

Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D



RESUMEN

(Conforme a 40 CFR, Parte 152, este resumen estará disponible para su difusión pública después de su registro.)

TÍTULO DEL ESTUDIO:

Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

REQUISITOS DE INFORMACIÓN: 40CFR158 Subparte N, Pauta 835.8100

AUTORES: P. L. Havens, D. E. Hillger, S. A. Cryer

FECHA DE FINALIZACIÓN DEL ESTUDIO:

20 de agosto de 2012

LABORATORIOS QUE LLEVAN A CABO EL ESTUDIO:

Dow AgroSciences LLC, Regulatory Laboratories, Indianápolis Lab 9330 Zionsville Road Indianápolis, Indiana 46268.

Paragon Research, 6773 Woodcliff Circle Zionsville, IN 46077.

Product Safety Labs 2394 US Highway 130 Dayton, Nueva Jersey 08810.

NÚMERO DE ESTUDIO:

120931

Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

Se realizó un experimento de volatilidad a escala de campo para medir y comparar la pérdida de masa de vapor de 2,4-D éster etilhexílico (EHE), 2,4-D sal dimetilamina (DMA) y 2,4-D sal colina. En 2010 y 2011, se realizaron tratamientos separados de las tres formas con equipos de pulverización a escala comercial en parcelas en centros ubicados en Indiana, Arkansas y Georgia. Los muestreadores de aire fuera de la parcela recolectaron residuos del herbicida en el aire a intervalos sucesivos durante un máximo de 72 horas después del tratamiento. Se aplicaron métodos de retrocálculo indirecto con el modelo de dispersión del aire ISCST-3 para estimar los flujos de vapor de las tres formas de 2,4-D con el tiempo, a partir de las concentraciones medidas en el aire y las observaciones meteorológicas registradas. Se aplicaron algoritmos adicionales, denominados "mejor método de retrocálculo" a los resultados para permitir un cálculo óptimo de los flujos de masa por hora de cada tratamiento.

La mayor parte de la pérdida de masa del 2,4-D ocurrió dentro de las 12 horas siguientes a la aplicación en todas las parcelas tratadas. En los ensayos de 2010, en el transcurso de 65 horas de muestreo, la pérdida calculada de la forma EHE de 2,4-D fue del 1,55 % de la aplicada en suelo desnudo y del 2,19 % en el follaje de la soja. En el caso de la sal DMA, se perdió 0,62 % y 1,58 % en el suelo desnudo y en el follaje respectivamente, mientras que las pérdidas correspondientes de la sal colina fueron 0,2 % y 0,3 % de lo aplicado. En los tratamientos de 2011, transcurridas más de 72 horas de muestreo, las pérdidas estimadas de los doseles de los cultivos de soja y algodón fueron similares. Las pérdidas de éster promediaron el 5,5 % de lo aplicado, mientras que las pérdidas de sal colina y DMA promediaron el 1,32 % y el 0,096 %, respectivamente. En promedio, estos resultados se traducen en una reducción de más del 94 % de la pérdida volátil de la sal colina en comparación con el éster y una reducción del 86 % en comparación con la forma de sal DMA.

Los flujos resultantes se utilizaron para parametrizar el modelado preliminar de los campos representativos de tamaño comercial. Sobre la base de los criterios de valoración de las lesiones de las plantas en invernaderos, es probable que las dosis estimadas de 2,4-D de 6 horas resultantes de las formas salinas de 2,4-D estén por debajo de los umbrales de lesión de las plantas, mientras que las simulaciones con éster indican la posibilidad de que se produzcan efectos visibles. Este informe es la actualización de una corrección de un error que reemplaza al estudio número 101712 (EPA MRID 48862902).

DECLARACIÓN DE NO RECLAMACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD DE DATOS

Compuesto: 2,4-D, glifosato

Título: Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

No se hace ninguna reclamación de confidencialidad, bajo ningún concepto, por cualquier información contenida en este documento. Reconozco que la información no designada como dentro del alcance de la sección 10 (d)(1)(A), (B), o (C) de la FIFRA (Ley Federal de Insecticidas, Fungicidas, y Rodenticidas) y que esté relacionada con un pesticida registrado o previamente registrado no tiene derecho a recibir tratamiento confidencial y puede divulgarse al público, sujeto a las disposiciones relativas a la divulgación a entidades multinacionales según la sección 10(g) de la FIFRA.

Compañía: Dow AgroSciences LLC

Representante de la compañía: D. Fonseca

Cargo: gerente de Asuntos Normativos

Fecha: 20 de agosto de 2012

ESTA INFORMACIÓN PUEDE CONSIDERARSE CONFIDENCIAL EN PAÍSES FUERA DE LOS ESTADOS UNIDOS.

DECLARACIÓN DE CUMPLIMIENTO DE LAS NORMAS DE BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO.

Título: Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

Este informe representa los datos generados después de la fecha de vigencia de las Normas de Buenas Prácticas de Laboratorio de conformidad con la FIFRA de la EPA.

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos Título 40 del Código de Reglamentos Federales (CFR), Parte 160, REGISTRO FEDERAL, 17 de agosto de 1989 Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos ENV/MC/CHEM(98) 17, París, 26 de enero de 1998

Este estudio no reúne los requisitos del 40 CFR, Parte 160.

D. Fonseca, patrocinador, Dow AgroSciences LLC.

Fecha: 20 de agosto de 2012

D. Fonseca, presentador, Dow AgroSciences LLC.

Fecha: 20 de agosto de 2012

P. L. Havens, director/autor del estudio, Dow AgroSciences LLC

Fecha de finalización del estudio: 20 de agosto de 2012

DECLARACIÓN DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

Compuesto: 2,4-D, glifosato

Título: Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

Fecha de inicio del estudio: 1 de junio de 2010

Fecha de finalización del estudio: 20 de agosto de 2012

Estudio no BPL

P. L. Havens, autor, Dow AgroSciences LLC. Fecha: 20 de agosto de 2012.

D. E. Hillger, coautor, Dow AgroSciences LLC. Fecha: 16/8/2012.

S. A. Cryer, coautor, Dow AgroSciences LLC. Fecha: 16/8/2012.

T. C. Blewett, líder del equipo de Asuntos Normativos, Dow AgroSciences LLC. Fecha: 20 de agosto de 2012.

I. J. van Wesenbeeck, revisor, Dow AgroSciences LLC.

Fecha: 20 de agosto de 2012.

B. A. Houtman, gerente, Dow AgroSciences LLC. Fecha: 20 de agosto de 2012.

PERSONAL DEL ESTUDIO

Título: Informe actualizado: Volatilidad de campo de diferentes formas de 2,4-D

Director del estudio: P. L. Havens, Ciencias Regulatorias y Asuntos Gubernamentales de DAS, Exposición al campo y efectos.

Otro personal del estudio: D. E. Hillger, Centro Tecnológico de Sistemas de Ejecución de DAS; S. A. Cryer, Tecnología de la Información y Análisis de Datos de DAS; A. Rotondaro, Paragon Research; L. Siders, Paragon Research; B. Siders, Paragon Research; J. Boyer, Purdue University Davis Research Farm; G. E. D. Dial, Ciencias Regulatorias y Asuntos Gubernamentales de DAS, Ciencias Analíticas; R. B. Lassiter, Investigación y Desarrollo sobre Protección de Cultivos de DAS; J. S. Richburg, Investigación y Desarrollo sobre Protección de Cultivos de DAS; A. Xu, Product Safety Laboratories; C. Bonetti, Product Safety Laboratories.



Índice

1. RESUMEN

2. INTRODUCCIÓN

3. MATERIALES Y MÉTODOS

- 3.1. Diseño del estudio de campo
 - 3.1.1. Caracterización del suelo
 - 3.1.2. Material sometido a prueba
 - 3.1.3. Detalles de aplicación
 - 3.1.4. Obtención de muestras de aire
 - 3.1.5. Monitoreo meteorológico y posprocesamiento:
 - 3.1.6. Bioensayos con plantas
- 3.2. Análisis de las muestras de aire
- 3.3. Modelado del transporte aéreo de 2,4-D
 - 3.3.1. Metodología de modelado
 - 3.3.2. Retrocálculo del flujo
 - 3.3.3. Extrapolación

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

- 4.1. Condiciones meteorológicas
- 4.2. Concentraciones de 2,4-D en el aire
- 4.3. Resultados de los bioensayos con plantas
 - 4.4.1. Retrocálculos en parcelas individuales
 - 4.4.2. Retrocálculos de flujo optimizados con el MMRC
- 4.5. Extrapolación a campos de mayor tamaño

5. CONCLUSIONES

6. RETENCIÓN DE REGISTROS Y RECONOCIMIENTOS

7. REFERENCIAS

8. APÉNDICE A: MÉTODOS ANALÍTICOS

- 8.1. Centros de 2010
- 8.2. Centros de 2011

9. APÉNDICE B: REGISTROS

- METEOROLÓGICOS**
 - 9.1. Farmland, IN
 - 9.2. Fowler, IN
 - 9.3. Little Rock, AR
 - 9.4. Ty Ty, GA

10. APÉNDICE C: RESULTADOS ANALÍTICOS DE 2010

- 10.1. Conjuntos de datos analíticos
- 10.2. Resumen de concentración en el aire; Centro de Farmland, IN
- 10.3. Resumen de concentración en el aire; Centro de Fowler, IN

11. APÉNDICE D: RESULTADOS ANALÍTICOS DE 2011

- 11.1. Informe analítico del PSL
- 11.2. Resumen de concentración en el aire; Centro de Little Rock, AR
- 11.3. Resumen de concentración en el aire; Centro de Ty Ty, GA

12. APÉNDICE E: CÁLCULOS DE ITERACIÓN DEL FLUJO EN PARCELAS INDIVIDUALES

13. APÉNDICE F: OPTIMIZACIÓN DEL MMRC DE LOS FLUJOS DE CAMPO. RESUMEN DE RESULTADOS

- 13.1. Farmland, IN
- 13.2. Fowler, IN
- 13.3. Little Rock, AR
- 13.4. Ty Ty, GA

1. RESUMEN

Se realizó un experimento de volatilidad a escala de campo para medir y comparar la pérdida de masa de vapor de 2,4-D éster etilhexílico (EHE), 2,4-D sal dimetilamina (sal DMA) y 2,4-D sal colina. En 2010, se realizaron tratamientos separados de las tres formas con equipos de pulverización a escala comercial en tres parcelas en centros ubicados en Fowler y Farmland, Indiana. Las parcelas de Fowler eran de suelo desnudo labrado mientras que las parcelas en Farmland contenían plantas maduras de soja. Los experimentos de 2011 incluyeron cuatro tratamientos, en los que se agregó una fórmula experimental de 2,4-D sal colina más glifosato a la lista de tratamientos, y todos los tratamientos se realizaron en los doseles de las plantas. Los muestreadores de aire fuera de la parcela, colocados en los ocho puntos cardinales y ordinales alrededor de las parcelas a 5 y 15 metros de los bordes de estas, recolectaron residuos del herbicida en el aire a intervalos sucesivos durante un máximo de 72 horas después del tratamiento.

