBENZURON	INSECTICIDA
TEFLUTRINA	INSECTICIDA
TETRAMETRINA	INSECTICIDA
TIACLOPRID	INSECTICIDA
TIAMETOXAM	INSECTICIDA
TIODICARB	INSECTICIDA
TRIFLUMURON	INSECTICIDA

Tabla 3.12. Listado de las sustancias analizadas de tipo fungicida

Materia activa	Tipo
AZOXISTROBINA	FUNGICIDA
BENALAXIL (solo parental)	FUNGICIDA
BENTIAVALICARB (bentiavalicarb-isopropil(KIF-230 R-L) y su enantiómero (KIF-230 S-D) y sus diastereómeros(KIF-230 R-L y KIF-230 S-D), expresados como bentiavalicarb-isopropil]	FUNGICIDA
BOSCALIDA	FUNGICIDA
BROMUCONAZOL (suma de diastereoisómeros)	FUNGICIDA
BUPIRIMATO	FUNGICIDA
CAPTAN (Suma de captan y THPI, expresada como captan)	FUNGICIDA
CARBENDAZINA Y BENOMILO (1) (suma de benomilo y carbendazina, expresada como carbendazina)	FUNGICIDA
CARBOXINA	FUNGICIDA
CIANTRANILIPROL	FUNGICIDA
CIAZOFAMIDA	FUNGICIDA
CIMOXANILO	FUNGICIDA
CIPROCONAZOL	FUNGICIDA
CIPRODINILO	FUNGICIDA
CLORTALONIL	FUNGICIDA
CRESOXIM-METILO	FUNGICIDA
DICLORAN	FUNGICIDA
DIETOFENCARB	FUNGICIDA
DIFENILAMINA	FUNGICIDA
DIFENOCONAZOL	FUNGICIDA
DIMETOMORF (suma de isómeros)	FUNGICIDA
DIMOXISTROBIN	FUNGICIDA

DODEMORF	FUNGICIDA
DODINA	FUNGICIDA
EPOXICONAZOL	FUNGICIDA
ESPIROXAMINA (suma de isómeros)	FUNGICIDA
ETOXIQUIN	FUNGICIDA
ETRIDIAZOL	FUNGICIDA
FAMOXADONA	FUNGICIDA
FENAMIDONA	FUNGICIDA
FENBUCONAZOL	FUNGICIDA
FENHEXAMIDA	FUNGICIDA
FENPROPIDINA (solo parental)	FUNGICIDA
FENPROPIMORFO (suma de isómeros)	FUNGICIDA
FLUACINAM	FUNGICIDA
FLUDIOXONIL	FUNGICIDA
FLUOPICOLIDE	FUNGICIDA
FLUOXASTROBINA (suma de la fluoxastrobina y su isómero Z)	FUNGICIDA
FLUQUINCONAZOL	FUNGICIDA
FLUTOLANIL	FUNGICIDA
FLUTRIAFOL	FUNGICIDA
FTALIMIDA Y FOLPET (suma de Ftalimida y Folpet, expresada como Folpet) (Posible producto de degradación de Folpet, Fosmet u otras fuentes)	FUNGICIDA
FUBERIDAZOL	FUNGICIDA
HIMEXAZOL	FUNGICIDA
IMAZALIL	FUNGICIDA
IMIBENCONAZOL	FUNGICIDA
IPRODIONA	FUNGICIDA
IPROVALICARB	FUNGICIDA
MANDIPROPAMID	FUNGICIDA
MEPANIPIRIMA	FUNGICIDA
METALAXILO Y METALAXILO-M (suma de isómeros)	FUNGICIDA
METCONAZOL (suma de isómeros)	FUNGICIDA
METRAFENONA	FUNGICIDA
MICLOBUTANIL	FUNGICIDA
PENCICURON	FUNGICIDA
PENCONAZOL	FUNGICIDA
PIRACLOSTROBINA	FUNGICIDA
PIRIMETANIL	FUNGICIDA
PROCIMIDONA	FUNGICIDA
PROCLORAZ (Metabolito BTS40348)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (Metabolito BTS44595)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (Metabolito BTS44596)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (Metabolito BTS9608)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (solo 2,4,6 Triclorofenol)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (solo parental)	FUNGICIDA
PROCLORAZ (suma de procloraz y de sus metabolitos que contengan la fracción 2,4,6-triclorofenólica, expresados en procloraz)	FUNGICIDA

PROPAMOCARB (solo parental)	FUNGICIDA
PROPICONAZOL (suma de isómeros)	FUNGICIDA
PROQUINAZID	FUNGICIDA
QUINOXIFENO	FUNGICIDA
TEBUCONAZOL	FUNGICIDA
TETRACONAZOL	FUNGICIDA
TIABENDAZOL	FUNGICIDA
TIOFANATO-METILO	FUNGICIDA
TOLCLOFOS METIL	FUNGICIDA
TRIADIMEFON	FUNGICIDA
TRIADIMENOL (suma de isómeros)	FUNGICIDA
TRIAZOXIDE	FUNGICIDA
TRICICLAZOL	FUNGICIDA
TRICLOPIR	FUNGICIDA
TRIFLOXISTROBINA	FUNGICIDA
TRIFLUMIZOL (metabolito FM-6-1)	FUNGICIDA
TRIFLUMIZOL (solo parental)	FUNGICIDA
TRIFLUMIZOL (suma de triflumizol y su metabolito FM-6-1, expresado como triflumizol)	FUNGICIDA
TRITICONAZOL	FUNGICIDA
VINCLOZOLINA (solo parental)	FUNGICIDA
ZOXAMIDA	FUNGICIDA

Tabla 3.13. Listado de las sustancias analizadas de tipo acaricida, reguladores del crecimiento, raticidas y otros.

Materia activa	Tipo
CIFLUFENAMIDA (suma de la ciflufenamida (isómero Z) y su isómero E)	ACARICIDA
CLOFENTEZINA	ACARICIDA
ESPIRODICLOFENO	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT (solo parental)	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT(Espirotetramat y sus 4 metabolitos BYI08330-enol, BYI08330-ketohidroxi, BYI08330-monohidroxi y BYI08330 enol-glucoside, expresada como espirotetramat)	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT-ENOL	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT-ENOL GLUCOSIDO	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT-KETOHIDROXI	ACARICIDA
ESPIROTETRAMAT-MONOHIDROXI	ACARICIDA
ETOXAZOL	ACARICIDA
FENAZAQUINA	ACARICIDA
FENPIROXIMATO	ACARICIDA
HEXITIAZOX	ACARICIDA
OXIDO DE FENBUTAESTAN	ACARICIDA
PROPARGITA	ACARICIDA

TEBUFENPIRAD	ACARICIDA
TETRADIFON	ACARICIDA
1-NAFTILACETAMIDA Y ACIDO 1-NAFTILACETICO (solo 1-naftilacetamida) (ANA-amida)	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
1-NAFTILACETAMIDA Y ACIDO 1-NAFTILACETICO (solo ácido 1-naftilacético) (ANA) (+sales)	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
1-NAFTILACETAMIDA Y ACIDO 1-NAFTILACETICO (suma de 1-naftilacetamida y ácido 1-naftilacético y sus sales, expresados en ácido 1-naftilacético)	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
FENOTIOL (MCPA-TIOETIL)	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
FLUMETRALINA	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
FORCLORFENURON	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
PACLOBUTRAZOL	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
TRINEXAPAC	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
TRINEXAPAC-ETIL (solo parental) (límites de Trinexapac)	REGULADOR DEL CRECIMIENTO
DIFENACUM	RATICIDA
ACIBENZOLAR (ácido libre)	OTROS
ACIBENZOLAR (suma de acibenzolar-S-metil y de ácido de acibenzolar libre y conjugado, en forma de acibenzolar-S-metil)	OTROS
ACIBENZOLAR-S-METIL (solo parental)	OTROS

3.3.3. Determinación de plaguicidas

Los residuos de plaguicidas en las muestras se analizaron mediante métodos cromatográficos, utilizando cromatografía de gases (CG) y de líquidos (CL) ambas con detección por espectrometría de masas.

Aunque en los últimos años la técnica de CL ha ido ganando terreno a la técnica separativa CG, en el ámbito de los análisis de residuos de plaguicidas (ARP) es necesario la aplicación de ambas debido a la amplia variedad de estructuras químicas y propiedades físico-químicas que presentan estos compuestos. El método de análisis por GC está limitado porque no es posible incluir plaguicidas de baja estabilidad térmica, alta polaridad y bajo peso molecular.

En este sentido, las tendencias actuales en los laboratorios más modernos de ARP van hacia la aplicación de un único tratamiento de muestra, lo más sencillo posible, y posterior análisis del extracto, tanto por GC-MS como LC-MS.

El sistema detector de masas triple cuadrupolo (QqQ) utilizado aporta una gran sensibilidad y selectividad, y elimina gran cantidad de las interferencias de la matriz respecto a los sistemas de simple cuadrupolo. Es vital la optimización de forma individualizada de cada uno de los pesticidas de modo que se consigue una máxima

sensibilidad empleando el modo de control de la reacción seleccionada. Este método asociado a la CG y GL con triple cuadrupolo (QqQ) son una herramienta muy potente para cuantificar y confirmar un amplio espectro de plaguicidas con propiedades muy diversas de manera precisa y fiable.

Cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas

La cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas.

Esta combinación de técnicas permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas con un alto grado de efectividad. Se aplica para la separación y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, como Hidrocarburos Poliaromáticos (PAHs), Plaguicidas clorados, VOCs, caracterización de materiales orgánicos, en mezclas complejas tanto sólidas como líquidas.

Los plaguicidas contenidos en la muestra se extrajeron con acetonitrilo y se identificaron y cuantificaron mediante inyección en un cromatógrafo de GC-QqQ (de triple cuadrupolo). Se realizó una comparación de sus tiempos de retención, con respecto a un patrón de dichos plaguicidas inyectado con anterioridad. Los datos obtenidos se contrastaron con librerías de espectros correspondientes a dichos compuestos.

Finalmente, la concentración del plaguicida se determinó por interpolación de su área en la curva de calibrado de concentraciones conocidas de dicho plaguicida, tal como se indica en la norma *UNE-EN 15662:2009*.

Las características de los equipos de medida utilizados son:

1. Cromatógrafos de Gases, con detectores de Espectrometría de Masas (GC/QqQ-SCION) marca Bruker.

Columna. *Composición y características:*

- ✓ Fase aglomerada; poli (5% difenil-95% dimetilsiloxano).
- ✓ Longitud: 30 m.
- ✓ Diámetro: 0,25 mm.
- ✓ Espesor de la columna: 0,25 μm .
- ✓ Polaridad: 8.

Inyector: Frontal o Medio: PTV.

2. Cromatógrafos de Gases, con detectores de Espectrometría de Masas (GC/QqQ-7000) marca Agilent con Software MassHunter.

Columna cromatográfica capilar. *Composición y características:*

- ✓ 2x AGILENT HP-5
- ✓ Longitud: 15m
- ✓ Diámetro: 250 μ m d.i.
- ✓ Espesor de la columna: 0.25 μ m

Inyector: Multimodo (MMI)

Cromatografía de líquidos con detección por espectrometría de masas

Se aplica para la separación y cuantificación de compuestos orgánicos de baja estabilidad térmica, bajo peso molecular y alta polaridad, así como compuestos iónicos.

Los plaguicidas contenidos en la muestra se extrajeron en acetonitrilo. El extracto se diluyó a dos con el extractante, se filtró en un vial y se inyectó en el cromatógrafo de LC-QqQ.

Los plaguicidas contenidos en la muestra fueron identificados por comparación de sus tiempos de retención y sus espectros de masas (MRM), con respecto a un estándar de esos plaguicidas, inyectado con anterioridad.

La concentración del plaguicida se determina por interpolación de su área en una curva de calibrado de concentraciones conocidas de dicho plaguicida tal como se indica en la norma UNE-EN 15662:2009.

Las características del equipo de medida utilizado son:

1. Cromatógrafo de líquidos-masas, con detector triple cuadrupolo (QqQ) marca Bruker.
2. Columna:

Composición y características:

- ✓ Fase: C18.
- ✓ Longitud: 100 milímetros.
- ✓ Diámetro: 2 milímetros.
- ✓ Tamaño de partícula: < 3 μ m.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado 323 materias activas y metabolitos potencialmente detectables en 25 mezclas iniciales y 25 compost maduros, de las cuales 112 corresponden a sustancias con efecto herbicida, 94 insecticidas, 87 fungicidas, 17 acaricidas, 9 reguladores del crecimiento, 1 raticida, y 3 sustancias catalogadas como “otros”.

En las mezclas iniciales se han detectado 42 materias activas, lo que supone la ausencia de 281 sustancias potencialmente detectables. Entre las materias activas encontradas en mezcla inicial se detectaron 28 fungicidas, 11 insecticidas y 3 herbicidas. Estos valores representan el 32,2% de los fungicidas analizados, el 11,7% de los insecticidas y el 2,7% de los herbicidas potencialmente detectables. Entre las 25 mezclas iniciales 21 de ellas contenían una o más de estas materias activas.

En las mezclas de compost maduro se detectaron 33 materias activas, lo que supone la ausencia de 290 sustancias potencialmente detectables. Entre las materias activas encontradas en compost maduro se detectaron 24 fungicidas, 9 insecticidas y no se detectó ningún herbicida. Estos valores representan la detección del 27,6% de los fungicidas, el 9,6% de los insecticidas y el 0% de los herbicidas potencialmente detectables. Entre las 25 mezclas de compost maduro, 21 de ellas contenían una o más de estas materias activas.

Kupper et al., (2008) observaron la disipación durante el compostaje en plantas de gran escala de los pesticidas más usados encontrando que más de dos tercios de todos los insecticidas y herbicidas encontrados en los ingredientes iniciales obtuvieron tasas de degradación superiores al 50%, mientras que los fungicidas, principalmente triazoles permanecieron sin cambios.

A continuación, se analiza de forma detallada la presencia, ausencia y el comportamiento de herbicidas e insecticidas en las mezclas iniciales (M1) y los compost maduros (M3).

4.1. HERBICIDAS

4.1.1. Análisis de la presencia de herbicidas en las mezclas iniciales para compostar

En las muestras de mezcla inicial tan solo se encontraron una o más materias activas de tipo herbicida en 4 de los 25 procesos analizados (16%), lo que supone que un 84% de las mezclas iniciales estudiadas se encuentra libre de sustancias herbicidas. De las 112 materias activas con efecto herbicida analizadas (apartado 3.3.3. de material y métodos) y tan solo se detectaron 3 materias activas en las mezclas iniciales. Estos resultados permitirían afirmar bien la ausencia o bien la presencia por debajo del límite de detección de 109 materias activas de tipo herbicida en las materias iniciales para compostaje orientado a agricultura ecológica.