Se aplicaron métodos de retrocálculo con el modelo de dispersión del aire ISCST-3 para estimar los flujos de vapor de las tres formas de 2,4-D con el tiempo a partir de las concentraciones medidas en el aire y las observaciones meteorológicas registradas. Se aplicaron algoritmos adicionales, denominados "mejor método de retrocálculo" a los resultados para permitir un cálculo óptimo de los flujos de masa por hora de cada tratamiento.

La mayor parte de la pérdida de masa del 2,4-D ocurrió dentro de las 12 horas siguientes a la aplicación en todas las parcelas tratadas. En los

ensayos de 2010, en el transcurso de 65 horas de muestreo, la pérdida calculada de la forma EHE de 2,4-D fue del 1,55 % de la aplicada en suelo desnudo y del 2,19 % en el follaje de la soja. En el caso de la sal DMA, se perdió 0,62 % y 1,58 % en el suelo desnudo y en el follaje respectivamente, mientras que las pérdidas correspondientes de la sal colina fueron 0,2 % y 0,3 % de lo aplicado. En los tratamientos de 2011, transcurridas más de 72 horas de muestreo, las pérdidas estimadas de los doseles de los cultivos de soja y algodón fueron similares. Las pérdidas de éster promediaron el 5,5 % de lo aplicado, mientras que las pérdidas de sal colina y DMA promediaron el 1,32 % y el 0,096 %, respectivamente. En promedio, estos resultados se traducen en una reducción de más del 94 % de la pérdida volátil de la sal colina en comparación con el éster y una reducción del 86 % en comparación con la forma de sal DMA.

Los flujos resultantes se utilizaron para parametrizar el modelado preliminar de los campos representativos de tamaño comercial. Sobre la base de los criterios de valoración de las lesiones de las plantas en invernaderos, es probable que las dosis estimadas de 2,4-D de 6 horas resultantes de las formas salinas de 2,4-D estén por debajo de los umbrales de lesión de las plantas, mientras que las simulaciones con éster indican la posibilidad de que se produzcan efectos visibles. Este informe es la actualización de una corrección de un error que reemplaza al estudio número 101712 (EPA MRID 48862902).

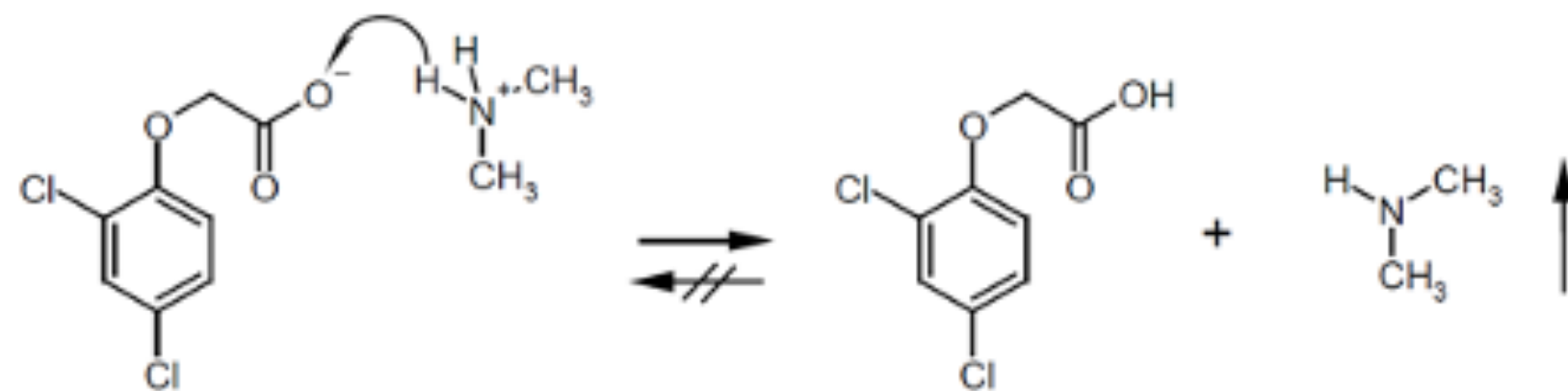


2. INTRODUCCIÓN

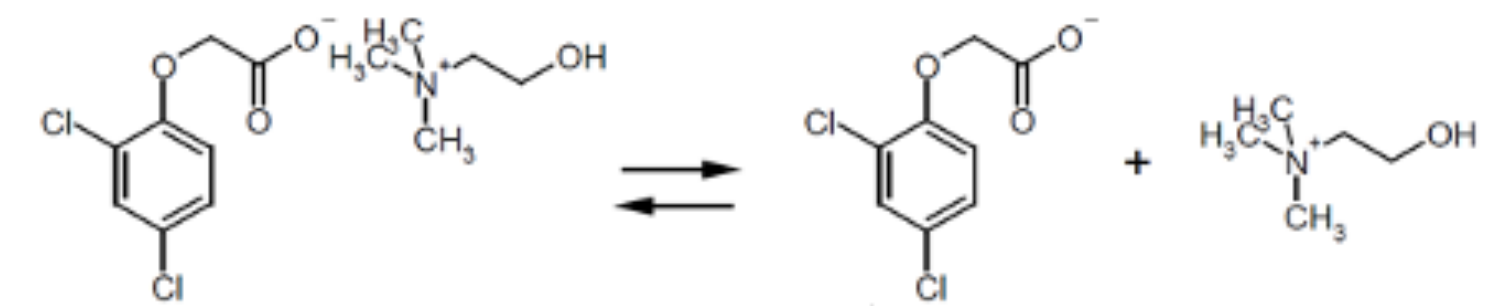
El movimiento fuera del objetivo de los productos de protección de cultivos mediante diversos mecanismos ha representado un desafío constante para la agricultura en su conjunto durante varias décadas.(1, 2). El movimiento visible de los materiales por deriva de pulverización o transporte por escorrentía puede detectarse con relativa facilidad y pueden implementarse las medidas de mitigación apropiadas. Sin embargo, el movimiento en la fase de vapor es invisible a simple vista y solo puede manifestarse en efectos a largo plazo y sutiles fuera del objetivo.

En el caso de los herbicidas fenoxi, como el 2,4-D (ácido 2,4-dicloro- fenoxiacético) y otros herbicidas con modos de acción auxínicos, los síntomas de daño visibles pueden aparecer en plantas sensibles en cuestión de días y con cantidades muy pequeñas de exposición (3, 4). Muchos de los informes sobre daños y las investigaciones con 2,4-D se llevaron a cabo específicamente entre las décadas del 50 y 70, principalmente con las diversas formas de ésteres de cadena lateral corta del herbicida (5), donde las pérdidas de vapor podían ser bastante altas. Las formas más modernas de sal amónica de 2,4-D han reducido en gran medida el potencial de volatilidad.

Aunque, en general, no son volátiles, las diferentes formas salinas de los herbicidas ácidos pueden exhibir un comportamiento de volatilidad esencialmente distinto. En el desarrollo de la sal colina de 2,4-D, con el apoyo del sistema de control de malezas Enlist1 , se llevó a cabo una extensa investigación para cuantificar y caracterizar la volatilidad de varias sales de 2,4-D. (6). El trabajo indicó que las diferencias en la volatilidad potencial no estaban relacionadas con la presión de vapor inherente del compuesto puro en sí, sino más bien con la química ácido-base activa en la solución y/o en las superficies. En el caso de la sal DMA estándar comercial, se postuló el siguiente mecanismo para pérdidas volátiles:



Se halló que el complejo salino (lado izquierdo de la ecuación química) era relativamente inestable desde el punto de vista térmico, debido a la protonación del anión 2,4-D. El resultado es la formación de la dimetilamina no cargada, que puede volatilizarse con facilidad (Pv>10 MPa), lo cual produce la ecuación hacia la derecha y da como resultado la fórmula del propio ácido 2,4-D (que tiene un Pv de alrededor de 0,02 MPa) que también puede volatilizarse. En el caso de la sal colina, se aplica el siguiente mecanismo:



La protonación del ácido no ocurre y, por lo tanto, no se forma el ácido 2,4-D; se mantiene el equilibrio entre el complejo salino y el anión 2,4-D, que tiene un potencial muy bajo de pérdida volátil. Estos resultados dieron lugar al desarrollo de fórmulas de herbicidas que contenían 2,4-D sal colina, como las probadas en el campo en el presente estudio de campo. Como "control positivo", se incluyó en el diseño del estudio la forma de éster estándar comercial actual de 2,4-D (EHE). El 2,4-D EHE puro tiene una presión de vapor de aproximadamente 0,48 MPa y, por lo tanto, debería presentar una pérdida de vapor mucho mayor que cualquiera de las formas salinas probadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Diseño del estudio de campo

En 2010 y 2011, se estableció un total de cuatro centros experimentales separados, dos por año. En el estudio de 2010, se utilizaron parcelas en la Dow AgroSciences Midwest Field Experiment Station (Estación Experimental de Campo del Medio Oeste) cerca de Fowler, IN y en la Purdue University Davis Experimental Farm (Granja Experimental Davis), cerca de Farmland, IN. Los experimentos de 2011 se llevaron a cabo en centros privados cerca de Little Rock, Arkansas y Ty Ty, Georgia.

Se establecieron tres y cuatro parcelas de tratamiento en cada centro en 2010 y 2011, respectivamente. El centro de Fowler era de suelo desnudo recientemente labrado, mientras que las parcelas de Farmland se establecieron en subsecciones de tres campos de soja distintos. La altura de la soja era de aproximadamente 30 cm, con un cierre del dosel de aproximadamente 80 %. En Arkansas, la aplicación se realizó también en el cultivo de soja, aunque en una etapa de crecimiento más temprana que en Farmland; las plantas tenían entre 12 y 15 cm de altura y la cobertura del dosel era de aproximadamente 15 %. En Georgia, las aplicaciones se realizaron en plantas de algodón de aproximadamente 50 cm de altura, con un dosel vegetal estimado del 40 %.

Las parcelas tenían diferentes tamaños y recibieron diferentes tasas de aplicación para permitir una detección eficiente del material volatilizado, y se tuvo en cuenta las presiones de vapor relativas y las observaciones de volatilidad en el invernadero de las diferentes formas aplicadas de 2,4-D. Las parcelas eran más o menos cuadradas. Los tamaños de las parcelas y las tasas que se aplicaron se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2, para los años 2010 y 2011, respectivamente.

Table 1 – 2010 Treatment list

| Site | Treatment | Plot size (ha) | Application rate (kg 2,4-D ae/ha) |
|--------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Farmland, IN | 1 – 2,4-D choline (GF-2654) | 2.35 | 4.48 |
| | 2 -2,4-D DMA | 2.35 | 2.24 |
| | 3- 2,4-D EHE | 0.25 | 1.12 |
| Fowler, IN | 1-2,4-D choline (GF-2654) | 1.73 | 5.64 |
| | 2-2,4-D DMA | 1.72 | 2.94 |
| | 3-2,4-D EHE | 0.25 | 1.12 |

Table 2 – 2011 Treatment list

| Site | Treatment | Plot size (ha) | Application rate (kg 2,4-D ae/ha) |
|-----------------|--|----------------|-----------------------------------|
| Little Rock, AR | 1-2,4-D choline (GF-2654) | 2.2 | 4.48 |
| | 2 – 2,4-D choline + glyphosate DMA (GF-2726) | 2.23 | 9.19 |
| | 3 – 2,4-d DMA | 2.20 | 0.46 |
| | 4 – 2,4-D EHE | 0.24 | 0.46 |
| TyTy, Georgia | 1 -2,4-D choline + glyphosate DMA (GF-2726) | 2.22 | 8.85 |
| | 2 – 2,4-D choline (GF-2654) | 2.22 | 4.48 |
| | 3 – 2,4-D DMA | 2.22 | 0.46 |
| | 4 – 2,4-D EHE | 0.26 | 0.46 |

Los muestreadores de aire se colocaron en un diseño de rueda y radio a 5 y 15 metros de cada extremo de campo tratado (Figura 1; A = anillo receptor interno; B= anillo receptor externo). En los ocho puntos cardinales y ordinales de cada parcela, se montaron bombas de muestreo de aire de bajo volumen (números de modelo SKC 224-44XR, 224-PCXR8 y 224-52) en postes, con un total de 16 muestreadores por parcela. Los muestreadores se colocaron a una altura de 30 cm en Fowler, 50 cm en Farmland (aproximadamente a la altura de la parte superior del dosel de la soja), 15 cm en Arkansas (a la altura del dosel de la soja), y 50 cm en Georgia (a la altura del dosel del algodón). Las ubicaciones de los límites de las parcelas y los muestreadores se registraron con coordenadas de GPS, que se utilizaron en la elaboración de los archivos de entrada del modelado de la dispersión del aire necesarios para estimar el flujo transitorio de cada parcela de forma indirecta. En las Figuras 2 a 5 se muestra la vista aérea de los cuatro centros.

Figura 1: Esquema de la parcela.

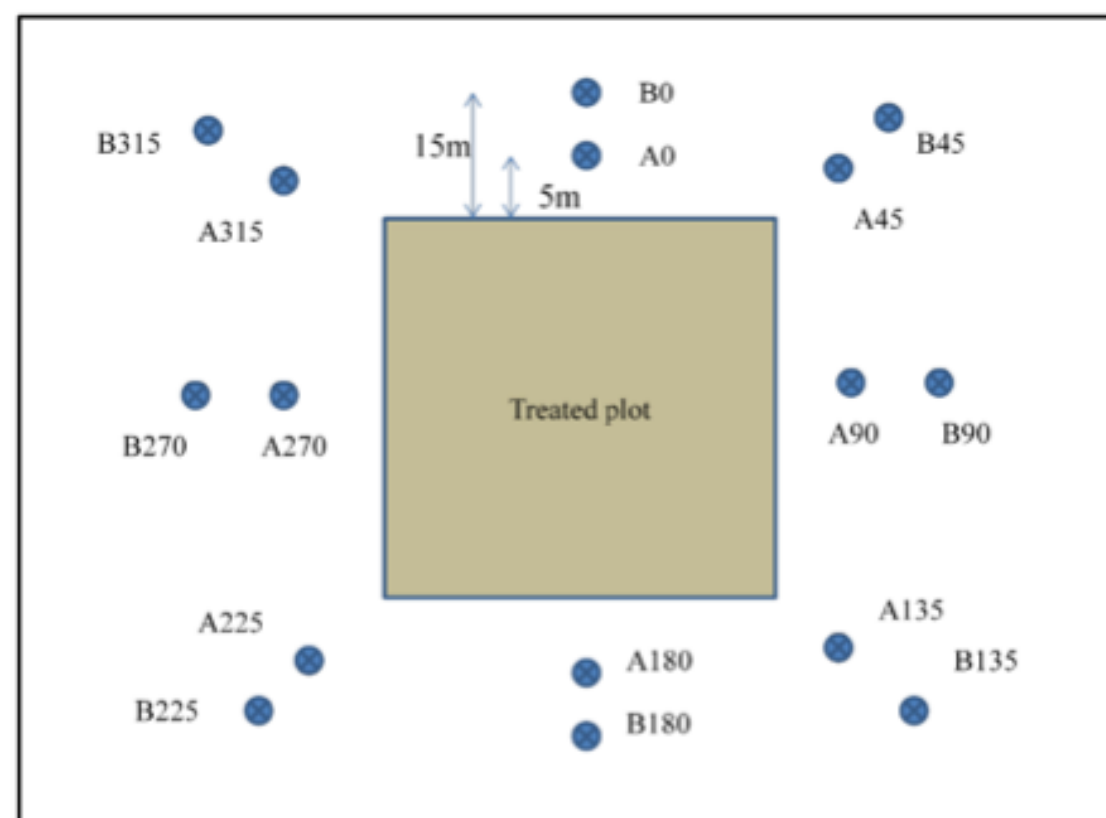


Figura 2: overview, Farmland, IN site



Figura 3: overview, Fowler, IN site



Figura 4: overview, Arkansas site

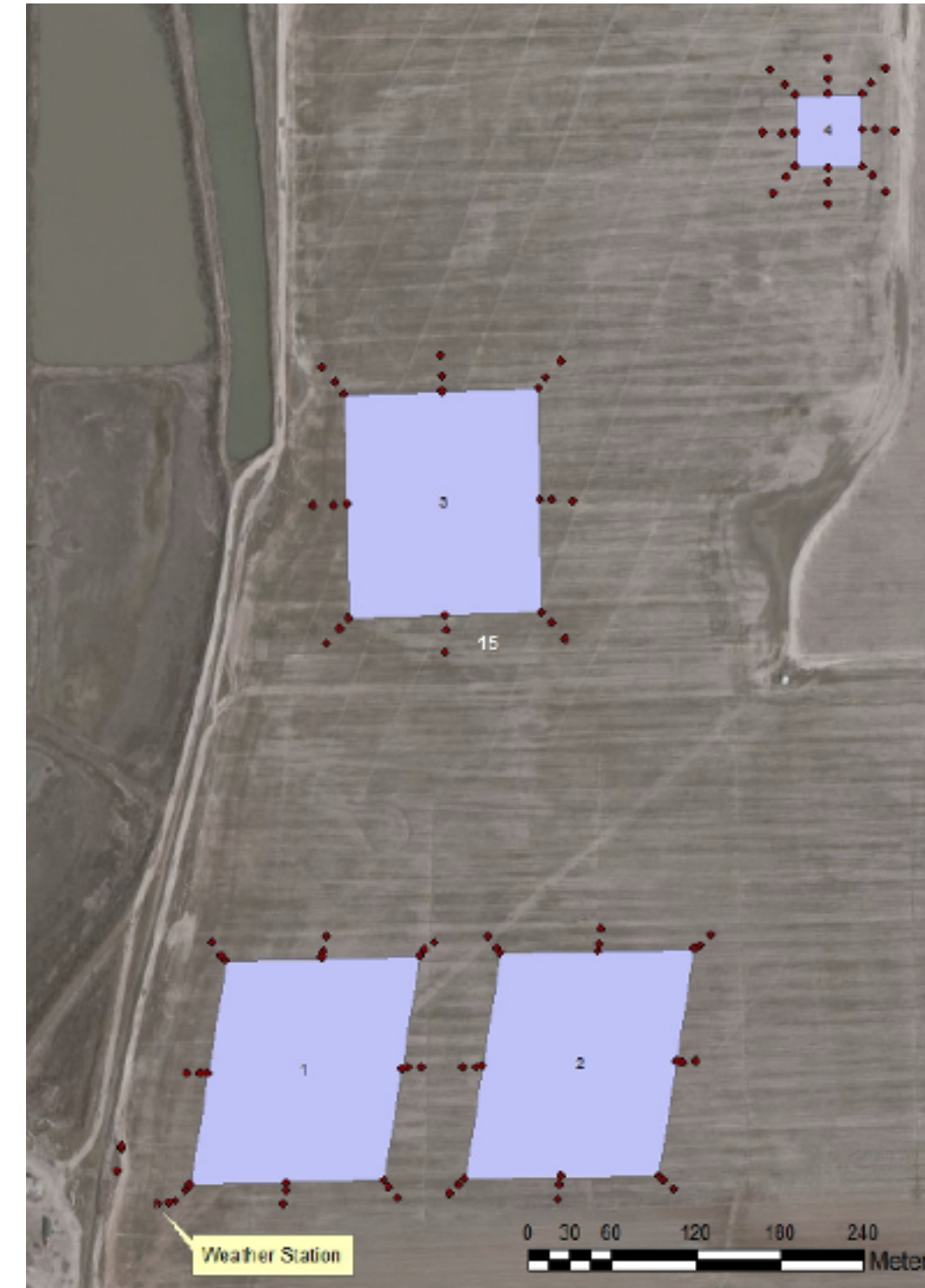
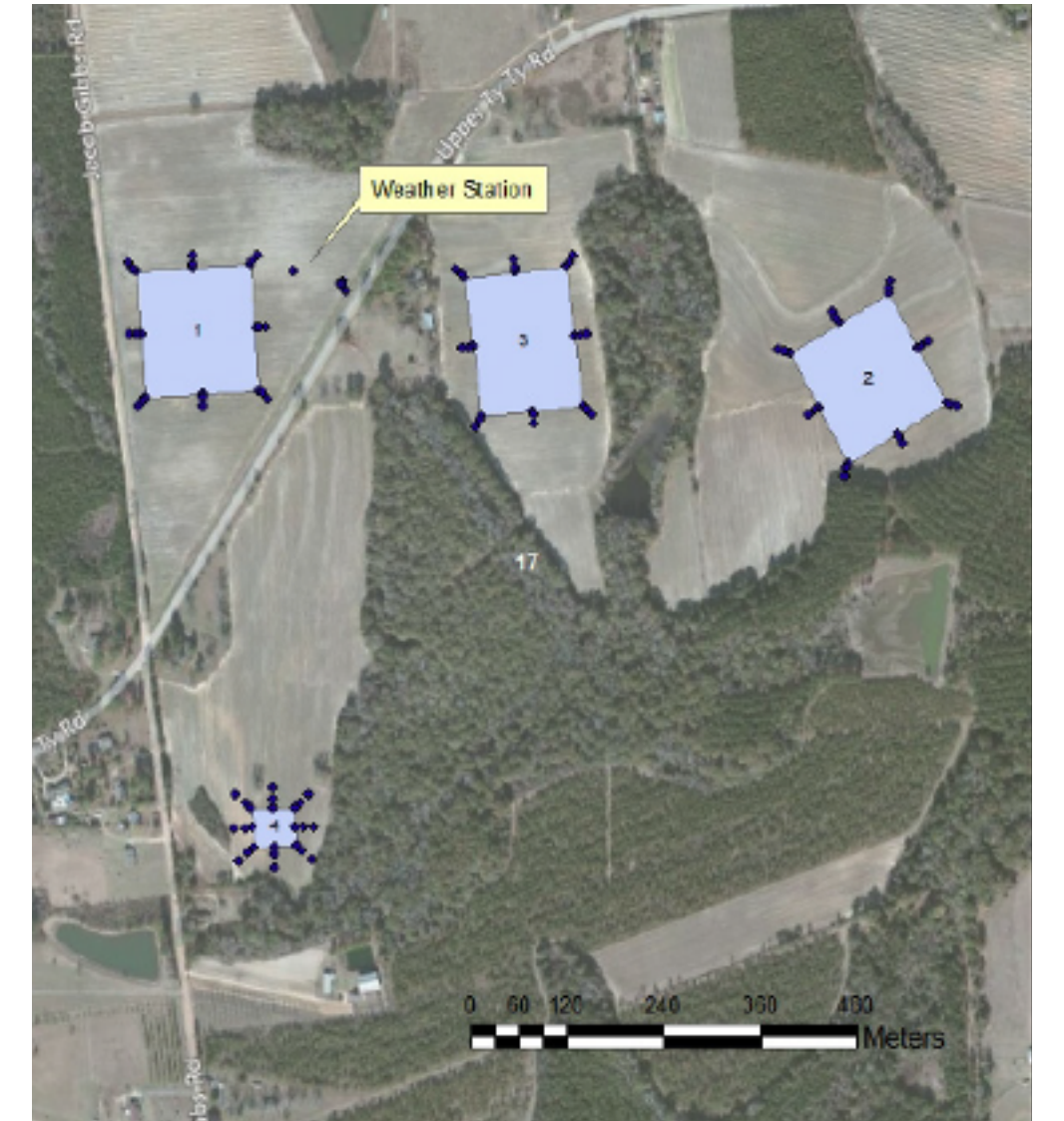