La ausencia del 97,3% de las materias activas analizadas tipo herbicidas y su baja incidencia muestra **un escenario inicial con baja presencia de herbicidas en las materias primas utilizadas para el compostaje y los entornos de producción ecológica estudiados.**

La suma de las todas las concentraciones de todos los herbicidas detectados en las 4 mezclas iniciales que resultaron positivas arroja una **cantidad acumulada total de 738 µg de herbicidas**. La figura 4.1 muestra la distribución en porcentaje de las materias activas encontradas agrupadas por familia o grupo químico. Se observa que los herbicidas del grupo de los ácidos fenoxi-carboxídicos son los más abundantes ya que representan el 93,1% de la cantidad acumulada total, el 3,7% pertenecen al tipo difenil éteres y el 3,3% al tipo ureas.

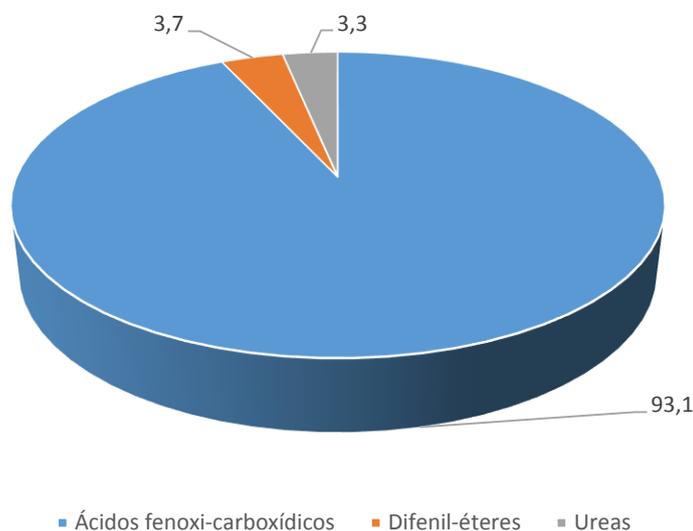


Figura 4.1. Distribución (%) de los diferentes grupos químicos herbicidas encontrados en M1.

En la tabla 4.1 se listan de forma no exhaustiva las materias activas herbicidas analizadas agrupadas en familias o grupos químicos indicando si han sido o no detectadas en este estudio.

Tabla 4.1. Relación no exhaustiva de los principales grupos químicos y materias activas analizadas (familias con mayor número de representantes).

Familia	Materia activas analizadas	Detectada
ACETAMIDAS	Acetocloro	NO
	Alacloro	NO
	Dimetenamida (suma de isómeros, incluida la dimetenamida-p)	NO
	Flufenacet (solo parental)	NO
	Napropamida	NO
	Petoxamida	NO
ÁCIDOS FENOXI-CARBOXÍLICOS	2,4-d (solo parental, sin ésteres)	NO
	Diclorprop (solo parental, sin ésteres)	NO
	MCPA (solo parental, sin ésteres)	SI
	Mecoprop (solo parental)	NO
ARYLOXIFENOXI-PROPIONATOS	Cihalofop-butilo	NO
	Clodinafop-propargil	NO
	Fenoxaprop-p	NO
	Fenoxaprop-p-etil	NO
	Fluacifop-p (expresado como fluacifop)	NO
	Fluacifop-p-butil (expresado como fluacifop)	NO
	Propaquizafop	NO
	Quizalofop (solo quizalofop-p) (expresado como quizalofop)	NO
	Quizalofop (solo quizalofop-p-etil) (expresado como quizalofop)	NO
CARBAMATOS	Carbetamida	NO
	Clorprofam	NO
DIFENILÉTERES	Aclonifen	NO
	Bifenox	NO
	Oxifluorfen	SI
DINITROANILINAS	Benfluralina	NO
	Orizalina	NO
	Pendimetalina	NO
	Trifluralina	NO
UREAS	Diuron	NO
	Fluometuron	NO
	Isoproturon	NO
	Linuron	SI
	Metobromuron	NO
SULFENILUREAS	Amidosulfuron (a) (r)	NO
	Azimsulfuron	NO
	Bensulfuron metil	NO
	Clorsulfuron	NO
	Flazasulfuron	NO
	Flupirsulfuron-metilo	NO
	Foramsulfuron	NO
	Imazosulfuron	NO
	Mesosulfuron metilo	NO
	Metsulfuron metilo	NO
	Nicosulfuron	NO
	Oxasulfuron	NO
	Prosulfuron	NO
	Rimsulfuron	NO
Sulfosulfuron	NO	

Tepraloxidim (solo parental)	NO
Tifensulfuron-metilo	NO
Triasulfuron	NO
Triflusulfuron metil	NO
Tritosulfuron	NO
Yodosulfuron metilo (solo parental)	NO

En la tabla 4.2 se muestran las materias encontradas en las mezclas iniciales (M1) y su cantidad acumulada inicial, así como el número de veces que ha sido detectada cada una de ellas, ordenadas por frecuencia de aparición.

Se observa que de las 4 materias activas pertenecientes al grupo de los ácidos fenoxi-carboxídicos analizados solo se ha detectado **MCPA** siendo además la sustancia activa detectada el mayor número de veces (n=3). Del grupo químico de los herbicidas tipo difenil-éteres se analizaron 3 materias activas diferentes y solo se ha encontrado el oxifluorfen y éste ha sido detectado en 1 sola ocasión. Entre los de tipo urea se analizaron 5 materias activas de las que solo se ha encontrado el linuron y en una sola ocasión.

En conclusión, **las sustancias activas tipo herbicidas que presentan mayor concentración acumulada en las muestras iniciales de compost** son en primer lugar el **MCPA** (687 µg/kg) y en segundo lugar el **oxifluorfen** (27 µg/kg), siendo además el **MCPA** la sustancia activa con mayor número de detecciones (n=3).

De forma orientativa estos principios activos se encuentran presentes en los formulados comerciales Goal Suprem y Galigan para el oxifluorfen y Cornar-40 para el MCPA, entre otros. El linuron, a pesar de no tener registro en España desde el 31 de julio de 2017, fue ampliamente utilizado en el cultivo de patata, zanahoria, girasol o tabaco y su detección se asociaría a las materias primas utilizadas en las mezclas de compost inicial.

Tabla 4.2. Presencia y concentración acumulada de las materias activas encontradas en muestra inicial.

Familia	Materia activa	Detección en muestra inicial	Cantidad inicial acumulada (µg/kg)	Presencia mezcla inicial (n)
Ácidos Fenoxi-carboxílicos	MCPA	SI	687	3
Difenil-éteres	Oxifluorfen	SI	27	1
Ureas	Linuron	SI	24	1

n= nº de compost en los que se ha detectado la presencia de esa sustancia activa.

4.1.2. Análisis de la presencia de herbicidas en las muestras de compost maduro.

Se ha realizado el análisis de muestras de compost maduro que son las que potencialmente se aplicarían en campo.

En las muestras de compost maduro no se encontraron materias activas de tipo herbicida en ninguno de los 25 procesos analizados, lo que supone que **el 100% de los compost finales analizados se encontraba libre de plaguicidas con efecto herbicida.**

Este resultado es significativo ya que adicionalmente a la presencia baja en las mezclas iniciales, debido al proceso de compostaje se han biodegradado/eliminado dando productos y enmiendas libres de sustancias herbicidas y apoyan los encontrados por Büyüksönmez (2000) en el que la mayoría de los herbicidas se detectaron raramente y, en caso de estar presentes, se descomponen durante el compostaje.

De forma usual se considera que el proceso de compostaje favorece la desaparición de materias activas vinculadas a plaguicidas y otros xenobióticos (Amir et al., 2005, Pakou et al., 2009). Sin embargo, en la mayoría de trabajos no se estudia el contenido en estos compuestos a lo largo del proceso. En este trabajo de investigación hemos contribuido a detectar los compuestos xenobióticos presentes en insumos aptos para compostaje orientado a la agricultura ecológica pero también su persistencia a través de un proceso de compostaje a escala operativa de finca en condiciones de trabajo reales que han producido el compost final que potencialmente está usando el sector.

Estos resultados cuantifican y reflejan la composición real en herbicidas en los compost que se están utilizando en agricultura ecológica en la Comunitat Valenciana.

Como conclusión podemos estar muy satisfechos puesto que los insumos/ingredientes utilizados en el compostaje no presentan prácticamente herbicidas (solo se detectaron en un 16% de las mezclas iniciales) y además **el proceso de compostaje siguiendo el protocolo del proyecto agrocompostaje** (seguimiento térmico del proceso y control exhaustivo de duración, volteos y riegos) **contribuyó la desaparición de los herbicidas que se detectaron.**

4.1.3. Análisis de la evolución de las materias activas con efecto herbicida durante el proceso de compostaje

DE los 112 compuestos herbicidas detectables solo se encontraron 3 materias activas (**MCPA, linuron, oxifluorfen**) en las mezclas iniciales y ninguna materia activa en las muestras de compost maduro (M3).

A continuación, se estudia la dinámica de estas tres materias activas presentes en la mezcla inicial: durante los procesos de compostaje analizados las materias activas mostraron un marcado comportamiento de reducción encontrándose el siguiente escenario en todos los casos:

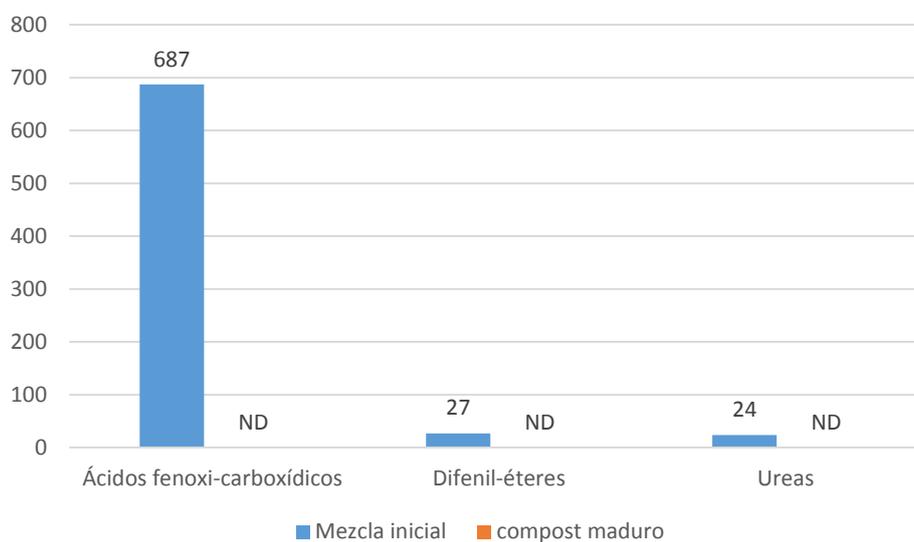
A. **Concentración M1> LD:** La materia activa está presente inicialmente y es detectable.

1. **M3<LD:** la concentración final disminuyó por debajo del límite de detección. Esta situación indicaría que las reacciones de biodegradación han sido superiores a la concentración sufrida en la pila y sugiere que la sustancia ha sido completamente biodegradada/eliminada durante el proceso.

A nivel de cantidad acumulada de cada familia o grupo químico, en la figura 4.2 se muestra la concentración acumulada inicial y final. Se puede observar como la concentración acumulada inicial de todos los grupos químicos se reduce completamente tras el compostaje (escenario A1).

En todo caso si consideramos que se han incluido en el estudio aproximadamente 596 toneladas de mezcla inicial a compostar en un contexto de agricultura ecológica a través de 25 procesos de compostaje, se podría afirmar que estas toneladas de mezcla inicial contienen 687 µg de ácidos fenoxi-carboxílicos, 27 µg de difenil-éteres y 24 µg de ureas.

Se puede afirmar que las mezclas iniciales prácticamente no contienen herbicidas puesto que supondrían niveles de concentración de 0,001 µg/Kg de mezcla inicial de ácidos fenoxi-carboxílicos, $4,53 \times 10^{-5}$ µg/Kg de difenil-éteres y $4,03 \times 10^{-5}$ µg/Kg de ureas, valores que se sitúan por debajo del límite de detección de la técnica utilizada.



ND: No detectada

Figura 4.2. Cantidad acumulada inicial y final en cada grupo químico (µg de herbicidas acumulados en 25 mezclas iniciales, aproximadamente 593 toneladas de material fresco)

La figura 4.3 muestra la variación en la concentración acumulada de cada una de las familias o grupos químicos detectados: valores positivos en el eje de abscisas corresponden a familias en las que la variación en la concentración acumulada es positiva y por tanto en ellas predominarían los efectos de biodegradación.

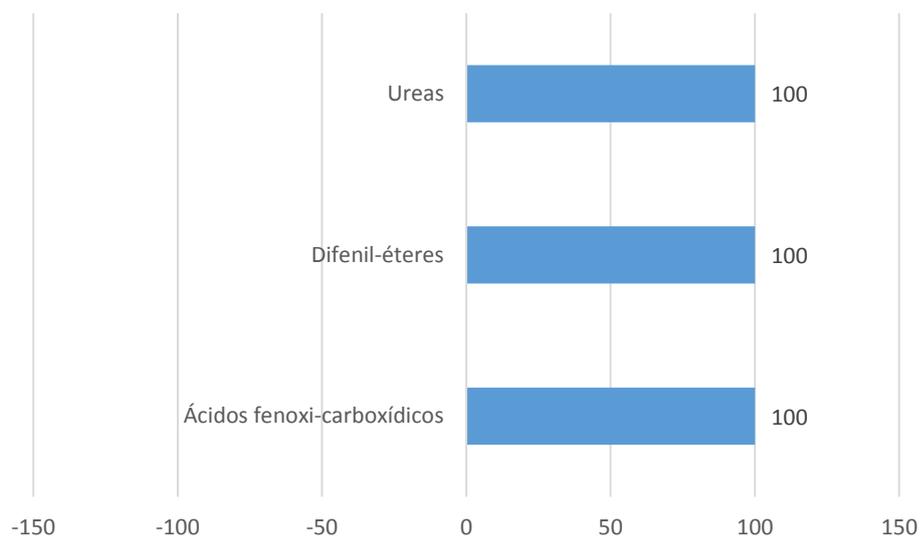


Figura 4.3. Variación en porcentaje de la cantidad acumulada en mezcla final y compost maduro.

A continuación, se detalla el comportamiento encontrado de cada una de las materias activas detectadas. La tabla 4.3 muestra la variabilidad en el comportamiento de cada materia activa durante el proceso de compostaje indicándose para cada escenario la desaparición o concentración promedio y la desviación estándar correspondiente.

Tabla 4.3. Comportamiento durante el proceso de compostaje.