Figura 5: overview, Georgia site



3.1.1. Caracterización del suelo

Sobre la base de la información de sondeo del suelo (7, las fases del suelo contenidas en las parcelas se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4, para los centros de 2010 y 2011, respectivamente.

Tabla 3: Información de sondeo del suelo; centros de 2010.

Tabla 3: Información de sondeo del suelo; centros de 2010. -----

| Centro y tratamiento | Nombre de la unidad cartográfica | Porcentaje de área |
|----------------------|--|--------------------|
| Farmland; parcela 1 | Suelo franco-limoso en Blount, pendientes de 0 a 1 % | 54 % |
| | Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Pewamo | 46 % |
| Farmland; parcela 2 | Suelo franco-limoso en Blount, pendientes de 0 a 1 % | 20 % |
| | Suelo franco-limoso en Glynwood, pendientes de 1 a 4 % Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Pewamo | 33 % 47 % |
| Farmland; parcela 3 | Suelo franco-limoso en Blount, pendientes de 0 a 1 % | 31 % |
| | Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Pewamo | 69 % |
| Fowler; parcela 1 | Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Drummer, sustrato arenoso estratificado | 57 % |
| | Suelo franco-limoso en Foresman, sustrato labrado, pendientes de 1 a 5 %, erosionado | 18 % |
| | Variante de arcilla limosa en Wamers, no drenado | 21 % |
| | Suelo franco-limoso en Whitaker, pendientes de 0 a 3 % | 3 % |
| Fowler; parcela 2 | Suelo franco-limoso en Darroch, sustrato labrado | 1 % |
| | Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Drummer, sustrato arenoso estratificado | 94 % |
| | Variante de arcilla limosa en Wamers, no drenado | 5 % |
| Fowler; parcela 3 | Suelo franco-limoso en Blount, pendientes de 0 a 1 % | 31 % |
| | Suelo arcillo-limoso y franco-limoso en Pewamo | 69 % |

Tabla 4: Información de sondeo del suelo; centros de 2011. -----

| Centro y tratamiento | Nombre de la unidad cartográfica | Porcentaje de área |
|------------------------|--|--------------------|
| Little Rock; parcela 1 | Suelo franco-limoso de Hebert, pendientes de 0 a 1 % | 100 % |
| Little Rock; parcela 2 | Suelo franco-limoso de Hebert, pendientes de 0 a 1 % | 100 % |
| Little Rock; parcela 3 | Suelo franco-limoso de Hebert, pendientes de 0 a 1 % | 100 % |
| Little Rock; parcela 4 | Suelo franco-limoso de Hebert, pendientes de 0 a 1 % | 100 % |
| Ty Ty; parcela 1 | Arenisca margosa en Dothan, pendientes de 2 a 5 % | 100 % |
| Ty Ty; parcela 2 | Arenisca margosa en Tifton, pendientes de 2 a 5 % | 100 % |
| Ty Ty; parcela 3 | Arenisca margosa en Tifton, pendientes de 2 a 5 % | 100 % |
| Ty Ty; parcela 4 | Arenisca margosa en Ardilla | 5 % |
| | Arenisca margosa en Tifton, pendientes de 2 a 5 % | 95 % |

3.1.2. Material sometido a prueba

Se utilizaron las siguientes fórmulas:

2,4-D EHE, Weedone LV4 EC (Nufarm o equivalente comercial) 2,4-D DMA, Weedar 64 (Nufarm, o equivalente comercial) 2,4-D sal colina (solo), GF-2654 (fórmula experimental de Dow AgroSciences) 2,4-D sal colina + glifosato DMA, GF-2726 (fórmula experimental de Dow AgroSciences, utilizada únicamente en Georgia y Arkansas).

Farmland

Se aplicó con AGCO 4000 Series Spra-Coupe a razón de 6,7 mph, brazo de 75 pies, 20 GPa con boquillas AIXR 11004 a razón de 50 psi (gotas muy gruesas). Las horas de aplicación se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Horas de aplicación en Farmland, IN; todas las aplicaciones se hicieron el 7 de agosto de 2010

| Tratamiento | Fórmula | Hora de inicio | Hora de finalización |
|-------------|-----------|----------------|----------------------|
| 1 | GF-2654 | 09:30 | 09:45 |
| 2 | 2,4-D DMA | 10:00 | 10:15 |
| 3 | 2,4-D EHE | 10:35 | 10:45 |

Fowler

Se aplicó con dos pulverizadoras de investigación especialmente diseñadas a razón de 4,6 a 5,6 mph, brazos de 15 a 20 pies, 10 GPa con boquillas AI11002 y AI110015 a razón de 32 a 38 psi (gotas muy gruesas). Las horas de aplicación se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Horas de aplicación en Fowler, IN; todas las aplicaciones se hicieron el 10 de septiembre de 2010

| Tratamiento | Fórmula | Hora de inicio | Hora de finalización |
|-------------|-----------|----------------|----------------------|
| 1 | GF-2654 | 08:35 | 09:25 |
| 2 | 2,4-D DMA | 10:07 | 10:44 |
| 3 | 2,4-D EHE | 08:54 | 09:04 |

Arkansas

Pulverizadora de 3 puntos montada en tractor, pulverizador cónico de 60 galones con bomba hidráulica de rodillos, calibrado para distribuir 10 galones por acre, velocidad de aplicación de 7 mph, ancho de pulverización de 20 pies con boquillas AITTJ110-025 con 50 mallas de cribado a razón de 37 psi, 20 a 24 pulgadas sobre el dosel del cultivo. Las horas de aplicación se muestran en la Tabla 7

Tabla 7: Horas de aplicación en Arkansas; todas las aplicaciones se hicieron el 12 de julio de 2011

| Tratamiento | Fórmula | Hora de inicio | Hora de finalización |
|-------------|-----------|----------------|----------------------|
| 1 | GF-2654 | 06:38 | 07:25 |
| 2 | GF-2726 | 07:50 | 08:30 |
| 3 | 2,4-D DMA | 08:50 | 09:20 |
| 4 | 2,4-D EHE | 09:40 | 09:55 |

Georgia

Pulverizadora John Deere HiBoy (GF-2726 y GF-2654) y pulverizadora de 3 puntos montada en tractor (2,4-D DMA y 2,4-D EHE). Ambas calibradas para distribuir 17 galones por acre, velocidad de aplicación de 4,25 mph, con boquillas Greenleaf Air Mix 11025 a razón de 39 psi con 50 mallas de cribado. Las horas de aplicación se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Horas de aplicación en Georgia; todas las aplicaciones se hicieron el 16 de agosto de 2011

| Tratamiento | Fórmula | Hora de inicio | Hora de finalización |
|-------------|-----------|----------------|----------------------|
| 1 | GF-2726 | 07:30 | 07:50 |
| 2 | GF-2654 | 08:52 | 09:12 |
| 3 | 2,4-D DMA | 07:33 | 08:03 |
| 4 | 2,4-D EHE | 08:58 | 09:04 |

3.1.4. Obtención de muestras de aire

Se utilizaron tubos de recolección de vapor para muestreo versátil de la OSHA (OVS, OSHA Versatile Sample) XAD-2 (SKC Inc. Núm. de catálogo: 226-58) para monitorear el 2,4-D. Cada tubo contiene una sección delantera y trasera de absorbente XAD-2 (270/140 mg). El flujo de aire a través del tubo fue calibrado al principio de cada período de muestreo en aproximadamente 1 l por minuto.

Los tubos de recolección de vapor estaban cubiertos para protegerlos de la luz solar. Al final de cada período de muestreo se verificó el flujo de muestra, se registró y se etiquetó el tubo de la muestra. El tubo se retiró, se tapó y se almacenó en congelador tan pronto como fue posible. Cada muestreo se documentó con los caudales iniciales y finales, las horas iniciales y finales, y cualquier evento anómalo.

3.1.5. Monitoreo meteorológico y posprocesamiento para el modelado de la dispersión del aire

Se obtuvieron las condiciones meteorológicas con estaciones meteorológicas automatizadas instaladas en cada centro de estudio. Se recogieron los datos sobre la velocidad y dirección del viento, la temperatura del aire, la presión barométrica, la radiación solar y las precipitaciones a intervalos de un minuto.

Se requirieron pasos de posprocesamiento para convertir los datos al formato requerido para su ingreso en ISCST-3. (9). Debido a que el modelo opera sobre la base de un paso de tiempo por hora, se formularon promedios horarios. Las velocidades del viento se transfirieron a sus componentes vectoriales para promediarlas, y las temperaturas simplemente se promediaron. Tenga en cuenta que el ISCST exige que las direcciones del viento sean en la dirección "hacia donde sopla", en lugar de la dirección estándar de "de dónde sopla", por lo que todas las direcciones se desplazaron 180°.

El modelo también requiere la entrada de una clase de estabilidad atmosférica basada en las clases de estabilidad de Pasquill (8, citado en 9), que es una función de la velocidad del viento, la radiación solar y la cobertura de las nubes. Las clases van de la A (extremadamente inestable) a la G (extremadamente estable). Las horas de puesta y salida del sol y la información sobre la cobertura de las nubes en cada centro se extrajeron de los registros del Centro Nacional de Datos Climáticos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés) de la estación de condiciones de superficie por hora más cercana. Los valores de búsqueda que se muestran en la Tabla 9 fueron ensamblados para asignar una clase a cada registro meteorológico horario.

Tabla 9: Búsquedas de estabilidad atmosférica

| Velocidad del viento (m/s) | Insolación diurna ^a (W/m ²) | | | | Cubierta de nubes nocturna ^b | |
|----------------------------|--|------------|---------|------|---|-------|
| | >925 | 925-675 | 675-175 | <175 | >50 % | <50 % |
| <2 | Evaluación | Evaluación | B | D | E | F |
| 2-3 | Evaluación | B | C | D | E | F |
| 3-5 | B | B | C | D | D | E |
| 5-6 | C | C | D | D | D | D |
| >6 | C | D | D | D | D | D |

^a El horario diurno es de 1 hora después de la salida del sol a 1 hora antes de la puesta del sol. -----
^b >50 % de cobertura: BKN (muy nuboso); <50 % cubierta: FEW (nubes escasas), SCT (nubes dispersas), CLR (despejado); se utilizó la Clase D (estabilidad neutral) para condiciones OVR (cielo cubierto) durante el día o la noche-----



3.1.6. Bioensayos con plantas

En la ubicación de Fowler en 2010, las plantas de algodón y uva en maceta se cultivaron en el invernadero de DAS, se transportaron a la ubicación del campo y se colocaron en las áreas tratadas y alrededor de estas después de las aplicaciones (~1 hora después de la aplicación, por lo que cualquier observación de lesiones estaría relacionada con el transporte de vapor y no con la deriva de la pulverización). Se utilizaron revestimientos de plástico para separar las macetas del suelo tratado. En cada estación de muestreo de aire se colocaron tres plantas de uva y dos de algodón, y para cada tratamiento se colocaron nueve plantas de uva y seis de algodón dentro de la zona tratada. Las plantas fueron transportadas de vuelta a las instalaciones del invernadero de DAS después de un período completo de exposición de tres días. Todas las plantas se colocaron juntas en el mismo invernadero, con el mismo cronograma de agua y cuidado. Se evaluaron 14 las respuestas visuales de las plantas 27 días después de la exposición inicial (25 días después de ser transportadas de vuelta a la instalación de invernadero). La lesión evaluada fue epinastia y malformación foliar. Para clasificarlas, se comparó con el control sin tratar (no expuesta) mediante una escala visual del 0 a 100 % (0 % sin lesión, 100 % muerte completa).

3.2. Análisis de las muestras de aire

El análisis de los tubos de muestreo se basó en los métodos desarrollados por el Grupo de trabajo sobre exposición de los manipuladores agrícolas (AHETF), método analítico AHETF-AM-022, "Determination of 2,4-D in OVS Air Sampling Tubes by HPLC/MS/MS (Determinación de 2,4-D en tubos de muestreo de aire OVS por HPLC/MS/MS)", con algunas modificaciones por parte del Grupo de Ciencias Analíticas de Dow AgroSciences (muestras de 2010) y Product Safety Labs (PSL, muestras de 2011). Se determinó que no era necesario un paso de limpieza del SPE. Los métodos finales se presentan en el Apéndice A. El límite de cuantificación del método osciló entre 1,25 y 5,0 ng de 2,4-D por tubo; el límite de detección fue de aproximadamente 0,75 a 1,5 ng/tubo.

El método analítico consiste en quitar la resina XAD-2 de los tubos de muestreo, extraerla con metanol 90:10:hidróxido de sodio 0,1 N y, a continuación, analizarla mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) con detección espectrométrica de masas en tándem. Se utilizó un patrón isotópico estable como patrón interno. El informe analítico completo de PSL se presenta en el Apéndice D. No se elaboró un informe analítico separado para el trabajo analítico de 2010 realizado por el grupo de Ciencias Analíticas de Dow AgroSciences.

3.3. Modelado del transporte aéreo de 2,4-D

Dado que las concentraciones en el aire se midieron fuera de la parcela, se necesitó un método de cálculo indirecto para estimar los flujos de masa del herbicida que se emitía en cada parcela tratada. Esto se implementó mediante el uso de un modelo de dispersión de aire que incorporó las condiciones del viento en el lugar y los flujos de masa de área supuestos para predecir las concentraciones de aire fuera de la parcela. Mediante métodos de retrocálculo, los flujos de masa se refinaron para dar una estimación del mejor ajuste de los flujos de masa por hora del mundo real de cada parcela.

3.3.1. Metodología de modelado

Hay antecedentes de uso de modelos de dispersión gaussiana de la columna de aire como herramientas de detección para predecir las concentraciones de aire circundante que rodean una fuente de contaminación. Algunos ejemplos de modelos gaussianos y de tipo "puff" utilizados para estimar las concentraciones de aire resultantes de fuentes puntuales o de área son ISCST3 (9), CALPUFF (10) y AERMOD (11). Una "fuente" se define como un campo agrícola o un área circundante que emite un compuesto orgánico volátil (COV) a una tasa de flujo constante o transitoria prescrita. Estas herramientas de dispersión se diseñaron inicialmente para modelar las emisiones de las chimeneas

de humos, pero se han aplicado con éxito en entornos agrícolas (12, 13). Para este trabajo, se parametrizó el modelo ISCST-3 con la ubicación de la parcela de cada centro como fuentes de área, y las ubicaciones de monitoreo de aire como receptores.

3.3.2. Retrocálculo del flujo

El primer nivel de retrocálculo se basó en los métodos de Ross y otros. (14) y consideró cada fuente de forma independiente y supuso un flujo constante durante cada período de muestreo. Se emplearon regresiones lineales simples en cada hora de muestreo para refinar iterativamente los valores de flujo. Asimismo, se aplicó un método más robusto de optimización de los valores de flujo por hora, denominado "mejor método de retrocálculo" ("MMRC"; 15). El MMRC amplía el método de Ross y otros mediante el uso de un procedimiento de optimización simple descendente para ajustar consecutivamente las tasas de flujo de la volatilidad a través de varias iteraciones de modelos de dispersión, de modo que se minimice la suma de los residuos cuadrados entre las concentraciones de aire previstas y las medidas. El procedimiento también permite examinar la influencia de otras fuentes cercanas sobre las concentraciones de aire resultantes.

Cryer y otros presentan los detalles del método MMRC, que se desarrolló mediante el uso de parte de los datos de los ensayos de 2010 de este estudio. (15).

3.3.3. Extrapolación

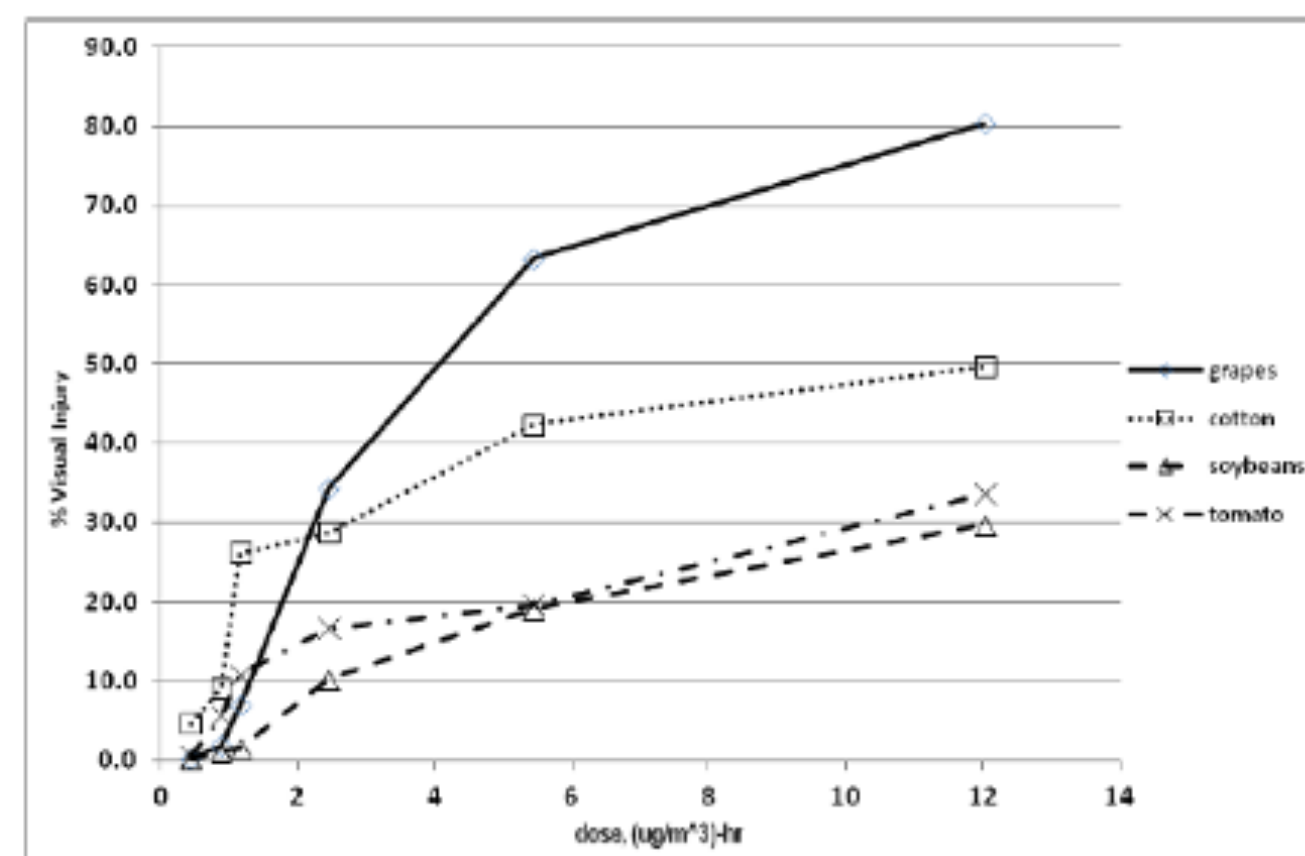
Una vez estimados los flujos mediante un enfoque de retrocálculo indirecto, fue posible modelar los perfiles de concentración potencial del aire a partir de aplicaciones teóricas a escala completa de campo. Se modelaron varios casos de tamaño de campo y condiciones meteorológicas para obtener resultados que podrían ser útiles en la evaluación de riesgos y/o contextos de gestión de productos.