Familia	Materia activa	Evolución	Escenarios	Desaparición/ Concentración promedio (%)	Desviación estándar
Ácidos Fenoxi-carboxídicos	<i>MCPA</i>	Desaparición	A1	100	0
Difenil-éteres	<i>Oxifluorfen</i>	Desaparición	A1	100	0
Ureas	<i>Linuron</i>	Desaparición	A1	100	0

A1: Concentración de materia activa en M1> LD y en M3<LD

Grupo ácidos fenoxi-carboxídicos

Los herbicidas de tipo ácidos fenoxi-carboxídicos (**MCPA**) aparecen en las muestras iniciales de 3 de los procesos de compostaje analizados. Estos 3 procesos de compostaje alcanzaron temperaturas máximas superiores a 70 °C y en ellos la duración

de la fase biooxidativa se situó entre los 112-187 días, considerándose procesos medios y largos en los que la relación EXI2/días biooxidativa se encontraba entre 783 y 1671.

En ninguna de las muestras de compost final analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que sugiere que la materia activa fue biodegradada durante el proceso de compostaje. La vigorosa actividad biológica durante el compostaje se puede utilizar para acelerar o mejorar la descomposición de plaguicidas en el suelo o para tratar deliberadamente materiales contaminados con plaguicidas (Büyüksönmez, et al., 2000).

La ficha de seguridad de **MCPA** clasifica esta materia activa como fácilmente biodegradable y sin facilidad de bioacumulación. Los resultados obtenidos en este estudio avalan estas características y a pesar de ser la sustancia con mayor presencia en las muestras analizadas, se podría recomendar su uso frente a otras sustancias herbicidas más recalcitrantes debido a la biodegradabilidad encontrada. Se recomendaría así mismo someter a los restos vegetales tratados a un proceso de compostaje con una duración media/larga.

Grupo difenil-éteres

Los herbicidas del grupo químico difenil-éteres (**oxifluorfen**) aparecen en una de las 25 muestras de compost inicial analizadas. Corresponde a un proceso de compostaje medio de 112 días de duración de proceso biooxidativo y temperatura máxima superior a los 70 °C con y con una elevada exotermia (EXI2/días bio-oxidativa superior a 1500).

En ninguna de las muestras de compost final analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que sugiere que la materia activa ha sido biodegradada durante el proceso de compostaje.

Tomlin et al., (2006) clasifica el oxifluorfen como un herbicida de baja solubilidad y de baja dosis de aplicación, lo que supone a priori un menor potencial contaminante. La ficha de seguridad clasifica el oxifluorfen como moderadamente persistente con una vida media representativa de 30 a 40 días, además El resultado obtenido en este estudio avalaría esta característica y permitiría recomendar el uso de este herbicida frente a otros más recalcitrantes. Se recomendaría así mismo someter a los restos de cultivo a un proceso de compostaje medio/largo con elevada exotermia.

Grupo ureas

El linuron es un herbicida del grupo químico de las ureas y se encontró en 1 de las 25 muestras de compost inicial analizadas. El proceso de compostaje fue un proceso de corta duración (87 días de fase biooxidativa), temperatura máxima superior a 70 °C y una exotermia media (EXI2/días bio-oxidativa de 1480) de acuerdo a los criterios de duración y exotermia establecidos en el apartado 3.2. de material y métodos.

En ninguna de las muestras de compost final analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que sugiere que la materia activa ha sido biodegradada durante el proceso de compostaje.

La ficha de seguridad indica que el linuron presenta una persistencia baja con una vida media en suelo en condiciones aerobias de 27 días. Los resultados obtenidos coinciden con estas características y en los países en los que aún puede encontrarse disponible en el mercado este herbicida (p. ej. México) se recomendaría que tras su utilización se realizara un proceso de compostaje que garantice su desaparición.

Conclusiones parciales:

Después de analizar las mezclas iniciales, los compost maduros y el rol del compostaje podemos concluir que tras estudiar la presencia de 112 herbicidas en 25 compost maduros y 25 mezclas iniciales:

- ✓ El porcentaje de materias activas encontradas en las mezclas iniciales frente a las potencialmente detectables ha sido bajo **(2,7%)** encontrándose en mayor cantidad y frecuencia el **MCPA**.
- ✓ No se han encontrado materias activas herbicidas en los compost maduros.
- ✓ Se ha constatado el rol del compostaje en la **eliminación** de **MCPA, oxifluorfen y linuron**.

4.2. INSECTICIDAS

4.2.1. Análisis de la presencia de insecticidas en las mezclas iniciales para compostaje

En las mezclas iniciales (M1) tan solo se encontró una o más materias activas de tipo insecticidas en 15 de los 25 procesos analizados, lo que supone que un 40% de las mezclas estudiadas se encuentra libre de sustancias insecticidas. De las 94 materias activas con efecto insecticida analizadas tan solo se encontraron 11 materias activas en las mezclas iniciales. Estos resultados permitirían afirmar bien la ausencia o bien la presencia por debajo del límite de detección de 83 materias activas de tipo insecticida potencialmente detectables mediante el análisis estandarizado multirresiduos. Este valor representa tan solo el 11,7% de las materias activas analizadas y sugiere un escenario con baja presencia de insecticidas en las materias primas utilizadas para el compostaje y los entornos de producción ecológica estudiados.

La suma de la concentración de cada una de las materias activas detectadas da como resultado un valor acumulado de 4.677 μg de materias activas con efecto insecticida en las 15 mezclas iniciales considerando una masa total de aproximadamente 596 toneladas.

La figura 4.4 muestra el porcentaje en peso de las materias activas encontradas agrupadas por familias o grupos químicos (benzoilureas, organofosforados, neonicotinoides, piretroides, organoclorados, piridinas y carboxamidas). Las benzoilureas se muestran como las más abundantes ya que el 56,5% de la concentración acumulada corresponde a este subgrupo químico, el 23,7% corresponde a insecticidas organofosforados, el 8,7% a neonicotinoides, el 8,6% a piretroides y el resto de porcentaje se divide entre los grupos químicos de organoclorados, piridinas y carboxamidas con unos porcentajes de 1,4%, 0,7% y 0,4% respectivamente.

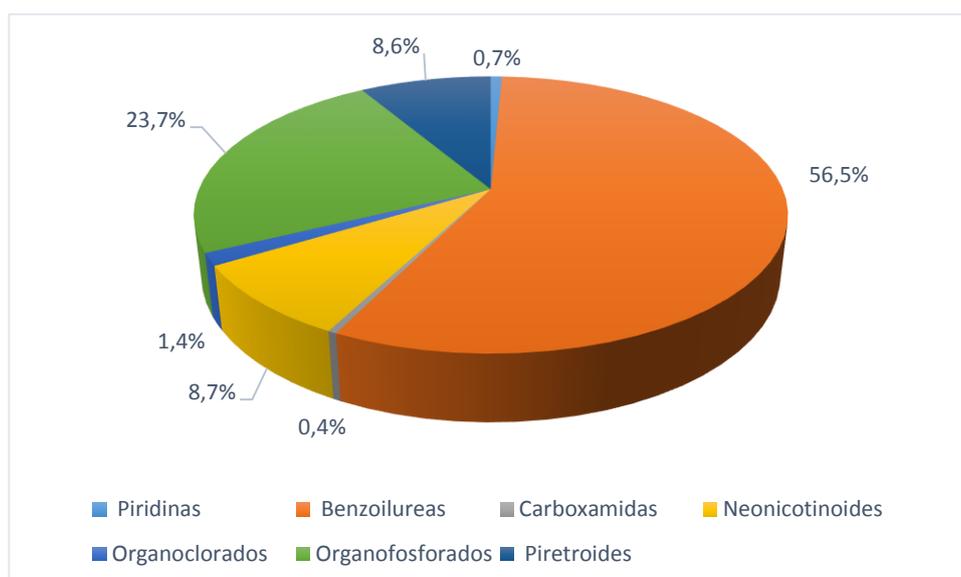


Figura 4.4. Distribución en porcentaje de las familias insecticidas detectadas en las mezclas iniciales (M1).

En la tabla 4.4 se listan de forma no exhaustiva las materias activas analizadas y agrupadas en familias indicando si han sido o no detectadas en este estudio.

Tabla 4.4. Relación no exhaustiva de las principales familias y materias activas analizadas.

Familia	Materia activas analizadas	Detectada
ORGANOFOSFORADOS	Clorfenvinfos	NO
	Clorpirifos	SI
	Clorpirifos-metilo	NO
	Dimetoato	NO
	Etoprofos	NO
	Fenamifos (solo fenamifos sulfona) (límites como suma con fenamifos y fenamifos sulfoxido)	NO
	Fenamifos (solo fenamifos sulfoxido) (límites como suma con fenamifos y fenamifos sulfona)	NO
	Fenamifos (solo fenamifos) (límites como suma con fenamifos sulfona y fenamifos sulfoxido)	NO
	Fenamifos (suma de fenamifos, su sulfóxido y sulfona, expresada como fenamifos)	NO
	Fosmet (solo parental)	NO
	Fosmet (suma de fosmet y fosmet oxon, expresados como fosmet)	NO
	Fosmet oxon	NO
	Fostiazato	NO
	Isofenfos-etilo (solo parental)	NO
	Isofenfos-metilo	NO
	Malation (solo malaaxon) (límites como suma con malation)	NO
	Malation (solo malation) (límites como suma con malaaxon)	NO
	Metidation	NO
	Pirimifos-etil	NO
	Pirimifos-metil	NO
ORGANOCOLORADOS	Aldrin y dieldrin (solo aldrín)	NO
	Aldrin y dieldrin (solo dieldrín)	NO
	Aldrin y dieldrin (suma de aldrín y dieldrín calculada en forma de dieldrín)	NO
	DDT (o,p-dde)	NO
	DDT (p,p-dde)	SI
	DDT (suma de o,p-ddt y o,p-ddd)	NO
	DDT (suma de p,p-ddt y p,p-ddd)	NO
	DDT (suma de p,p'-ddt, o,p'-ddt, p,p'-dde y p,p'-tde (ddd) expresados en ddt)	SI
	Endosulfan (alfa-endosulfán)	NO
	Endosulfan (beta-endosulfán)	NO
	Endosulfan (sulfato de endosulfán)	NO
	Endosulfan (suma de isómeros alfa y beta y sulfato de endosulfán, expresado como endosulfán)	NO
	Endrin	NO
	Lindano (isómero gamma de hexaclorociclohexano (hch))	NO
	BENZOILUREAS	Diflubenzuron
Lufenuron		SI

	Teflubenzuron	NO
	Triflumuron	SI
CARBAMATOS	Fenoxicarb	NO
	Formetanato (suma de formetanato y sus sales expresada como formetanato)	NO
	Metiocarb (límites como suma de su sulfona y su sulfóxido)	NO
	Metiocarb sulfona (límites como suma de metiocarb y su sulfóxido)	NO
	Metiocarb sulfoxido (límites como suma de metiocarb y su sulfona)	NO
	Metiocarb(suma de metiocarb y su sulfóxido y su sulfona, expresada como metiocarb)	NO
	Metomilo	NO
	Oxamil	NO
	Pirimicarb	NO
	Pirimicarb-desmetil	NO
	Tiodicarb	NO
DIAMIDAS	Clorantraniliprole (dpx e-2y45)	SI
	Flubendiamida	NO
NEONICOTINOIDES	Acetamiprid	NO
	Clotianidina (puede proceder de la degradación del tiametoxam)	NO
	Imidacloprid	SI
	Tiacloprid	NO
	Tiametoxam	NO
PIRETRINAS PIRETROIDES	Y Acrinatrina	NO
	Bifentrina (suma de isómeros)	SI
	Ciflutrin (suma de isómeros)	SI
	Cipermetrina (suma de isómeros)	SI
	Deltametrin (cis-deltametrin)	NO
	Etofenprox	NO
	Fenvalerato (cualquier proporción de isómeros contituyrntes rr,ss,rs y sr, incluido el esfenvalerato)	NO
	Lambda-cihalotrina	NO
	Piretrinas	NO
	Tau fluvalinato	NO
	Teflutrina	NO
	Tetrametrina	NO
	PIRIDINAS	Flonicamid (solo parental)
Flonicamid (tnfa expresado como flonicamid)		NO
Flonicamid (tnfg expresado como flonicamid)		NO
Flonicamid(suma de flonicamid, tnfg y tnfa, expresada como flonicamid)		NO
Piriproxifen		SI
CARBOXAMIDAS	Hexitiazox	SI

En la tabla 4.5 se muestran las materias encontradas en la mezcla inicial (M1) y su concentración acumulada, así como el número de veces que ha sido detectada cada una de ellas, ordenadas por frecuencia de aparición.

Tabla 4.5. Presencia y concentración acumulada de las materias activas encontradas en mezcla inicial.

Familia	Materia activa	Detección en muestra inicial	Concentración inicial acumulada ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Presencia muestra inicial (n)
Neonicotinoides	<i>Imidacloprid</i>	SI	404	7
Organofosforados	<i>Clorpirifos</i>	SI	1.107	4
Organoclorados	<i>DDT (p,p-DDE)</i>	SI	34	3
	<i>DDT (suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD) expresados en DDT)</i>	SI	34	3
Benzoilureas	<i>Lufenuron</i>	SI	20	1
	<i>Triflumuron</i>	SI	2.600	3
	<i>Diflubenzuron</i>	SI	25	1
Piridinas	<i>Piriproxifen</i>	SI	34	2
Piretroides	<i>Ciflutrin</i>	SI	220	1
	<i>Cipermetrina</i>	SI	180	1
Carboxamidas	<i>Hexitiazox</i>	SI	19	1

Analizando cada una de las detecciones por sus familias o grupos químicos se observa que de los 5 neonicotinoides analizados (acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam) solo se ha detectado el **imidacloprid** siendo además la sustancia activa detectada el mayor número de veces (n=7).

Del grupo químico de los insecticidas organofosforados se analizaron 21 materias activas diferentes (ver tabla 4.4) y solo se ha encontrado el **clorpirifos** y éste ha sido detectado en 4 ocasiones.

Entre los organoclorados se analizaron 14 materias activas de las que solo se ha detectado el **DDT** expresado como p,p-DDE o suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD), detectado en 3 ocasiones. Es complejo analizar este grupo de organoclorados debido a los diferentes metabolitos que detecta el análisis multirresiduos.

En el grupo químico de las benzoilureas se analizaron 4 materias activas (diflubenzuron, lufenuron, teflubenzuron, triflumuron) y se han detectado 3 de ellas: **lufenuron, triflumuron y diflubenzuron**. Entre ellas la que presenta mayor concentración acumulada (2,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) y mayor número de detecciones es el triflumuron (n=3).

El **piriproxifen** es la única sustancia activa encontrada entre el grupo de las piridinas, de las cuales se analizaron 5 materias activas y metabolitos diferentes y acumula 2 detecciones.

Entre los piretroides se analizaron 12 materias activas diferentes y se han encontrado en muestras iniciales **ciflutrin y cipermetrina**, cada una de ellas con una sola detección.

El **hexitiazox** ha sido la única sustancia activa analizada y encontrada correspondiente al grupo de las carboxamidas con una sola detección en muestra inicial.