Sin embargo, el mero cálculo de las concentraciones fuera del objetivo no ofrece una visión completa del potencial de los efectos sobre las plantas que no son objetivo. Estos efectos dependen, en gran medida, de la duración de la exposición a una concentración; en otras palabras, de una dosis de masa real. Aunque esto es relativamente sencillo de calcular (es el área por debajo de una curva de concentración por tiempo), relacionarlo con la respuesta de una planta depende en gran medida de la especie, la etapa de crecimiento, el nivel de estrés de la planta y otros factores. La bibliografía precedente es escasa en esta área y tendía a no incluir la medición analítica de las concentraciones de aire ni incluir el tiempo de exposición como variable (p. ej., 16). Trabajos recientes de Ouse y otros con 2,4-D ácido en sistemas de invernadero cerrados (17) incluyeron mediciones analíticas detalladas mediante flujos constantes de 2,4-D ácido a una concentración fija de aire de hasta ocho horas y seguidos de la observación de los efectos sobre las pequeñas plantas de uva, algodón, soja y tomate en maceta (las clasificaciones de las lesiones se obtuvieron 7 y 14 días después de la exposición). En la Figura 6, se muestra un gráfico de la dosis de dosis en ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-h en comparación con la lesión visual. Está claro que estas relaciones varían ampliamente y no son lineales. A partir de este experimento individual, si bien es difícil sacar conclusiones contundentes sobre la relación dosis-respuesta,

una dosis de "c x t" de aproximadamente 1 a 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -h produjo una lesión visual de alrededor del 10 % en tres de las cuatro especies, y la soja demostró una sensibilidad notablemente más baja. Aparentemente (por ejemplo, en el caso del algodón), en dosis más altas, la pendiente de la lesión en comparación con la dosis es mucho menos profunda que en dosis más bajas. Estos resultados se contradicen con las

conclusiones de Breeze, 1990 (18), quien demostró una relación lineal de la concentración con la absorción de 2,4-D éster butílico, etiqueta C14 (no se evaluó la lesión de la planta), si bien estos experimentos se llevaron a cabo durante un período de exposición fijo. Sin embargo, los datos de Ouse y otros indican que, en general, es probable que las uvas sean más sensibles (es decir, que presenten niveles más altos de daño visual) a la exposición al vapor de 2,4-D que el tomate, la soja o el algodón, por encima de una dosis umbral de aproximadamente 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -h. El trabajo de Ouse y otros es de naturaleza preliminar, pero proporciona comparaciones cualitativas del potencial de impacto del 2,4-D entre diferentes especies de plantas. Al momento de la redacción de este artículo, se encuentran en curso o en desarrollo experimentos de efectos más detallados y refinados (D. Ouse, comunicación personal, junio de 2012).

Figura 6: Dosis frente a horas de exposición del 2,4-D ácido en plantas de invernadero (17)



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Condiciones meteorológicas

Los archivos de entrada de datos meteorológicos para ISCST-3 se presentan en el Apéndice B, con un resumen de las condiciones en la Tabla 10.

Tabla 10: Summary weather conditions

| Site | Date range | Temperature range, °C (°F) | Wind speed, m/s | Relative humidity, % |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------|
| Farmland, IN | 7-aug-2010 – 9-aug-2010 | 13.8 -32.6 (56.9 – 90.6) | 0.1 – 3.3 | 45 -100 |
| Fowler, IN | 10-sep-2010 - 12-sep-2010 | 9.2 - 28.7 (48.6 – 83.7) | 0.3 – 7.9 | 26 -98 |
| Little Rock, AR | 12-july-2011 | 24.5 – 38.4 | 0.5 - 5 | 35 -96 |
| | - 15-july-2011 | (76.1 – 101.2) | | |
| Ty Ty, GA | 16-aug-2011 - 19-aug-2011 | 18.8 – 35.9 (65.6 – 96.7) | 0.2 – 3.3 | 24 - 98 |

4.2. Concentraciones de 2,4-D en el aire

Los resultados analíticos completos de todas las muestras se presentan en el Apéndice C (resultados de 2010) y en el Apéndice D (resultados de 2011). Las concentraciones máximas, mínimas y promedio por centro y tratamiento se presentan en la Tabla 11. La columna de "máximas" incluye la ubicación del receptor donde se observaron las máximas; las medias consideran todos los receptores del período de muestreo correspondiente.

Tabla 11: Rangos de concentración observados; centro de Farmland, IN

| Treatment | Period | Hours after treatment | Concentrations, µg/m ³ | | |
|-------------------|--------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------|
| | | | Minimum | Maximum (sampling position) | Mean |
| 1 – 2,4-D choline | 1 | 3 | 0 | 0.563 (A0) | 0.139 |
| | 2 | 9 | 0 | 0.005 (A270) | 0.001 |
| | 3 | 15 | 0 | 0.001 (A0) | 0.000 |
| | 4 | 21 | 0 | 0.001 (B45) | 0.000 |
| | 5 | 34 | 0 | 0.018 (A315) | 0.004 |
| | 6 | 45 | 0.0005 | 0.005 (A270) | 0.002 |
| | 7 | 58 | 0 | 0.024 (A315) | 0.004 |
| | 8 | 69 | 0.0006 | 0.005 (A0) | 0.002 |
| 2 - 2,4-D DMA | 1 | 3 | 0 | 0.916 (A270) | 0.099 |
| | 2 | 9 | 0 | 0.033 (A315) | 0.009 |
| | 3 | 15 | 0 | 0.022 (A270) | 0.005 |
| | 4 | 21 | 0 | 0.006 (A45) | 0.002 |
| | 5 | 34 | 0 | 0.026 (A270) | 0.005 |
| | 6 | 45 | 0.0007 | 0.006 (A270) | 0.003 |
| | 7 | 58 | 0.0004 | 0.014 (A315) | 0.003 |
| | 8 | 69 | 0.0004 | 0.008 (A270) | 0.003 |
| 3 – 2,4-D EHE | 1 | 2 | 0 | 0.785 (A270) | 0.165 |
| | 2 | 8 | 0.002 | 0.437 (A270) | 0.111 |
| | 3 | 14 | 0 | 0.270 (A270) | 0.063 |
| | 4 | 20 | 0 | 0.190 (A270) | 0.039 |
| | 5 | 33 | 0.0003 | 0.344 (A270) | 0.070 |
| | 6 | 44 | 0.001 | 0.163 (A270) | 0.026 |
| | 7 | 57 | 0.001 | 0.162 (A270) | 0.035 |
| | 8 | 68 | 0.002 | 0.078 (A270) | 0.019 |

Tabla 12: Rangos de concentración observados; centro de Fowler, IN

Table 12 – Observed concentration ranges – Fowler, IN, site

| Treatment | Period | Hours after treatment | Concentrations, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | |
|----------------------|--------|-----------------------|--|---------------|--------|
| | | | Minimum | Maximum | Mean |
| 1 – 2,4-D choline | 1 | 5 | 0 | 0.9214 (A270) | 0.0838 |
| | 2 | 11 | 0.001 | 0.0107 (B270) | 0.0035 |
| | 3 | 17 | 0 | 0.0215 (A270) | 0.0022 |
| | 4 | 23 | 0 | 0.0885 (B270) | 0.0152 |
| | 5 | 34 | 0 | 0.0036 (A270) | 0.0006 |
| | 6 | 47 | 0 | 0.0062 (A270) | 0.0005 |
| | 7 | 59 | 0 | 0.0031 (B270) | 0.0004 |
| | 8 | 70 | 0 | 0.0010 (B270) | 0.0002 |
| 2 - 2,4-D DMA | 1 | 3 | 0 | 1.3942 (A270) | 0.1483 |
| | 2 | 9 | 0.0007 | 0.0422 (A270) | 0.0097 |
| | 3 | 15 | 0 | 0.0060 (A270) | 0.0017 |
| | 4 | 21 | 0.0013 | 0.1138 (A270) | 0.0226 |
| | 5 | 33 | 0 | 0.0067 (B270) | 0.0011 |
| | 6 | 45 | 0 | 0.0034 (B270) | 0.0005 |
| | 7 | 57 | 0 | 0.0071 (A270) | 0.0009 |
| | 8 | 69 | 0 | 0.0003 (A270) | 0.0001 |
| 3 – 2,4-D EHE | 1 | 5 | 0 | 0.1532 (A270) | 0.0243 |
| | 2 | 11 | 0.0006 | 0.0351 (A270) | 0.0083 |
| | 3 | 17 | 0.0000 | 0.0162 (A270) | 0.0026 |
| | 4 | 23 | 0.0007 | 0.0491 (A270) | 0.0100 |
| | 5 | 35 | 0.0005 | 0.0460 (A90) | 0.0175 |
| | 6 | 47 | 0.0002 | 0.0279 (A90) | 0.0060 |
| | 7 | 59 | 0.0004 | 0.0143 (A90) | 0.0044 |
| | 8 | 71 | 0 | 0.0036 (A0) | 0.0012 |