En conclusión, las sustancias activas que presentan mayor concentración acumulada (más abundantes) en las mezclas iniciales (M1) son en primer lugar el **triflumuron** (2.600 µg) y en segundo lugar el **clorpirifos** (1.107 µg). Analizando el número de veces que las sustancias activas son detectadas, el **imidacloprid** es la sustancia activa con mayor número de detecciones (mayor presencia/más utilizada) y en segundo lugar el **clorpirifos**.

En la tabla 4.6 se indica a modo orientativo el nombre comercial de alguno de los productos más utilizados que contienen las materias activas detectadas, así como el fabricante, la plaga objetivo y el cultivo mayoritario señalando si poseen registro de uso actualmente en España y su vigencia.

Tabla 4.6. Listado orientativo de productos comerciales que contienen las materias activas detectadas.

Materia activa	Nombre comercial	Fabricante	Estado/caducidad	Plaga Objetivo	Cultivo mayoritario
Imidacloprid	KOHINOR	NUFARM ESPAÑA, S.A	Vigente 31/07/2023	Mosca blanca/pulgón	Hortícolas
Clorpirifos	DURSBAN PRO ACTIVE	DOW AGROSCIENCES IBERICA, S.A.	Sin registro	Pulgón y piojo gris	Cítricos/Hortícolas
DDT	-	-	Sin registro	-	-
Lufenurón	MATCH	SYNGENTA	Sin registro	Trips/Lepidópteros	Hortícolas
Triflumuron	ALSYSTIN SC	BAYER CROPSCIENCE, S.L.	Vigente 31/03/2021	Orugas de lepidópteros	Frutales
Diflubenzuron	DEVICE SC 15	ARYSTA LIFESCIENCE NETHERLANDS B.V.	Vigente 31/12/2020	Gusanos rojos y blancos	Arroz
Piriproxifen	JUVINAL 10 EC	KENOGARD, S.A.	Vigente 31/12/2020	Cochinillas/piojos	Frutales/Cítricos/Palmeras/Hortícolas
Ciflutrin	-	-	Sin registro	Ámbito veterinario	-
Cipermetrina		ZENAGRO, S.L.	Vigente 31/10/2020	Mosquito verde/orugas	Hortícolas/Vid/Ornamental
Hexitiazox	DIABLO MAX	INDUSTRIAS AFRASA, S.A	Vigente 31/05/2022	Ácaros tetraníquidos	Frutal/cítrico/Vid/Pinos
Clorantriliprole	CORAGEN 20 SC	FMC INTERNACIONAL	Vigente 30/04/2025	Orugas	Frutal/Cítrico/Almendra/vid

4.2.2. Análisis de la presencia de insecticidas en las muestras de compost maduro

En las muestras de compost maduro (tal como se aplica en agricultura) tan solo se encontraron materias activas de tipo plaguicida en 17 de los 25 procesos analizados, lo que supone que el 32% de los compost finales analizados se encontraba libre de plaguicidas con efecto insecticida.

De las 94 materias activas con efecto insecticida analizadas tan solo se encontraron 9 materias activas en las muestras de compost maduro (triflumuron, clorpirifos, imidacloprid, ciflutrin, cipermetrina, bifentrina, DDT (p,p-DDE), DDT (suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD) expresados en DDT) y clorantraniliprole (dpx e-2y45)).

La suma de la concentración de cada una de las materias activas detectadas da como resultado un valor acumulado de 2.437 µg de materias activas con efecto insecticida en 17 de las 25 muestras analizadas.

La figura 4.5 muestra el porcentaje en peso de las materias activas encontradas en compost maduro agrupadas por familias (benzoilureas, organofosforados, neonicotinoides, piretroides, organoclorados, diamidas).

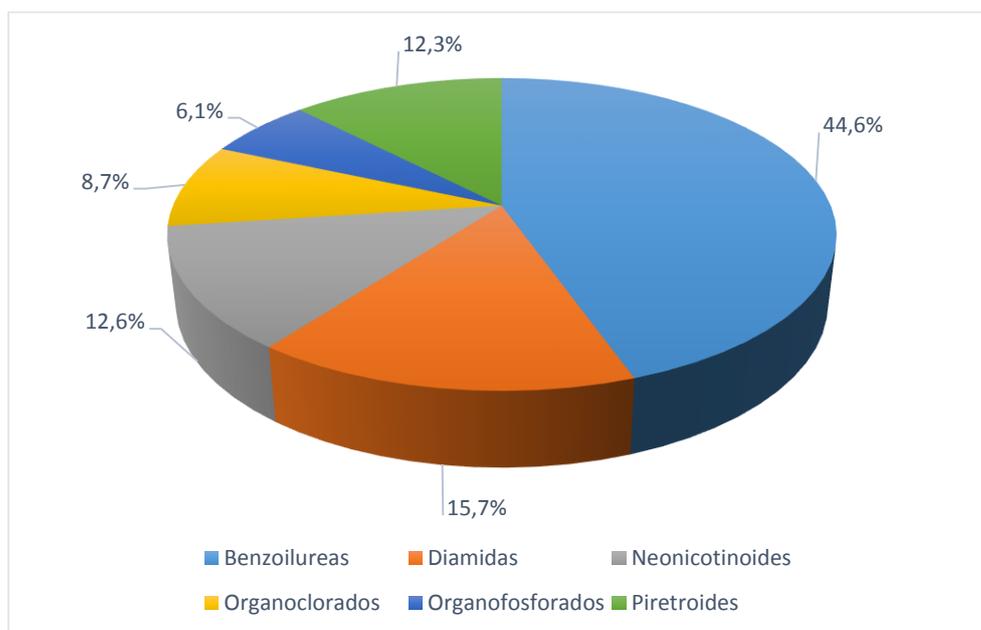


Figura 4.5. Distribución en porcentaje de las familias insecticidas detectadas en compost maduro (M3).

De la misma manera que ocurría en las mezclas iniciales, en este caso las benzoilureas también son las más abundantes con el 44,6% de la concentración acumulada. En los compost maduros el 15,7% de las materias activas detectadas corresponde a una nueva familia, las diamidas, que no se detectó en las mezclas iniciales (proceso de bioconcentración). En los compost maduros el 12,6% y el 12,3 % pertenecen a neonicotinoides y piretroides respectivamente, el 8,7% corresponde a insecticidas organoclorados y el 6,1% a organofosforados.

En la tabla 4.7 se muestran las materias activas encontradas en compost maduro (M3) y su cantidad acumulada final, así como el número de veces que ha sido detectada cada una de ellas, ordenadas por frecuencia de aparición.

Tabla 4.7. Presencia y cantidad acumulada de las materias activas en las muestras de compost final.

Familia	Materia activa	Detección en muestra final	Cantidad total acumulada (μg)	Presencia en muestra final (n)
Benzoilureas	<i>Triflumuron</i>	SI	1.087	6
Organofosforados	<i>Clorpirifos</i>	SI	150	6
Neonicotinoides	<i>Imidacloprid</i>	SI	307	5
Piretroides	<i>Ciflutrin</i>	SI	178	5
	<i>Cipermetrina</i>	SI	105	3
	<i>Bifentrina</i>	SI	16	1
Organoclorados	<i>DDT (p,p-DDE)</i>	SI	106	5
	<i>DDT (suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD) expresados en DDT)</i>	SI	106	5
Diamidas	<i>Clorantraniliprole (dpx e-2y45)</i>	SI	383	2

Se han analizado 4 materias activas de la familia de las benzoilureas (diflubenzuron, lufenuron, teflubenzuron, triflumuron) y solo se ha detectado el **triflumuron**, siendo además la sustancia activa detectada el mayor número de veces (n=6) como se observa en la tabla 3.

Del grupo químico de los neonicotinoides de los que se han analizado 5 materias activas (acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam) solo se ha encontrado el **imidacloprid** y éste ha sido detectado en 5 ocasiones sumando una concentración acumulada de 307 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Del grupo químico de las piretrinas y piretroides se han analizado 12 materias activas (tabla 1) y solo se han detectado en las muestras de compost maduro las materias activas **ciflutrin**, **cipermetrina** y **bifentrina** cada una de ellas con una frecuencia de detección distinta (n=5, 3 y 1 respectivamente).

Entre los organoclorados se analizaron 14 materias activas (tabla 1) de las que solo se ha detectado el **DDT** expresado como p,p-DDE o suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD), detectado en 5 ocasiones.

El **clorpirifos** es la única sustancia activa encontrada en muestras de compost maduro perteneciente a la familia de organofosforados, con presencia en 6 de los compost analizados.

Se han analizado 5 materias activas pertenecientes a piridinas y 1 a carboxamidas y no se han encontrado representantes de ninguna de estas familias que sí se encontraban en la mezcla inicial (M1).

En compost final se ha detectado la presencia de una nueva materia activa, que no se detectó en la mezcla inicial, **clorantraniliprole** (dpx e-2y45), perteneciente al grupo químico de las diamidas y detectándose en 2 ocasiones.

En conclusión, las sustancias activas que presentan mayor cantidad total (más abundantes) en los compost maduros (M3) son en primer lugar el **triflumuron** (1.087 µg) y en segundo lugar **clorantraniliprole** (dpx e-2y45) (**383 µg**). Si analizamos el número de veces que las sustancias activas son detectadas, el **triflumuron y el clorpirifos** las sustancias activas con mayor número de detecciones (mayor presencia/más utilizada).

4.2.3. Análisis de la evolución de las materias activas durante el proceso de compostaje

Büyüksönmez et al., 2002 encontraron que los insecticidas organofosforados y carbamatos y la mayoría de los herbicidas se detectaron raramente y, si están presentes, se descomponen durante el compostaje.

Como se ha visto en las tablas 4.5 y 4.7 se encontraron 11 materias activas en las mezclas iniciales para compostar (M1) y 9 materias activas en las muestras de compost maduro (M3).

Durante los procesos de compostaje analizados las materias activas mostraron diferentes comportamientos: en ocasiones su concentración aumentó, se redujo parcial o completamente o incluso algunas sustancias que no se habían detectado en M1 aparecieron en M3, por lo que se han agrupado 4 escenarios diferentes:

- A. **Concentración M1 > LD:** La materia activa está presente inicialmente y es detectable.
 - 1. **M3 < LD:** la concentración final disminuyó por debajo del límite de detección. Esta situación indicaría que las reacciones de desaparición han sido superiores a la concentración sufrida en la pila.
 - 2. **M1 > M3 > LD:** la concentración final disminuye por debajo del nivel inicial, pero sigue siendo detectable en la muestra final. Esta situación indicaría que las reacciones de desaparición han sido superiores a la concentración sufrida en la pila, consiguiéndose una desaparición parcial de la sustancia.
 - 3. **M1 < M3 > LD:** la concentración final es detectable y aumenta por encima del nivel inicial. Las reacciones de desaparición habrían sido inferiores a la concentración sufrida en la pila lo que sugiere un escenario de concentración.
- B. **Concentración M1 < LD.** La materia activa no está presente inicialmente o no es detectable
 - 1. **M3 > LD:** la concentración final es detectable y por tanto mayor que M1. Las reacciones de desaparición habrían sido inferiores a la concentración sufrida en la pila lo que sugiere un escenario de baja biodegradabilidad.

En el escenario B.1. y con el fin de poder cuantificar la variación en la concentración se considera la situación más desfavorable en un entorno de producción

ecológica, es decir, que en la mezcla inicial sí hubiera una cantidad de insecticida pero que esta no fuera detectable por el método analítico utilizado, por tanto, se considera que la concentración en esa muestra sería la inmediata inferior al límite de detección y equivaldría a 0,0019 mg/kg.

A nivel de concentración acumulada de cada familia o grupo químico, en la figura 4.6 se muestra la concentración acumulada inicial y final. Se puede observar como la concentración acumulada inicial de piridinas y carboxamidas se reduce completamente tras el compostaje (escenario A1), las concentraciones acumuladas de benzolureas, piretrinas y piretroides, neonicotinoides y organofosforados se reducen de forma parcial (escenario A2), mientras que las concentraciones de organoclorados y diamidas sufren un aumento (escenarios A3 y B1), lo que indicaría que las materias primas se degradan más rápidamente que los contaminantes (Hellström et al., 2011)

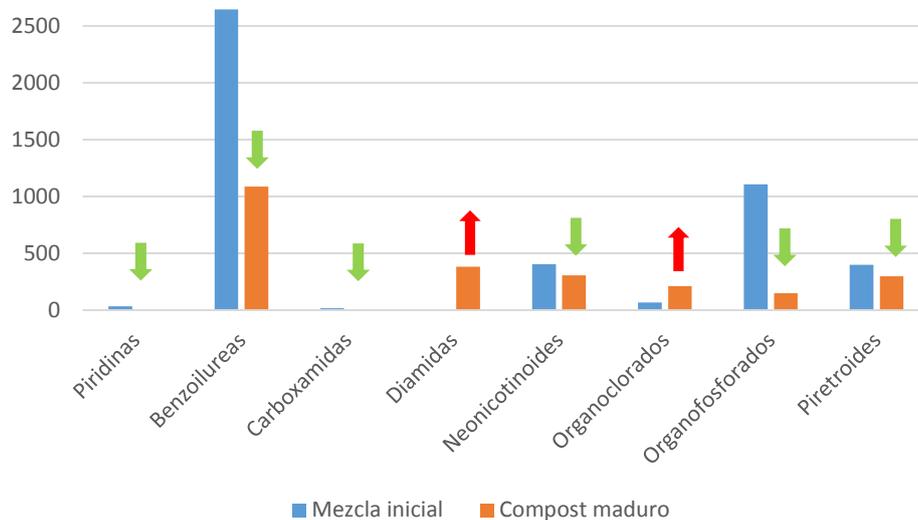


Figura 4.6. Cantidad acumulada inicial y final de cada grupo químico (µg).

La figura 4.7 muestra la variación en porcentaje de la cantidad total acumulada de cada una de las familias o grupos químicos detectados: valores positivos en el eje de abscisas corresponden a familias en las que la variación en la concentración acumulada es positiva y por tanto en ellas predominan los efectos de biodegradación ($M1 > M3$) mientras que valores de variación negativa corresponden a familias en las que predominan fenómenos de concentración ($M1 < M3$).