Tabla 13: Rangos de concentración observados; centro de Little Rock, AR

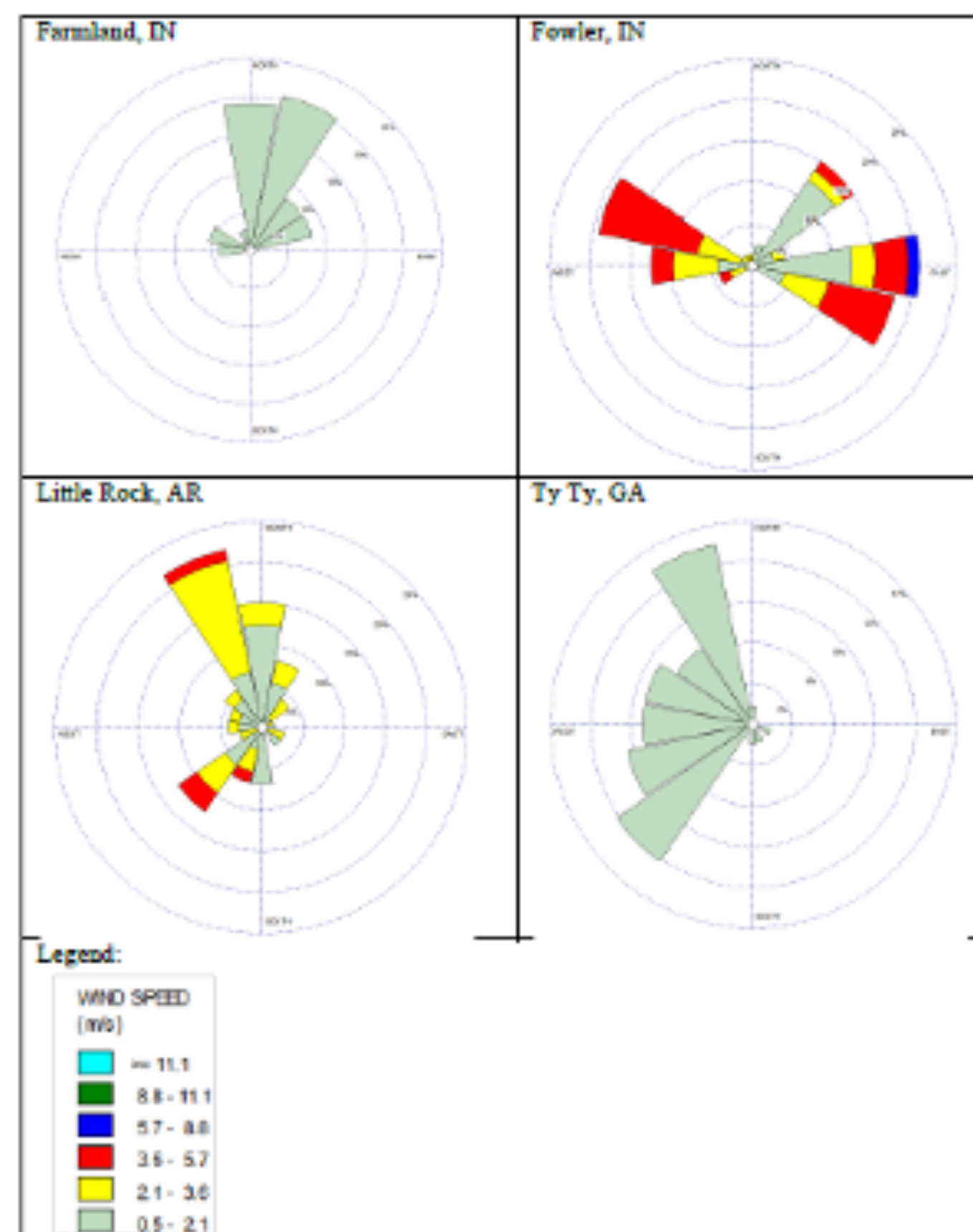
| Treatment | Period | Hours after treatment | Concentrations, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | |
|------------------------------------|--------|-----------------------|--|--------------|-------|
| | | | Minimum | Maximum | Mean |
| 1 - 2,4-D choline | 1 | 5 | 0.001 | 1.717 (A0) | 0.160 |
| | 2 | 10 | 0.002 | 0.023 (A135) | 0.009 |
| | 3 | 16 | 0.001 | 0.016 (A315) | 0.006 |
| | 4 | 23 | 0.001 | 0.011 (A0) | 0.004 |
| | 5 | 36 | 0.001 | 0.179 (A135) | 0.031 |
| | 6 | 47 | 0.001 | 0.009 (A135) | 0.003 |
| | 7 | 60 | 0.001 | 0.003 (A135) | 0.002 |
| | 8 | 71 | 0.001 | 0.004 (A180) | 0.002 |
| 2 - 2,4-D choline + glyphosate DMA | 1 | 3 | 0.001 | 0.483 (A0) | 0.111 |
| | 2 | 9 | 0.002 | 0.051 (A45) | 0.016 |
| | 3 | 15 | 0.002 | 0.030 (A0) | 0.011 |
| | 4 | 22 | 0.001 | 0.024 (A0) | 0.008 |
| | 5 | 35 | 0.002 | 0.159 (A135) | 0.031 |
| | 6 | 46 | 0.001 | 0.005 (A90) | 0.003 |
| | 7 | 58 | 0.001 | 0.015 (A45) | 0.004 |
| | 8 | 69 | 0.001 | 0.008 (A45) | 0.003 |
| 3 - 2,4-D DMA | 1 | 3 | 0.002 | 0.423 (A45) | 0.081 |
| | 2 | 9 | 0.001 | 0.040 (A90) | 0.010 |
| | 3 | 15 | 0.002 | 0.016 (A0) | 0.006 |
| | 4 | 21 | 0.002 | 0.008 (A0) | 0.004 |
| | 5 | 34 | 0.001 | 0.074 (A180) | 0.010 |
| | 6 | 45 | 0.001 | 0.007 (A180) | 0.002 |
| | 7 | 58 | 0.001 | 0.004 (A90) | 0.002 |
| 4 - 2,4-D EHE | 8 | 69 | 0.001 | 0.002 (A180) | 0.002 |
| | 1 | 2 | 0.003 | 0.206 (A90) | 0.047 |
| | 2 | 8 | 0.001 | 0.116 (A0) | 0.022 |
| | 3 | 14 | 0.002 | 0.070 (A0) | 0.012 |
| | 4 | 20 | 0.001 | 0.069 (A0) | 0.015 |
| | 5 | 34 | 0.002 | 0.107 (A135) | 0.021 |
| | 6 | 44 | 0.001 | 0.073 (A270) | 0.025 |
| | 7 | 57 | 0.001 | 0.011 (A180) | 0.004 |
| 8 | 68 | 0.001 | 0.013 (A180) | 0.004 | |

Tabla 14: Rangos de concentración observados; centro de Ty Ty, GA.

| Treatment | Period | Hours after treatment | Concentrations, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | |
|------------------------------------|--------|-----------------------|--|--------------|-------|
| | | | Minimum | Maximum | Mean |
| 1 - 2,4-D choline | 1 | 4 | 0.002 | 0.455 (A90) | 0.123 |
| | 2 | 10 | 0.004 | 0.032 (A90) | 0.014 |
| | 3 | 16 | 0.001 | 0.048 (A90) | 0.015 |
| | 4 | 22 | 0.002 | 0.024 (A90) | 0.009 |
| | 5 | 36 | 0.002 | 0.013 (A180) | 0.005 |
| | 6 | 47 | 0.001 | 0.005 (A315) | 0.003 |
| | 7 | 60 | 0.002 | 0.009 (A270) | 0.004 |
| | 8 | 71 | 0.001 | 0.006 (A0) | 0.003 |
| 2 - 2,4-D choline + glyphosate DMA | 1 | 3 | 0.017 | 0.785 (A180) | 0.158 |
| | 2 | 9 | 0.003 | 0.010 (A180) | 0.005 |
| | 3 | 15 | 0.002 | 0.006 (A90) | 0.004 |
| | 4 | 21 | 0.002 | 0.005 (A180) | 0.003 |
| | 5 | 35 | 0.001 | 0.024 (A315) | 0.005 |
| | 6 | 46 | 0.001 | 0.040 (A270) | 0.005 |
| | 7 | 59 | 0.001 | 0.012 (A180) | 0.004 |
| | 8 | 70 | 0.001 | 0.004 (A180) | 0.002 |
| 3 - 2,4-D DMA | 1 | 4 | 0.013 | 0.552 (A90) | 0.176 |
| | 2 | 10 | 0.004 | 0.078 (A315) | 0.024 |
| | 3 | 16 | 0.002 | 0.031 (A315) | 0.010 |
| | 4 | 22 | 0.003 | 0.010 (A270) | 0.005 |
| | 5 | 36 | 0.001 | 0.005 (A270) | 0.002 |
| | 6 | 47 | 0.001 | 0.005 (A315) | 0.002 |
| | 7 | 60 | 0.001 | 0.011 (A270) | 0.003 |
| | 8 | 71 | 0.001 | 0.005 (B315) | 0.002 |
| 4 - 2,4-D EHE | 1 | 3 | 0.005 | 0.231 (A180) | 0.042 |
| | 2 | 9 | 0.014 | 0.279 (A0) | 0.097 |
| | 3 | 15 | 0.010 | 0.251 (A0) | 0.079 |
| | 4 | 21 | 0.033 | 0.167 (A180) | 0.083 |
| | 5 | 35 | 0.011 | 0.153 (A180) | 0.049 |
| | 6 | 46 | 0.003 | 0.047 (A180) | 0.015 |
| | 7 | 59 | 0.003 | 0.028 (A180) | 0.008 |
| | 8 | 70 | 0.002 | 0.033 (A225) | 0.009 |

En los experimentos de 2010, los campos de Farmland y Fowler estaban orientados aproximadamente de norte a sur, por lo que el receptor A0 estaba aproximadamente al norte del centro de la parcela. Esto también ocurrió en el centro de Little Rock; sin embargo, en el centro de Ty Ty, se giró la parcela 2 unos 45 grados en sentido contrario a las agujas del reloj desde el norte, por lo que los receptores A45 tenían una orientación aproximadamente hacia el norte. Se construyeron rosas de los vientos para todo el período de muestreo en los cuatro centros para posiblemente arrojar algo de luz sobre las direcciones de las concentraciones máximas mencionadas antes. Las rosas de los vientos globales se muestran en la Figura 7 (nótese que estas rosas de los vientos trazan las direcciones "hacia donde sopla"). En Farmland, las concentraciones máximas se encontraban principalmente en el cuadrante noroeste de los receptores, que abarcaba una parte significativa de la rosa de los vientos; esto también ocurrió en el caso de Fowler, donde muchas de las máximas se produjeron en la posición de los 270°. En Little Rock, los resultados fueron mucho más variables; de hecho, muchas de las concentraciones más altas de aire se produjeron en la posición de 180°, lo que parece opuesto a los vientos predominantes. Esto también se puede observar en el centro de Ty Ty, aunque los vientos fueron bastante leves en ese centro y potencialmente más variables.