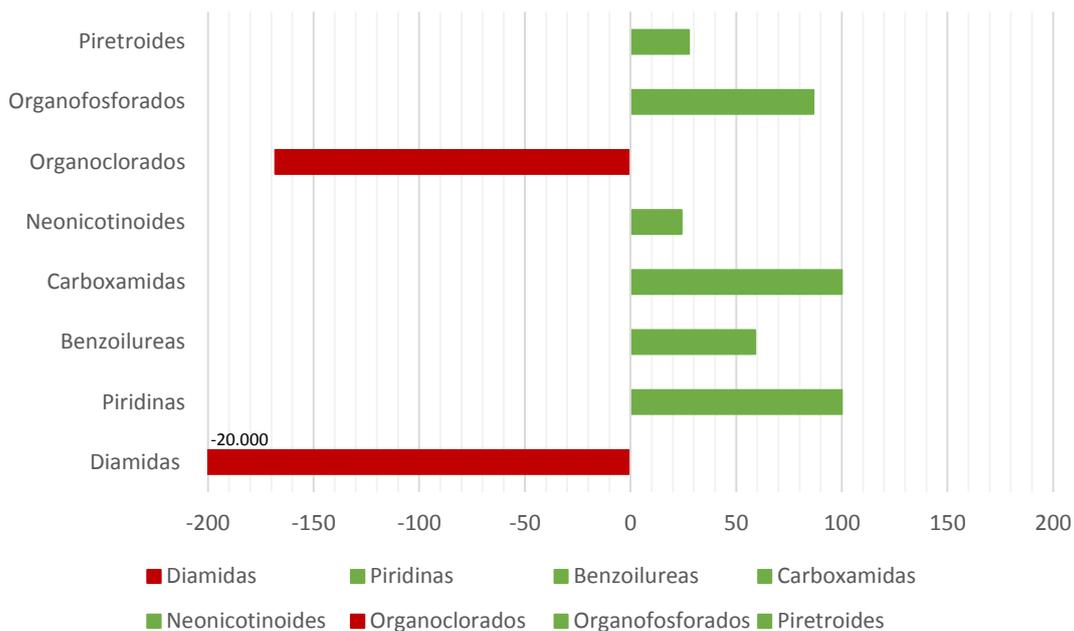


Figura 4.7. Variación en porcentaje de la cantidad acumulada total

A continuación, se detalla el comportamiento encontrado de cada una de las materias activas detectadas. La tabla 4.8 muestra la variabilidad en el comportamiento de cada materia activa durante el proceso de compostaje indicándose para cada escenario la biodegradación o concentración promedio y la desviación estándar correspondiente.

Tabla 4.8. Comportamiento durante el proceso de compostaje

Familia	Materia activa	Evolución	Escenarios	Desaparición/ Concentración promedio (%)	Desviación estándar
Neonicotinoides	<i>Imidacloprid</i>	Variable	A1, A2	+83	36,12
			A3	-285	-157,60
Organofosforados	<i>Clorpirifos</i>	Variable	A1, A2	+93	9,99
			B1	-837	-72,93
Organoclorados	<i>DDT (p,p-DDE)</i>	Variable	A1	+100	0
			A3, B1	-530	-139,94
Benzoilureas	<i>Lufenuron</i>	Desaparición	A1	+100	0
	<i>Triflumuron</i>	Variable	A1, A2	+76	21,39
			B1	-12.180	-31,85
<i>Diflubenzuron</i>	Desaparición	A1	+100	0	
Piridinas	<i>Piriproxifen</i>	Desaparición	A1	+100	0
Piretroides	<i>Bifentrina</i>	Concentración	B1	-742	0
			A2	+84	0
	<i>Ciflutrin</i>	Variable	B1	-1.768	-70,45
			A2	+51	-50,66
<i>Cipermetrina</i>	Variable	B1	-353	0	
		A1	+100	0	
Carboxamidas	<i>Hexitiazox</i>	Desaparición	A1	+100	0
Diamidas	<i>Clorantranilprole(dpx e-2y45)</i>	Concentración	B1	-9.979	-87,24

Familia Piridinas

Las piridinas (**piriproxifen**) aparecen en las muestras iniciales de dos de los procesos de compostaje analizados. Estos dos procesos de compostaje alcanzaron temperaturas máximas superiores a 70 °C y en ambos la duración de la fase biooxidativa fue superior a los 120 días, considerándose procesos largos, la relación EXI2/días biooxidativa alcanzó valores inferiores a 1000.

En ninguna de las muestras de compost maduro analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que sugiere que el proceso de compostaje ha inducido la desaparición de la materia activa.

Si tenemos en cuenta el resultado de detección tras el compostaje, la baja presencia de esta familia en las muestras iniciales junto con la característica de su moderada a baja (2,8-20,4 días) persistencia en suelo consideramos que sería recomendable su utilización frente a otras sustancias activas más recalcitrantes en base a criterios de sostenibilidad medioambiental.

Familia Carboxamidas

Las carboxamidas (**hexitiazox**) aparecen en una de las 25 muestras de mezcla inicial analizadas. Corresponde a un proceso de compostaje largo de 188 días de

duración de proceso biooxidativo y temperatura máxima superior a los 70 °C con un parámetro EXI2/días bio-oxidativa inferior a 1000.

En ninguna de las muestras de compost maduro analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que sugiere que la materia activa ha sido biodegradada/eliminada durante el proceso de compostaje.

La ficha de seguridad del **hexitiazox** indica que tiene una vida media en suelos aeróbicos que oscila de 17 a 35 días, sus metabolitos no se lixivian en los suelos debido a su baja solubilidad en el agua y presenta una fuerte adsorción al suelo. El resultado obtenido en este estudio permitiría recomendar su uso solo si posteriormente se realiza con los restos de cultivo un proceso de compostaje largo con elevada exotermia.

Familia Benzoilureas

La benzoilureas se encontraron en cinco de las 25 muestras de mezcla inicial analizadas. En seis las muestras de compost maduro analizadas se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección, lo que indicaría que la materia activa no habría sido completamente biodegradada/eliminada durante el proceso de compostaje y que además habrían podido tener lugar fenómenos de concentración o recontaminación de la pila de compostaje.

El comportamiento de las diferentes materias activas de esta familia es variable. El **lufenuron** y el **diflubenzuron** se encuentran en las mezclas iniciales y su concentración desaparece por debajo del límite de detección en todas las muestras de compost maduro analizadas lo que indicaría la mayor biodegradabilidad/eliminación de estas dos materias activas. El **triflumuron** en 3 de los procesos estudiados sufre procesos de concentración y desaparición solo parcial en otros 3 procesos lo que sugiere el mayor carácter refractario de esta molécula. Estos 6 procesos de compostaje son todos ellos de corta duración (entre 67 y 87 días de periodo biooxidativo) con temperaturas máximas superiores a los 70°C.

El estudio de la correlación lineal existente entre la variación de la concentración de triflumuron y el parámetro EXI2/días bio-oxidativa de estos tres procesos se muestra en la figura 4.8 señalando que el 34,9% de la variación encontrada podría explicarse por la variación en la exotermia del proceso.

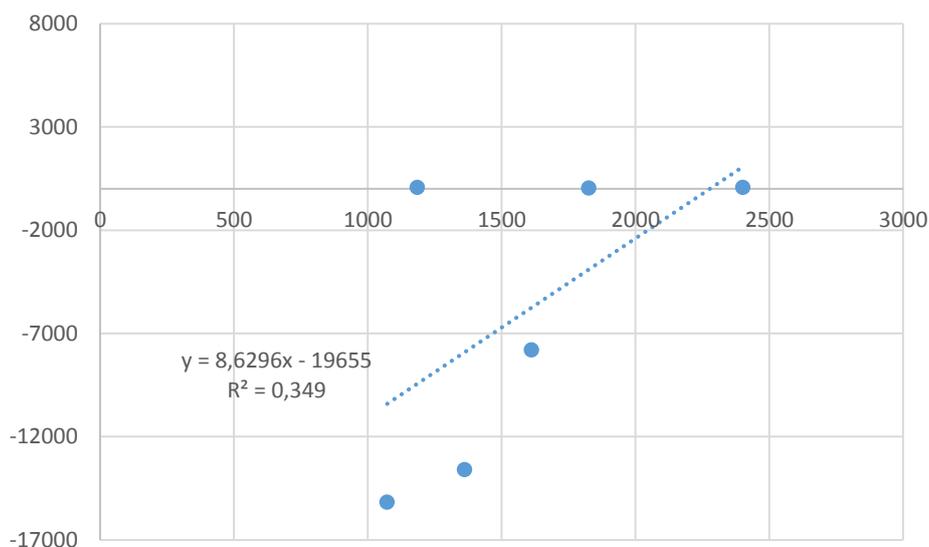


Figura 4.8. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de la variación de la concentración de triflumuron (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).

La ficha de seguridad del **triflumuron** indica que posee una persistencia moderada y lo clasifica como resistente a la degradación en medios ácidos y neutros con una vida media de 960 y 580 días a pH 4 y 7. Los resultados obtenidos confirmarían las características ya descritas respecto a la degradabilidad en suelo del triflumuron coincidiendo y destacando su carácter refractario.

La completa desaparición encontrada en **lufenuron** y **diflubenzuron** permitiría recomendar el uso de estas dos benzoilureas frente al **triflumuron** y en caso de utilización de este último se recomendaría someter a los restos vegetales a un proceso de compostaje largo.

Familia Neonicotinoides

Se detectaron una materia activa de la familia neonicotinoides (**imidacloprid**) en siete de las 25 muestras de mezcla inicial analizadas y en cinco de las 25 muestras de compost maduro.

El comportamiento de este grupo es variable (tabla 4) observándose fenómenos de desaparición parcial y total y concentración durante el compostaje: en 3 de los 7 procesos se produce una reducción del 100-48% de la concentración inicial mientras que en 4 de los procesos la concentración de la materia activa aumenta.

Los procesos en los que la concentración inicial de materia activa disminuye son de larga duración (fase biooxidativa superior a 120 días) mientras que los procesos en los que los resultados sugieren fenómenos de concentración de la materia activa son

compostajes con fase biooxidativa corta (87 y 67 días). Todos los procesos alcanzan temperaturas máximas superiores a 70 °C. El mayor aumento de concentración de sustancia activa se produce en un compostaje cuya temperatura máxima no alcanza los 70 °C con una duración de 104 días.

Esta variabilidad en el comportamiento del **imidacloprid** se muestra también al estudiar la correlación lineal entre el parámetro EXI2/días bio-ox y la variación en la concentración de la materia activa. En la figura 4.9 se observa que el 7,87% de la variación encontrada puede explicarse a través de la variación en la exotermia del proceso, la variación restante puede deberse al azar o a la influencia sobre la concentración de otras variables y combinación de variables diferentes como pH, materia orgánica, temperatura media, máxima o duración del proceso.

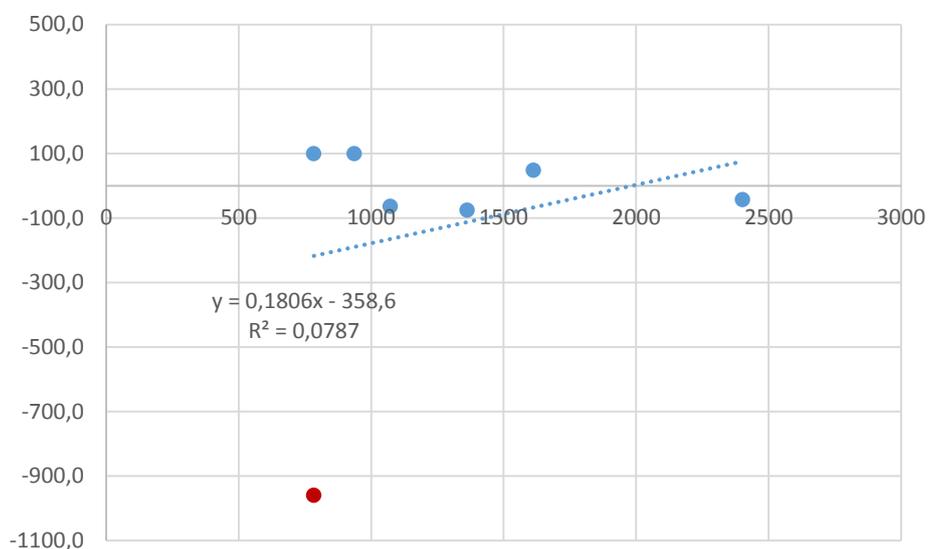


Figura 4.9. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de imidacloprid (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).

En la representación gráfica se señala en rojo la presencia de una pareja de datos (783, -960) alejado del conjunto que puede considerarse como un dato outlier que puede afectar potencialmente a la estimación de los parámetros.

La eliminación de esa pareja de datos muestra una nueva correlación lineal en la que ha aumentado el valor del coeficiente $r^2=0,2269$ (figura 4.10).

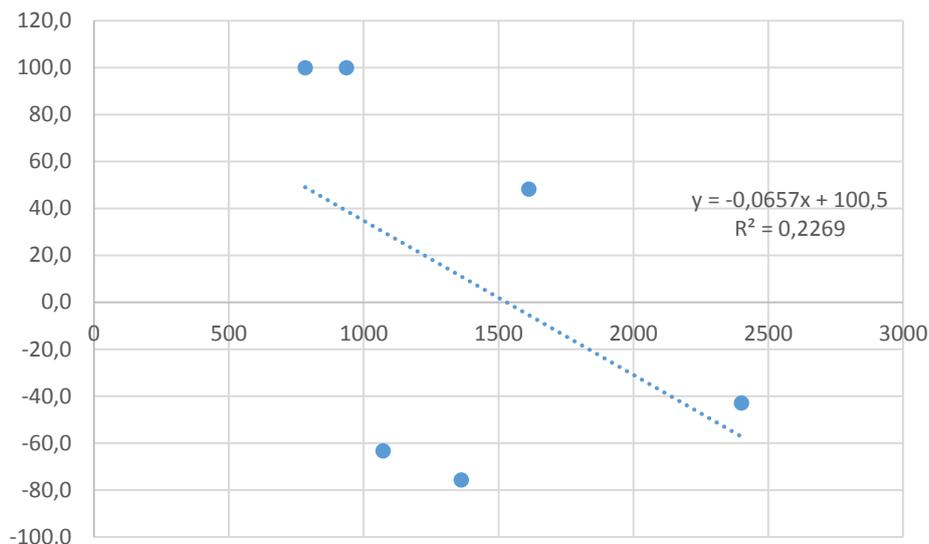


Figura 4.10. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de imidacloprid (eje de ordenadas) y el parámetro EX12/días bio-ox (eje de abscisas).

En su estudio sobre la degradación de **imidacloprid** mediante compostaje en reactor cerrado Herner et al (2017) concluyeron que éste fue casi completamente biodegradado en 3 semanas. La ficha de seguridad del imidacloprid califica esta materia activa de moderadamente persistente en suelo con una vida media de 48 a 190 días según el contenido en materia orgánica del suelo Aunque parece claro, en base a los resultados obtenidos, que los procesos de compostaje largos favorecen la degradación de esta materia activa y su eliminación en el compost final, debido a la variabilidad encontrada en su comportamiento es necesario estudiar su relación con otras variables del proceso de compostaje para poder recomendar o no el uso de esta materia activa.

Familia Organofosforados

Se detectaron materias activas de la familia organofosforados (**clorpirifos**) en cuatro de las 25 muestras de mezcla inicial analizadas y en seis de las 25 muestras de compost maduro analizadas.

El comportamiento de este grupo es variable observándose fenómenos de reducción parcial y total y concentración durante el compostaje: en 4 de los 6 procesos se produce una disminución significativa de la concentración inicial (100-80,4%) lo que indicaría que se ha conseguido una biodegradación/eliminación de la sustancia a través del compostaje mientras que en 2 de los procesos la concentración de la materia activa aumenta desde valores iniciales por debajo del límite de detección lo que sugiere fenómenos de concentración (escenario B.1).

Todos los procesos de compostaje en los que se determina la presencia de clorpirifos presentan duraciones variables (entre 67 y 188 días) y se alcanzan temperaturas máximas entre 69 y 74 °C. No se ha encontrado relación con la exotermia del proceso tras el estudio de la correlación lineal existente entre el parámetro EXI2/días bio-ox. y la variación en la concentración sufrida durante el compostaje. (Figura 4.11)

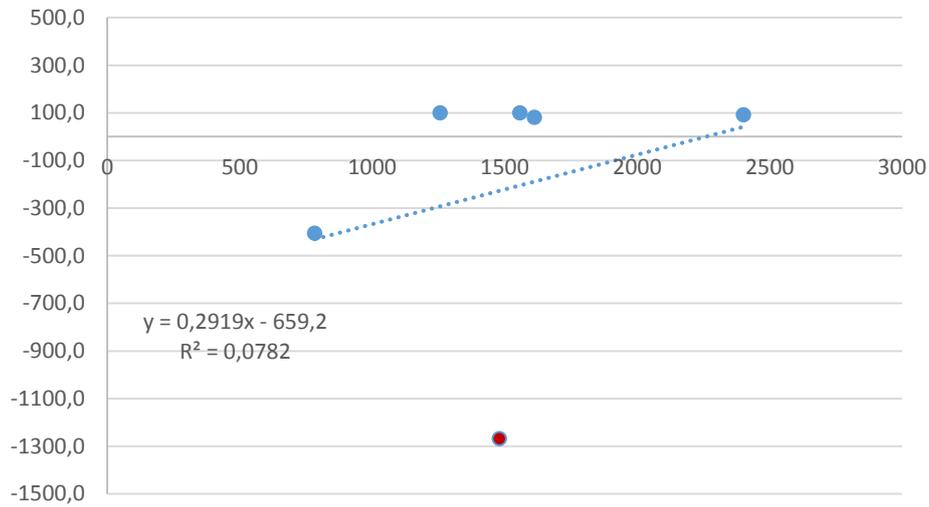


Figura 4.11. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorpirifos (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).

La representación de estos datos señala de forma clara la presencia en el conjunto de un dato outlier correspondiente a (1480, -1268,4). Tras la eliminación de esa pareja de datos, el estudio de la correlación lineal aporta un coeficiente $r^2=0,477$ (figura 4.12).

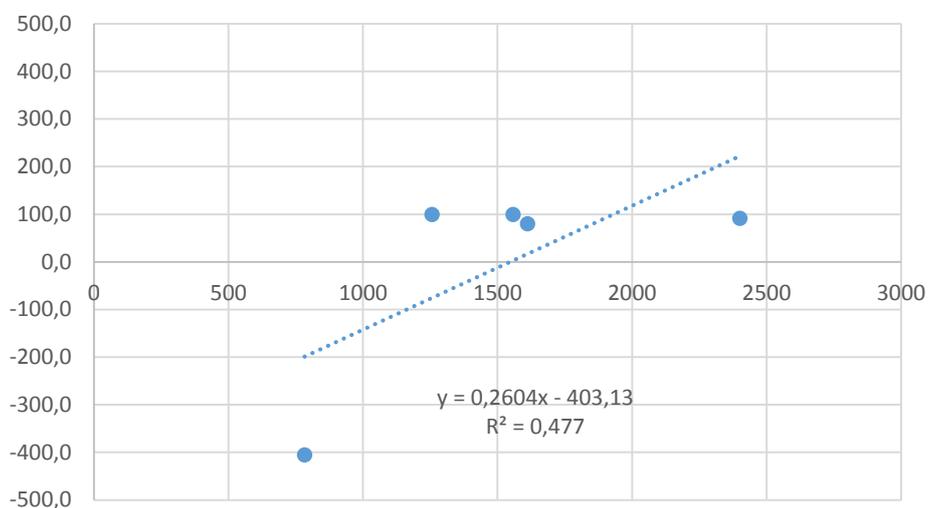


Figura 4.12. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorpirifos (eje de ordenadas) y el parámetro EX12/días bio-ox (eje de abscisas).

Respecto al comportamiento de este grupo químico durante el compostaje, los residuos de dos organofosforados (malatión y clorpirifos-metilo) desaparecieron casi por completo después de 8 días de maduración en el reactor de una planta piloto (Garrido et al., 2005) mientras que otro organofosforado (pirimifos-metilo) requirió para la completa desaparición de 15,8 mg/kg aproximadamente 12 días de compostaje termofílico (Ghaly et al., 2007). La materia activa encontrada en nuestros compost, el clorpirifos se degrada más lentamente que los desechos y se acumula en todos los productos ya que no se encontró en la el clorpirifos no se detectó en las materias primas iniciales y sí en tres productos finales (Hellström et al., 2011)

La ficha de seguridad del **clorpirifos** indica su relativa inmovilidad en suelo y una tasa de degradación moderada entre 10-120 días, estas características junto con los resultados obtenidos en este estudio evidencian la dinámica compleja del clorpirifos durante el compostaje

El compostaje del clorpirifos se ha mostrado eficaz para su biodegradación en 4 de los 6 casos estudiados, si bien la ausencia de correlación dificulta la posibilidad de establecer cuáles son las características del proceso de compostaje indicado para su biodegradación.

Familia Piretroides

Se detectaron materias activas de la familia de los piretroides tan solo en 2 de las 25 muestras de mezcla inicial y en 9 de las 25 muestras de compost maduro analizadas.

A pesar de que el comportamiento de esta familia durante el proceso de compostaje es variable muestra una marcada tendencia a la concentración.

La **bifentrina** no se encontró en ninguna mezcla inicial y tan solo apareció en un compost maduro correspondiente a un proceso de compostaje con temperatura máxima superior a 70°C y 154 días de fase biooxidativa lo que sugiere una concentración de la sustancia.

La **cipermetrina** se detectó en 1 muestra de mezcla inicial y sufrió una degradación del 51,1% tras un proceso de compostaje de duración media (117 días de fase biooxidativa) y temperatura máxima superior a 70°C. En otros dos procesos sólo se detectó en la muestra de compost final, lo que de nuevo sugiere una concentración durante el proceso. En la figura 4.13 se muestra la relación entre la exotermia de los procesos y la variación en la concentración de cipermetrina obteniéndose un coeficiente de correlación lineal de $r^2=0,4602$

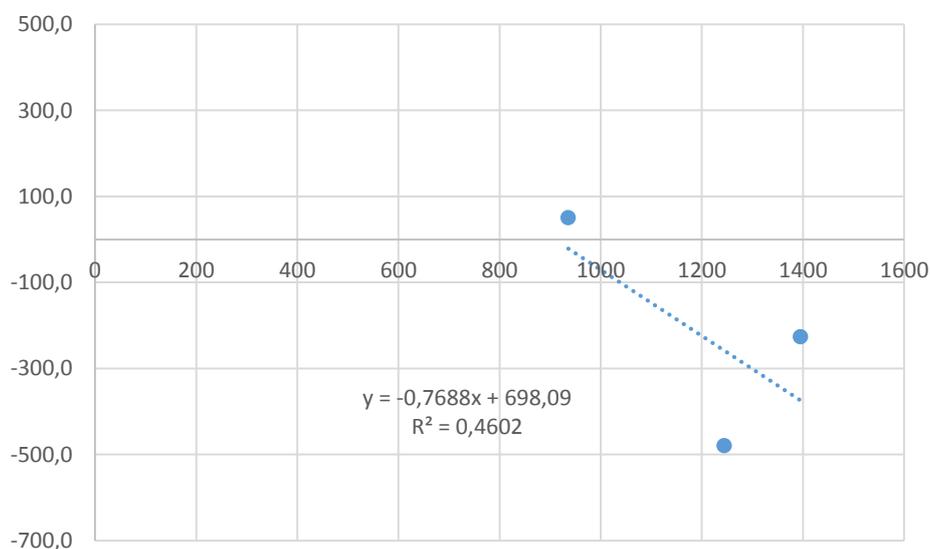


Figura 4.13. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración cipermetrina (eje de ordenadas) y el parámetro EX12/días bio-ox (eje de abscisas).

Por último, la **ciflutrina** que solo se encontraba presente en 1 muestra de mezcla inicial, tras el compostaje sufre una disminución en su concentración del 83,6% tras un proceso corto con 87 días de fase biooxidativa y sin llegar a alcanzar temperaturas

máximas superiores a 70 °C. En otros 4 procesos con las mismas características térmicas (compostajes de corta duración y temperatura máxima superior a 70 °C) no se detectó ciflutrina en la muestra inicial apareciendo de nuevo tras el compostaje lo que indicaría la presencia de fenómenos de concentración en oposición a los resultados obtenidos por Vethanayagall et al (1993) en los que el 56% de la ciflutrina presente en las mezclas iniciales para compostar se degradó durante los primeros 14 días, el 1% permaneció el día 56 y permaneció como residuo a muy bajo porcentaje el día 80.

En la figura 4.14 se muestra la relación entre la exotermia de los procesos y el porcentaje de variación en la concentración de **ciflutrina** obteniéndose un coeficiente de correlación lineal de $r^2=0,1631$.

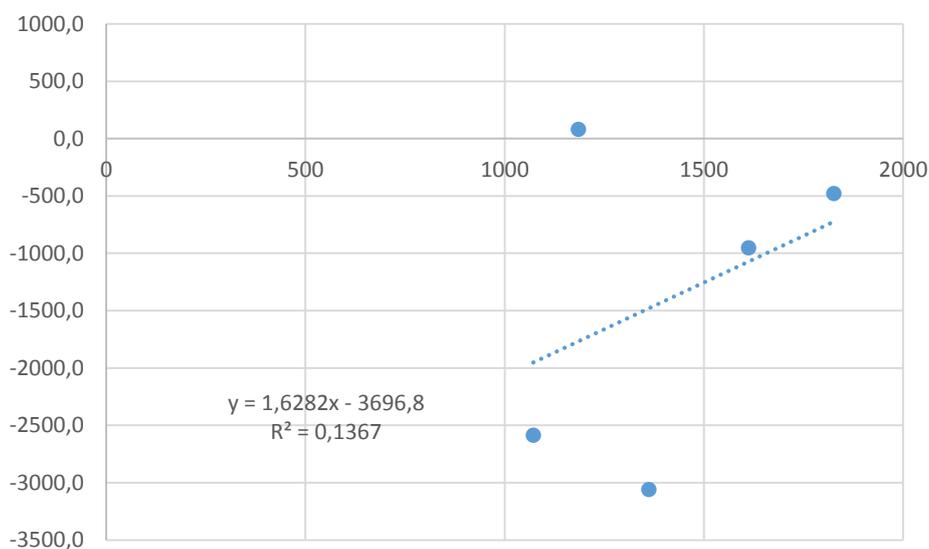


Figura 4.14. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de ciflutrina (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-ox (eje de abscisas).

Las fichas de seguridad de **ciflutrina y cipermetrina** indican su nula movilidad en suelo. Los resultados obtenidos apoyarían esta característica, indicando así el carácter recalcitrante de estas sustancias activas por lo que se recomendaría la utilización de otra familia de insecticidas.

Familia Organoclorados

Se detectaron materias activas de la familia organoclorados (**DDT (p,p-DDE) y DDT(suma de p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-TDE (DDD) expresados en DDT**) en tres de las 25 muestras de mezcla inicial analizadas y en cinco de las 25 muestras de compost maduro analizadas.

El comportamiento de esta familia durante el proceso de compostaje es variable, pero muestra una marcada tendencia a la concentración. Las comparaciones de concentraciones de pesticidas antes y después del compostaje también mostraron que los compuestos organoclorados son más resistentes a la biodegradación durante el compostaje (Büyüksönmez et al, 2000). Se detectó **DDT** en la mezcla inicial de tres procesos de compostaje, las concentraciones de sustancia activa tras el compostaje aumentaron en 2 de los procesos lo que indicaría la presencia de fenómenos de concentración y solo en uno no se halló **DDT** en la muestra de compost maduro indicando una biodegradación/eliminación completa. En otros dos casos el **DDT** apareció en la muestra de compost maduro sin haberse identificado en la muestra inicial lo que indicaría una concentración.

Todos los procesos de compostaje en los que se detectó **DDT** son procesos con una duración de fase biooxidativa media/larga (95-188 días) aunque solo en 3 de ellos se superó los 70 °C de temperatura máxima.

En la figura 4.15 se observa que el 31,14% de la variabilidad en la variación de la concentración de DDT se explica por la duración del proceso de compostaje en los que, a mayor duración del proceso, menor es la concentración de la sustancia.

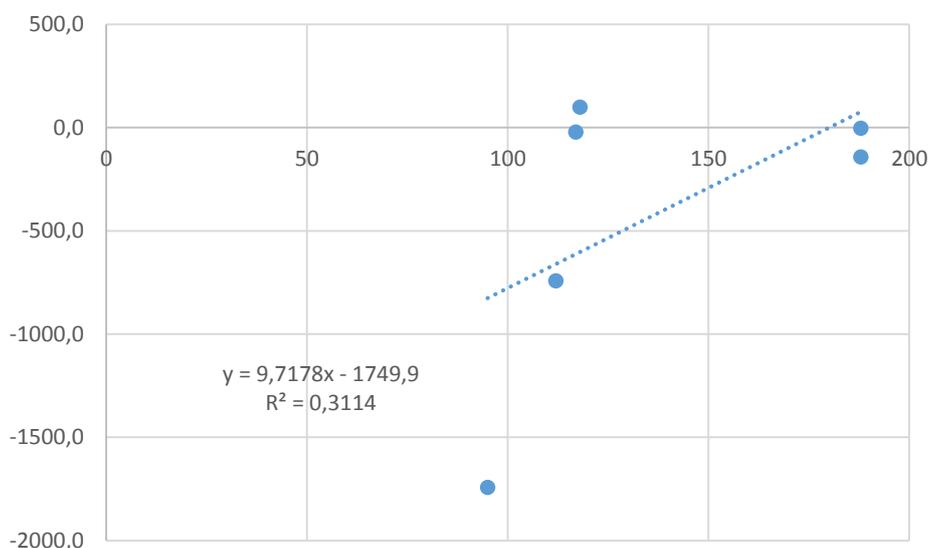


Figura 4.15. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de DDT (eje de ordenadas) y la duración en días de la fase bio-oxidativa (eje de abscisas).

El estudio de la correlación lineal entre a variación en la concentración y la exotermia del proceso muestra una $r^2=0,16$ como se observa en la figura 4.16.

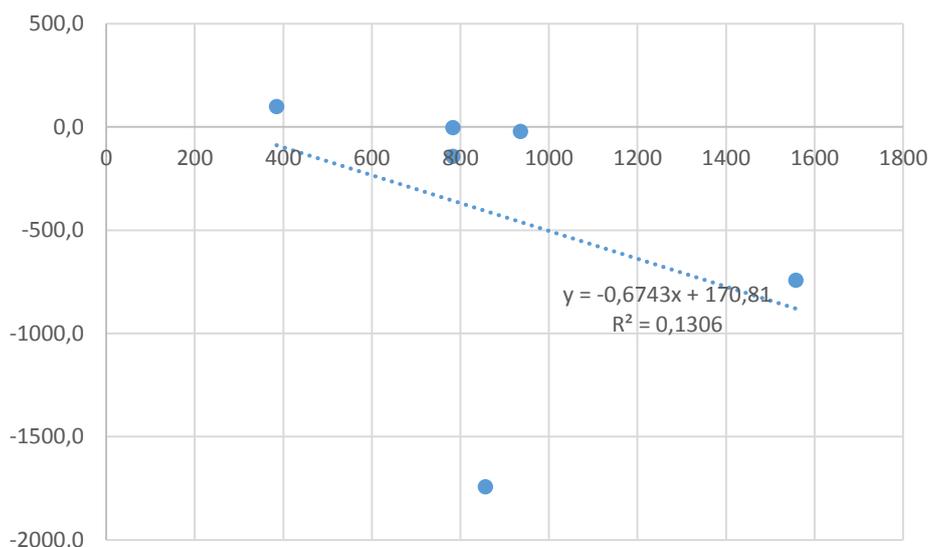


Figura 4.16. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de DDT (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-oxidativa (eje de abscisas).

Se ha demostrado el impacto adverso del **DDT** sobre la vida silvestre al poseer propiedades de persistencia, bioacumulación y movilización de largo alcance en el ambiente (Walker et al., 2003), además los materiales recalcitrantes, como los organoclorados, no pueden sufrir degradación en los composts o en los suelos (Barker, A., 2002). Los resultados obtenidos en este estudio evidencian el carácter recalcitrante y la poca biodegradación que ha sufrido la sustancia activa durante el compostaje por lo que en ningún caso se recomendaría la utilización de este insecticida.

Familia Diamidas

No se detectó ninguna materia activa (**clorantraniliprole (dpx e-2y45)**) de la familia de las diamidas en ninguna de las 25 mezclas iniciales analizadas, pero sí se detectó en 2 de las 25 muestras de compost maduro.

El comportamiento de esta familia durante el proceso sugiere que la biodegradación/eliminación ha sido menor que la concentración de la materia activa.

Los dos procesos en los que se detectó **clorantraniliprole** son procesos de compostaje largos (fase biooxidativa de 130 días) con temperatura máxima superior a 70 °C. En la figura 4.17 se observa la variación de la concentración de clorantraniliprole en relación a la exotermia de la pila encontrándose un coeficiente de correlación lineal $r^2=1$ en el que a mayor exotermia, mayor concentración de la sustancia que podría explicarse debido a la mayor pérdida de masa producida en estos procesos.

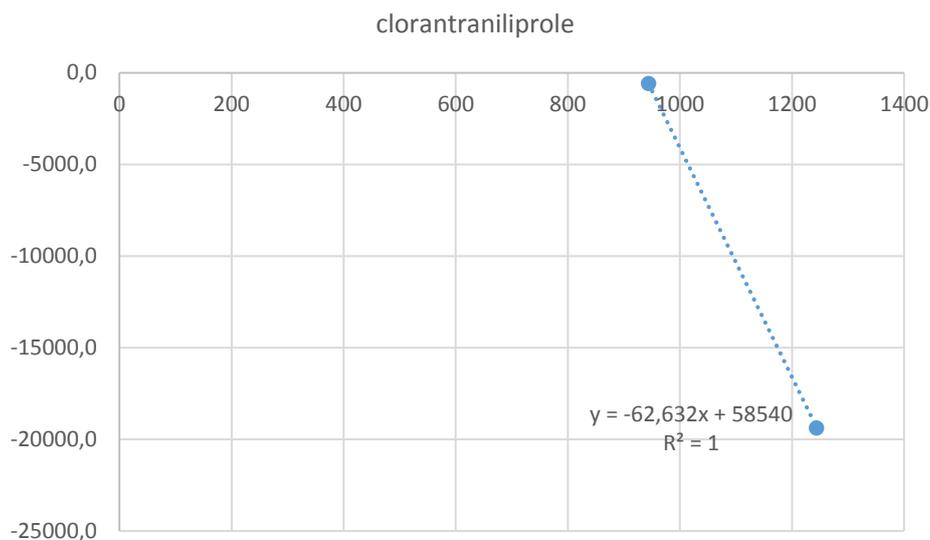


Figura 4.17. Estudio de la correlación lineal entre el porcentaje de variación de la concentración de clorantraniliprole (eje de ordenadas) y el parámetro EXI2/días bio-oxidativa (eje de abscisas).

La ficha de seguridad de la materia activa clasifica la sustancia respecto a su persistencia y degradabilidad como no fácilmente degradable e indica que no se espera que el producto se mueva en el suelo. Los resultados obtenidos en este ensayo sugieren que el proceso de compostaje no parece favorecer ningún fenómeno físico, químico o biológico que induzca la desaparición de este compuesto por lo que no se recomendaría la utilización de esta materia activa.

Después de analizar las mezclas iniciales, los compost maduros y el rol del compostaje podemos concluir que tras analizar la presencia de 94 insecticidas en 25 compost maduros y 25 mezclas iniciales:

- ✓ El porcentaje de materias activas encontradas en las mezclas iniciales frente a las potencialmente detectables ha sido bajo (**11,7%**) encontrándose en mayor cantidad **triflumuron y clorpirifos** y con mayor frecuencia **imidacloprid y clorpirifos**.
- ✓ El porcentaje de materias activas encontradas en los compost maduros frente a las potencialmente detectables ha sido bajo (**9,6%**) encontrándose en mayor cantidad **triflumuron y clorantraniliprole** y con mayor frecuencia **triflumuron y clorpirifos**.
- ✓ Se ha constatado el rol del compostaje en la **eliminación** de **piriproxifen, hexitiazox, lufenuron y diflubenzuron**.
- ✓ Se ha constatado el rol del compostaje en el aumento de la **concentración** de **DDT, clorantraniliprole y bifentrina** evidenciado el carácter recalcitrante de estas materias activas.

- ✓ Finalmente, algunas materias activas (**imidacloprid, clorpirifos, triflumuron, ciflutrin y cipermetrina**) presentan comportamientos **variables** en los diferentes procesos dificultando la definición del rol del compostaje en su eliminación. Solo en el caso de **clorpirifos y cipermetrina** se ha encontrado una correlación con un coeficiente $r^2=0,4$ entre el porcentaje de variación de la concentración y la exotermia del proceso.

5. CONCLUSIONES

Se han estudiado un total de 323 plaguicidas (materias activas y metabolitos) en 25 mezclas iniciales y 25 compost maduros en el entorno de producción ecológica de la Comunidad Valenciana.

Del total de 112 materias activas de tipo herbicida, 94 de tipo insecticida y 87 fungicidas potencialmente detectables en las **25 mezclas iniciales**, tan solo se han detectado 3 materias activas herbicidas, 11 insecticidas y 28 fungicidas. No se ha detectado ninguna sustancia activa de tipo acaricida, regulador del crecimiento o raticidas.

- Entre los herbicidas destacó en cantidad y número de detecciones el grupo químico de los **ácidos fenoxi-carboxílicos** y entre ellos el herbicida **MCPA**.
- Entre los insecticidas destacaron en cantidad acumulada los grupos químicos de las **benzailureas** y los **organofosforados**, siendo los insecticidas **triflumuron** y **clorpirifos** las sustancias que presentan mayor concentración en cada grupo. Los **neonicotinoides** con **imidacloprid** y los **organofosforados** con **clorpirifos** son los grupos e individuos que acumulan mayor número de detecciones.

Del total de 112 materias activas de tipo herbicida, 94 de tipo insecticida y 87 fungicidas potencialmente detectables en los **25 compost maduros**, tan solo se detectaron 9 materias activas de tipo insecticida y 24 fungicidas. No se encontró ninguna materia activa de tipo herbicida, acaricida, regulador del crecimiento o raticida.

- Entre los insecticidas destacaron en cantidad acumulada los grupos químicos de **las benzailureas y las diamidas**, siendo los insecticidas **triflumuron** y **clorantraniliprole** las sustancias que presentan mayor concentración en cada grupo. Las **benzailureas** con **triflumuron** y los **organofosforados** con **clorpirifos** son los grupos e individuos que acumulan mayor número de detecciones.

Se ha constatado el rol del proceso de compostaje en la eliminación de las materias activas herbicidas **oxifluorfen, MCPA y linuron** y de las materias activas insecticidas **piriproxifen, hexitiazox lufenuron y diflubenzuron** en procesos de **larga/media duración y con baja exotermia**. Así mismo se ha constatado el rol del compostaje en el aumento de la **concentración** de **DDT, clorantraniliprole y bifentrina** evidenciado el carácter recalcitrante de estas materias activas.

Finalmente, algunas materias activas (**imidacloprid, clorpirifos, triflumuron, ciflutrin y cipermetrina**) han presentado comportamientos **variables** en los diferentes procesos dificultando la definición del rol del compostaje en su eliminación. En el caso

de **clorpirifos y cipermetrina** sí se ha encontrado correlación ($r^2=0,4$) entre el porcentaje de variación de la concentración y la exotermia del proceso.

Se evidencia el potencial del compostaje para la disminución de la contaminación por plaguicidas exceptuando las materias activas más recalcitrantes, como los organoclorados, y son necesarias más investigaciones para determinar si otros factores del proceso de compostaje como pH, contenido en materia orgánica inicial, relación C/N pueden explicar esta variabilidad.

Cuando las condiciones de producción del cultivo hagan necesario el uso de plaguicidas, siempre fuera del entorno agroecológico, se recomienda la utilización de forma preferente frente a otras más recalcitrantes de las materias activas **oxifluorfen, MCPA y linuron** entre los herbicidas **piriproxifen, hexitiazox y diflubenzuron** entre los insecticidas puesto que se ha demostrado su eliminación durante el proceso de compostaje.

Del análisis de este trabajo se puede deducir la práctica inexistencia de herbicidas, e insecticidas utilizados de forma habitual por los operadores de agricultura ecológica. En las mezclas iniciales las materias activas detectadas suman en total para todos los procesos (25) 5.415 μg de sustancias plaguicidas, desglosado en 738 μg de sustancias herbicidas y 4.677 μg insecticidas. Si tenemos en cuenta toda la biomasa utilizada en las mezclas iniciales (unas 596 t) se obtendría una presencia promedio por kg de materia prima a compostar de 0,0091 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sustancias plaguicidas, (correspondientes a 0,0012 $\mu\text{g}/\text{kg}$ herbicidas y 0,0078 $\mu\text{g}/\text{kg}$ insecticidas). En el caso de compost maduro se obtendría un valor de 2.437 μg de sustancias plaguicidas, todos ellos de tipo insecticida. La producción de compost maduro se calculó en unas 298 t (suponiendo una pérdida de masa del 50% durante el proceso de compostaje), por lo que la presencia promedio en el compost utilizable en agricultura de las materias activas analizadas sería de 0,0082 $\mu\text{g}/\text{kg}$ compost. Estos valores obtenidos se sitúan por debajo de los niveles de detección de las técnicas empleadas, por lo que el resultado sería No Detectado. Podemos considerar por tanto que la presencia de contaminación por plaguicidas en este contexto es muy baja y cuando se produce lo hace de forma puntual, probablemente ligado a manejos inadecuados o al uso de insumos externos al contexto de la AE.

Estos resultados cuantifican y reflejan la presencia real de herbicidas e insecticidas en las mezclas para compostaje y compost maduros que se están utilizando en agricultura ecológica en la Comunitat Valenciana.

La agricultura ecológica de la Comunidad Valenciana a través del estudio de 25 procesos de compostaje ha demostrado ser una actividad respetuosa con el medio ambiente puesto que utiliza insumos/materias primas/ingredientes en el compostaje con muy bajas concentraciones de plaguicidas.

El desarrollo de protocolos de agrocompostaje controlados adecuadamente (seguimiento térmico del proceso y control exhaustivo de duración, volteos y riegos) ha

permitido la eliminación de los herbicidas detectados inicialmente y de 4 de los insecticidas presentes en inicio evidenciando la importancia del rol del compostaje y el control del proceso. En consecuencia, se puede concluir que los compost orientados a agricultura ecológica están limpios de compuestos herbicidas y con concentraciones de insecticida en niveles muy bajos.

No obstante, la elevada capacidad de detección del método utilizado ha permitido encontrar diferentes grupos de insecticidas en las mezclas iniciales lo que constata que a pesar de los esfuerzos de control y regulatorios, se produce una entrada de plaguicidas en el canal de agricultura ecológica por contaminación cruzada a través de los insumos permitidos para la elaboración propia de fertilizantes.

Visto el rol del proceso de compostaje en la eliminación se recomienda someter a los insumos agrícolas externos de naturaleza orgánica (estiércoles, restos de cosecha, subproductos de la industria agroalimentaria) a un proceso de agrocompostaje controlado antes de incorporarlos de nuevo al suelo o introducirlos en el entorno agroecológico como enmienda fertilizante.

6. BIBLIOGRAFIA

- Afinidad de compuestos orgánicos. Miliarium. Recuperado de <http://www.miliarium.com/prontuario/Tablas/Quimica/AfinidadOrganicos.html> [31/07/2020]
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Revel, JC (2005). Destino de los hidrocarburos aromáticos policíclicos durante el compostaje de lodos de depuradora de lagunas. *Chemosphere*, 58, págs. 449 - 458
- Arregui M.C., Puricelli E.: 2008 – Mecanismos de Acción de Plaguicidas. Dow Agosciences Argentina S.A.
- Asela, M., Tamayo, S. S., & Estrada, D. E. P. (2014). Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista cubana de Higiene y epidemiología*, 52(3), 372-387.
- Azevedo, A.S.O.N., 1998. Assessment and simulation of atrazine as influences by drainage and irrigation. An interface between RZWQM and ArcView GIS. Doctor Thesis. Iowa State University, Ames, Iowa.
- Badii, M. H., & Landeros, J. (2007). Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *CULCyT: Cultura Científica y Tecnológica*, 4(19), 21-34.5
- Barbera, J., Omenat, A., Serrano, J. L., & Sierra, T. (1989). New dimeric liquid crystals with chiral flexible spacers. *Liquid Crystals*, 5(6), 1775-1782.
- Barker, A., Bryson G.M. 2002. Biorremediación de metales pesados y sustancias tóxicas orgánicas mediante compostaje ", *The Scientific World Journal*, vol. 2.
- Bartual Sanchez J., Berenguer Subils M.J. 1984. NTP 143: Pesticidas: Clasificación y Riesgos Principales. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España – Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_143.pdf (Fecha de consulta: 1 septiembre 2020)
- Botías, C., & Sánchez-Bayo, F. (2018). Papel de los plaguicidas en la pérdida de polinizadores. *Revista Ecosistemas*, 27(2), 34-41.
- Brändli, R. C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F. X., & Tarradellas, J. (2005). Persistent Organic Pollutants in Source-Separated Compost and Its Feedstock Materials—A Review of Field Studies. *Journal of environmental quality*, 34(3), 735-760.
- Brewer, B. J. (1979). Aging of the rotator cuff. *The American journal of sports medicine*, 7(2), 102-110.
- Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T., and Bechinski, E., 2000. Literature Review: Occurrence, Degradation and Fate of Pesticides During Composting: Part II: Occurrence and Fate of Pesticides in Compost and Composting Systems. *Compost science and utilization*. Volumen 8.
- Calamari, D., & Barg, U. (1993). Evaluación del riesgo de los productos químicos usados en la agricultura mediante simples modelos de simulación. In *Prevención de la contaminación del agua por la agricultura y actividades afines: anales de la Consulta de Expertos organizada por la FAO, Santiago, Chile, 20-23 de octubre de*

1992 (pp. 225-239). Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO).

Carson, R. (2009). Silent spring. 1962.

Ciancio, A., Colagiero, M., Pentimone, I., Rosso, L. 2016. Soil Microbial Communitities and their Potential for root knot nematodes. Nematodes Management: A review Environmental Engineering and Management Journal, 15,8 1833-1839.

Clasificación de sustancias activas según modo de acción. GUIA FITOS. <https://www.guiafitos.com/content/clasificacion-de-sustancias-activas-seg%C3%BAAn-modo-de-acci%C3%B3n> [17/08/2020]

Condarco-Aguilar, G., Rejel-Encinas, S., 2016. <http://es.slideshare.net/fundacionplagbol/cartilla-informativa-plaguicidas-salud-y-medio-ambiente>.

Cremlyn, R. Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica. México Df: Limusa; 1990.

Curl, C.L., Beresford, S.A., Fenske, R.A., Fitzpatrick, A. L., Lu, C., Nettleton, J.A., Kauffman, J.D. 2015. Estimating pesticide exposure from dietary intake and organic food choices: The Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis (MESA). Environmental Health Perspectives, 123 (5): 475-483.

Cruz, J., (2009). Valoración agronómica de compost y vermicompost de alperujos mezclados con otros residuos agrícolas, efecto como enmiendas sólidas y líquidas. Universidad Politecnica de Valencia.

Dambolena, J.S., López, A.G., Meriles, J.M., Rubinstein, H.R., Zydalgo, J. A. 2012. Inhibitory effect of 10 natural phenolic compounds on *Fusarium verticilloides*. A structure-property activity relationship study. *DiFood control*, 28, 163-17.

De Boer, J. y Wester, P. (1991). Clorobifenilos y plaguicidas organoclorados en varios organismos subantárticos. *Boletín de contaminación marina*, 22 (9), 441-447.

De Corato, U., Viola, E., Arcieri, G., Valerio, V., Zimbardi, F. 2016. Use of composted agro-energy co-products and agricultural residues against soil-borne pathogens in horticultural soil-less systems *Scientia Horticulture*, 210, 166-179 DOI:10.1016/j.scienta.2016.07.027

Del Puerto Rodríguez, A. M., Suárez Tamayo, S., & Palacio Estrada, D. E. (2014). Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 52(3), 372-387.

Dutra, L. S., & Ferreira, A. P. (2019). Identificación de malformaciones congénitas asociadas a plaguicidas disruptores endocrinos en estados brasileños productores de granos. *Gerencia y Políticas de Salud*, 18(36), 1-40.

FAO, 2005. Actas del Taller Regional de Asia, Oficina Regional para Asia y el Pacífico, Bangkok.

FAO, 2014. Evaluación de la contaminación del suelo: manual de referencia. Food and Agriculture Organization. <http://www.fao.org/3/x2570s/X2570S00.htm> [31/08/2020].

- Finizio, A., Vighi, M. y Sandroni, D. (1997). Determinación del coeficiente de partición n-octanol /agua (Kow) de la revisión crítica de pesticidas y comparación de métodos. *Chemosphere*, 34 (1), 131-161.
- Fogarty, A. M., Tuovinen, O. H., 1991. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbial Rev.*, 55:225-233.
- García, I., & Dorronsoro, C. (2002). TEMA 15. Contaminación por metales pesados. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_14_3.pdf.
- García-España, L., (2020). Compostaje y vermicompostaje de residuos agrícolas. Su papel en la eliminación de fármacos en el sistema suelo-planta y sobre el desarrollo vegetal. Universidad de Valencia.
- Garrido Frenich, A., González Rodríguez, M. J., Martínez Vidal, J. L., Arrebola, F. J., & Hernández Torres, M. E. (2005). A study of the disappearance of pesticides during composting using a gas chromatography-tandem mass spectrometry technique. *Pest Management Science: formerly Pesticida Science*, 61(5), 458-466.
- Gattinger, A., Muller, A., Haeni, M., Skinner, C., Fliesssbach, A., Buchmann, N., Mäder, P., Stolze, M., Smith, P., El-Hage Scialabba, N., Niggli, U. 2012- enanced top soil carbon stocks under organic farming. *Proceedings of the National Academy Of Sciences*, 109(44): 18226-18231.
- Ghaly, AE, Alkoik, F. y Snow, A. (2007). Degradación de pirimifos-metilo durante el compostaje termofílico de residuos de plantas de tomate de invernadero. *Ingeniería de biosistemas canadiense*, 49 , 6.
- Goyal, S., Dhull, S.K., Kapoor, K.K. 2005. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. *Bioresource Technology*, 96, 14, 1584-1591.
- Hassen, A., Belguith, K., Jeddi, N., Cherif, M. and Boudabous, A. 2001. Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresource Technology*. 80:217 – 225.
- Hellström, A., Nilsson, M. L., & Kylin, H. (2011). Current-use and organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the biodegradable fraction of source separated household waste, compost, and anaerobic digestate. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86(1), 60-64.
- Hermosín, M. C., (2011). Agricultura y plaguicidas.
- Herner, Ž., Kučić, D., & Zelić, B. (2017). Biodegradation of imidacloprid by composting process. *Chemical Papers*, 71(1), 13-20.
- Houot, S., Verge-Leviel, C. y Poitrenaud, M. (2012). Mineralización potencial de diversos contaminantes orgánicos durante el compostaje. *Pedofera*, 22 (4), 536-543.
- HRAC, 2020. Clasificación de los herbicidas según modo de acción. Recuperado de <https://hracglobal.com/tools/classification-lookup>.

Iannacone Oliver, J. A. (2016). Impacto de plaguicidas en la abeja melífera. Universidad Ricardo Palma, Lima, Perú.

Jemai, I., Aissa, N. B., Gallali, T. 2013. Effects of municipal reclaimed wastewater irrigation on organic and inorganic composition of soil and groundwater in Souhil Wadi Area (Nabeul, Tunisia). *Hydrology: Current Research*, 4, 4, 160.

IRAC, 2020. Clasificación de los insecticidas según modo de acción. Recuperado de <https://irac-online.org/modes-of-action/>

Jorge-Mardomingo, I., Jiménez-Hernández, M.E., Moreno, L., de la Losa, A., de la Cruz, M.T., Casermeiro, M.A. 2015. Application of high doses of organic amendments in Mediterranean agricultural soil: an approach for assessing the risk of groundwater contamination. *Catena* 131, 74-83.

Kawata, K., Nissato, K., Shiota, N., Hori, T., Asada, T. y Oikawa, K. (2006). Variación en las concentraciones de pesticidas durante el compostaje de desperdicios de comida y excrementos de aves. *Boletín de contaminación ambiental y toxicología*, 77 (3), 391-398.

Kupper, T., Bucheli, T. D., Brändli, R. C., Ortelli, D., & Edder, P. (2008). Dissipation of pesticides during composting and anaerobic digestion of source-separated organic waste at full-scale plants. *Bioresource technology*, 99(17), 7988-7994.

Larson S.J., Capel P.D., Goolsby D.A., Zuagg S.D., Sandstrom M.W., 1995. Relación entre el uso de plaguicidas y el flujo fluvial en la cuenca del río Mississippi, *Chemosphere*, 31:3305 – 3321.

Lee, K.S., Choe, Y. C., Park, S.H., 2015. Measuring the environmental effects of organic farming: a meta-analysis of structural variables in empirical research. *Journal Environ. Manage.*, 162:263-274.

Leifeld, J., Fuhrer, J., 2010. Organic farming and soil carbon sequestration: what do we really know about the benefits? *Ambio*, 39(8): 585-599.

López, M.J., Masaguer, A., Paredes, C., Roca, L., Ros, M., Salas, M.C., Boluda, 2015. III Residuos orgánicos: Aspectos agronómicos y medioambientales. 1 Residuos orgánicos y agricultura intensiva. En: Moreno J., Moral JL, García-Morales, Pascual, J.A., Bernal, M.P. de residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 313 p.

Malaj, E., Peter, C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C. P., Usseglio-Polatera, P., ... & Schäfer, R. B. (2014). Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(26), 9549-9554.

Manahan, S. E. (2017). *Environmental chemistry*. CRC press.

Morales Ovalles, Y., Miranda de Contreras, L., & Di Bernardo Navas, M. L. (2014). Neurotoxicidad de los plaguicidas como agentes disruptores endocrinos: Una revisión. *Revista del Instituto Nacional de Higiene Rafael Rangel*, 45(2), 96-119.

Munkittrick, K. R., Servos, M. R., Van Der Kraak, G. J., McMaster, M. E., Portt, C. B., & Van Den Heuvel, M. R. (1994). Survey of receiving-water environmental impacts

associated with discharges from pulp mills: 2. Gonad size, liver size, hepatic erod activity and plasma sex steroid levels in white sucker. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 13(7), 1089-1101.

Norton, L., Johnson, P., Joys, A., Stuart, R., Chamberlain, D., Feber, R., Firbank, L., Manley, W., Wolfe, M., Gihart, B., Mathew, F., Macdonald, D., Fuller, R.J., 2009. Consequences of organic and Non-Organic Farming Practices for Field, Farm and Landscape Complexity. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 129 (1-3):221-27

NSMAFF, 2004. Environmental Guidelines for Nursery and Turf Industry. Best Agricultural Waste Management Plans. Halifax, NS: Nova Scotia Ministry of Agriculture, Food and Fisheries.

Oates, L., Cohen, M., Braun, L., Schembri, A., Taskova, R., 2014. Reduction in urinary organophosphate pesticide metabolites in adults after a week-long organic diet. *Environmental research*, 132: 105-111.

OMAFRA. 2004. Best Management Practices. Horticultural Crops. Toronto, ON: Ontario Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs.

Pakou, C., Kornaros, M., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (2009). On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. *Bioresource Technology*, 100(4), 1634-1642.

Pimentel, D., & Levitan, L. (1986). Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. *Bioscience*, 36(2), 86-91.

Pitarch Arquimbau, M. E. (2001). Desarrollo de metodología analítica para la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados en muestras biológicas humanas. Universitat Jaume I.

Rangaraj, T., Somasundaram, E., Amanullah, M. M., 2007. Effect of agro-industrial wastes on soil properties and yield of irrigated finger millet (*Eleusine coracana* L. Gaertn) in coastal soil. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3, 3, 153-156.

Rao, N., Grethlein, H.E., and Reddy, C.A., 1996. Effect of temperature on composting of atrazine-amended lignocellulosic substrates. *Compost Sci. Util.* 4(3), 83-88.

Ryan, J.A. and Chaney, R.L. (1993) Regulation of municipal sew sludge under the Clean Water Act Section 503: a model for exposure and risk assessment for MSW compost. In *Science and Engineering of Composting*.

Sanchez Bravo, A. (2006). *Agua: un recurso escaso*. Arcibel: Sevilla.

Semple, K. T., Reid, B. J., & Fermor, T. R. (2001). Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental pollution*, 112(2), 269-283.

Shimp, R.J. (1993) Assessing the environmental safety of synthetic materials in municipal solid waste derive compost. In *Science and Engineering of Composting*. Hoitink, H.A.J. and Keener, H.M., Eds. Renaissance Press, Worthington, OH. pp. 383-400. 28.

- Sikora, L.J. (1998) Benefits and drawbacks to composting organic by-products. In *Beneficial Co-utilization of Agricultural, Municipal, and Industrial By-products*. Brown, S., Angle, J.S., and Jacobs, L., Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands. pp. 69–77.
- Silva, V., Mol, H. G., 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.
- Stark JD, Banks JE, Vargas R (2004) How risky is risk assessment: The role that life history strategies play in susceptibility of species to stress. *Proc Natl Acad Sci USA* 101(3):732–736.
- Torstensson, L., & Stenström, J. (1990). Persistence of herbicides in forest nursery soils. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 5(1-4), 457-469.
- Tuck, S.I., Wingvidist, C., Mota, F., Ahnström, J., Turnbull, L.A., Bengtsson, J., 2014. Land-use intensity and the effects of organic farming on biodiversity: a hierarchical meta-analysis. *J. Appl. Ecol.*, 51:746-755.
- Tuomela, M., Vikman, M., Ataca, A. and Itävara, M. 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*. 72:169 – 183.
- Tuomisto, H.L., Hodge, I.D., Riordan, P., Macdonald, D.W. 2012. Does organic farming reduce environmental impacts? A meta-analysis of European research. *Journal. Environ. Manage.*, 112:309-320.
- Vethanayagall, JG, Meyer, HJ y Carey, DR (1993). Evaluación de un sistema de eliminación en finca de bajos insumos para tritluralina, ciflutrina y mancozeb.
- Vischetti, C., Monaci, E., Cardinali, A., Casucci, C., & Perucci, P. (2008). The effect of initial concentration, co-application and repeated applications on pesticide degradation in a biobed mixture. *Chemosphere*, 72(11), 1739-1743.
- Williams, R.T. and Keehan, K.R., 1993. Hazardous and industrial waste composting. In *Science and Engineering of Composting*. Hoitink, H.A.J. and Keener, H.M., Eds. Renaissance Press, Worthington, OH. pp. 363–382.
- Weed, D.A.J., Kanwar, R.S., Cambardella, C., and Moorman, T.B. (1998) Alachlor dissipation in shallow cropland soil. *J. Environ. Qual.* 27, 767–776.
- Weed, D.A.J., Kanwar, R.S., and Salvador, R.J., 1999. A simple model of alachlor dissipation. *J. Environ. Qual.* 28, 1406–1412.