Figura 7: Rosas de los vientos globales



La proximidad relativamente cercana de las parcelas tratadas podría haber dado lugar a cierta contaminación cruzada entre los receptores. Por ejemplo, en el centro de Georgia, las parcelas 2, 3 y 1 estaban en una línea de dirección a favor y en contra del viento, en función de la rosa de los vientos. Para dar cuenta de esto, el cálculo de los flujos de masa optimizados por hora mediante el método MMRC incluyó las contribuciones de todas las parcelas tratadas de manera simultánea (15).

4.3. Resultados de los bioensayos con plantas

Las respuestas visuales de las plantas en la localidad de Fowler en 2010 indican que para el GF-2654 (sal colina) y la fórmula con DMA de 2,4-D, solo las plantas en maceta colocadas dentro del área de tratamiento real mostraron lesiones visuales consistentes (Tabla 15). Para el tratamiento del 2,4-D éster, tanto las plantas dentro de la zona tratada como las que se encuentran en dirección a favor del viento mostraron una respuesta de lesión visual. La lesión fuera del área tratada se produjo en la dirección que concordaba con el viento prevaleciente durante el estudio (Figura 7) y las cantidades relativas de lesión entre tratamientos concordaron, en general, con los resultados de la pérdida de flujo.

Tabla 15: Resultados de los bioensayos con plantas; centro de Fowler, IN

| Ubicación del receptor | % de lesión visual 27 días después del tratamiento (promedio de todas las plantas) | | | | | |
|---------------------------|--|-----|-------|---------|-----|-------|
| | Uvas | | | Algodón | | |
| | GF-2654 | DMA | Ester | GF-2654 | DMA | Ester |
| Dentro de la zona tratada | 0,6 | 1 | 13 | 40 | 40 | 60 |
| A0 | 0 | 0 | 23 | 0 | 0 | 50 |
| A45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 45 |
| A90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 50 |
| A135 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 |
| A180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A225 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A270 | 0 | 0 | 8 | 0 | 15 | 50 |
| A315 | 0 | 0 | 15 | 0 | 1,5 | 50 |
| B0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 50 |
| B45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7,5 |
| B90 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 40 |
| B135 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,5 |
| B180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B225 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B270 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 50 |
| B315 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 35 |



4.4. Flujos calculados

4.4.1. Retrocálculos de la parcela individual

Se realizó el retrocálculo de los flujos mediante aplicaciones iterativas de ISCST-3. Para la primera aplicación, los flujos se establecieron en 1,E-9 g/m2/s. Los valores modelados se promediaron en cada receptor y período de muestreo y se compararon con los valores medidos correspondientes. Se calculó la proporción entre el valor previsto y el valor medido, y se utilizó la media de esa proporción en cada período de muestreo para escalar el valor del flujo para la siguiente iteración de aplicaciones. Dado que había muchos ceros tanto en los resultados medidos como en los modelados, se excluyeron del cálculo. Además, se calculó el error total de la media cuadrática (MC) de cada período de muestreo como medida de la convergencia potencial. Aunque no se realizó una regresión lineal real, el método empleado para minimizar el error de la MC dio esencialmente el mismo resultado. Se realizaron hasta tres iteraciones para cada tratamiento. Los flujos finales obtenidos se muestran en las Tablas 16 y 17 y los valores intermedios se presentan en el Apéndice E.

Tabla 16: Flujos finales iterativos de una parcela individual; ensayos de 2010

Table 16 – Iterative single-plot final fluxes – 2010 trials

| Farmland, IN | | | | |
|---------------|-------------------|--------------|---------------|--|
| Sample period | treatment | | | |
| | 1 - 2,4-D choline | 2- 2,4-D DMA | 3 - 2,4-D EHE | |
| 1 | 2.80E-09 | 5.50E-08 | 6.85E-07 | |
| 2 | 2.85E-10 | 1.00E-11 | 2.30E-07 | |
| 3 | 2.50E-12 | 1.20E-09 | 6.30E-10 | |
| 4 | 3.40E-11 | 4.80E-11 | 8.20E-10 | |
| 5 | 5.00E-11 | 7.00E-10 | 2.20E-08 | |
| 6 | 1.40E-10 | 2.60E-10 | 6.60E-09 | |
| 7 | 2.10E-10 | 3.50E-10 | 1.30E-09 | |
| 8 | 8.30E-11 | 4.00E-11 | 6.60E-11 | |
| Fowler, IN | | | | |
| Sample period | treatment | | | |
| | 1 - 2,4-D choline | 2- 2,4-D DMA | 3 - 2,4-D EHE | |
| 1 | 2.00E-08 | 5.50E-08 | 3.30E-08 | |
| 2 | 2.00E-09 | 7.10E-09 | 9.60E-09 | |
| 3 | 6.80E-11 | 1.70E-10 | 9.80E-10 | |
| 4 | 4.30E-09 | 7.15E-09 | 8.70E-09 | |
| 5 | 2.30E-10 | 2.10E-10 | 5.90E-09 | |
| 6 | 4.60E-13 | 2.90E-13 | 2.40E-09 | |
| 7 | 5.40E-12 | 1.75E-11 | 3.20E-09 | |
| 8 | 2.80E-12 | 0 | 3.50E-11 | |

Tabla 17: Flujos finales iterativos de una parcela individual; ensayos de 2011

Table 17 – Iterative single-plot final fluxes – 2011 trials

| Little Rock, AR | | | | |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| Sample period | treatment | | | |
| | 1 - 2,4-D choline alone | 2 - 2,4-D choline + glyphosate | 3 - 2,4-D DMA | 4 - 2,4-D EHE |
| 1 | 4.50E-09 | 8.40E-08 | 5.90E-08 | 1.90E-08 |
| 2 | 2.80E-09 | 7.40E-09 | 6.00E-09 | 5.60E-08 |
| 3 | 3.40E-10 | 9.50E-10 | 7.40E-10 | 5.30E-09 |
| 4 | 2.70E-10 | 5.20E-11 | 1.60E-10 | 2.50E-09 |
| 5 | 1.30E-09 | 2.20E-09 | 1.35E-09 | 7.80E-09 |
| 6 | 6.50E-10 | 2.60E-10 | 1.10E-10 | 4.70E-09 |
| 7 | 1.60E-10 | 4.50E-10 | 1.30E-10 | 1.50E-09 |
| 8 | 2.50E-10 | 2.10E-10 | 1.70E-11 | 8.10E-10 |
| Ty Ty, GA | | | | |
| Sample period | treatment | | | |
| | 1 - 2,4-D choline alone | 2 - 2,4-D choline + glyphosate | 3 - 2,4-D DMA | 4 - 2,4-D EHE |
| 1 | 8.60E-09 | 1.30E-07 | 2.90E-08 | 2.45E-09 |
| 2 | 3.80E-09 | 1.90E-09 | 9.30E-09 | 8.70E-08 |
| 3 | 1.20E-09 | 3.80E-10 | 3.60E-10 | 7.90E-09 |
| 4 | 3.60E-10 | 6.90E-11 | 1.60E-10 | 6.50E-09 |
| 5 | 7.30E-10 | 7.70E-10 | 4.60E-10 | 2.10E-08 |
| 6 | 3.00E-11 | 4.60E-11 | 9.80E-11 | 2.10E-09 |
| 7 | 9.50E-10 | 1.15E-09 | 4.60E-10 | 4.70E-09 |
| 8 | 1.50E-10 | 1.50E-10 | 9.40E-11 | 1.10E-09 |

Los lujos calculados con la hora (normalizados en 1120 g de 2,4-D e. a./ ha) se presentan en las Figuras 8 a 11. Las pérdidas de masa acumuladas, calculadas como las áreas debajo de las curvas de flujo normalizado frente a tiempo, se muestran en las Figuras 12 a 15.

| Inglés | Español |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Flux, g/m ² /sec | Flujo, g/m ² /s |
| Hours after treatment | Horas después del tratamiento |
| choline | sal colina |
| DMA | DMA |
| EHE | EHE |

Figura 9: Flujos en Fowler, IN

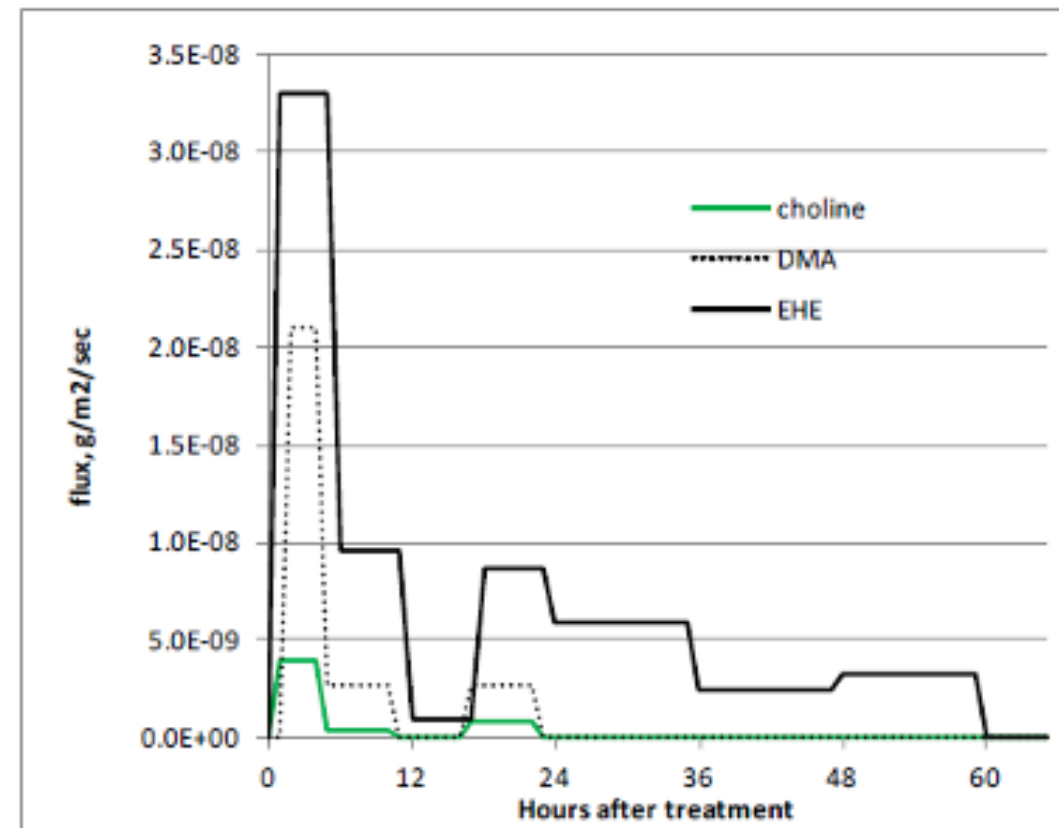


Figura 11: Flujos en Ty Ty, GA

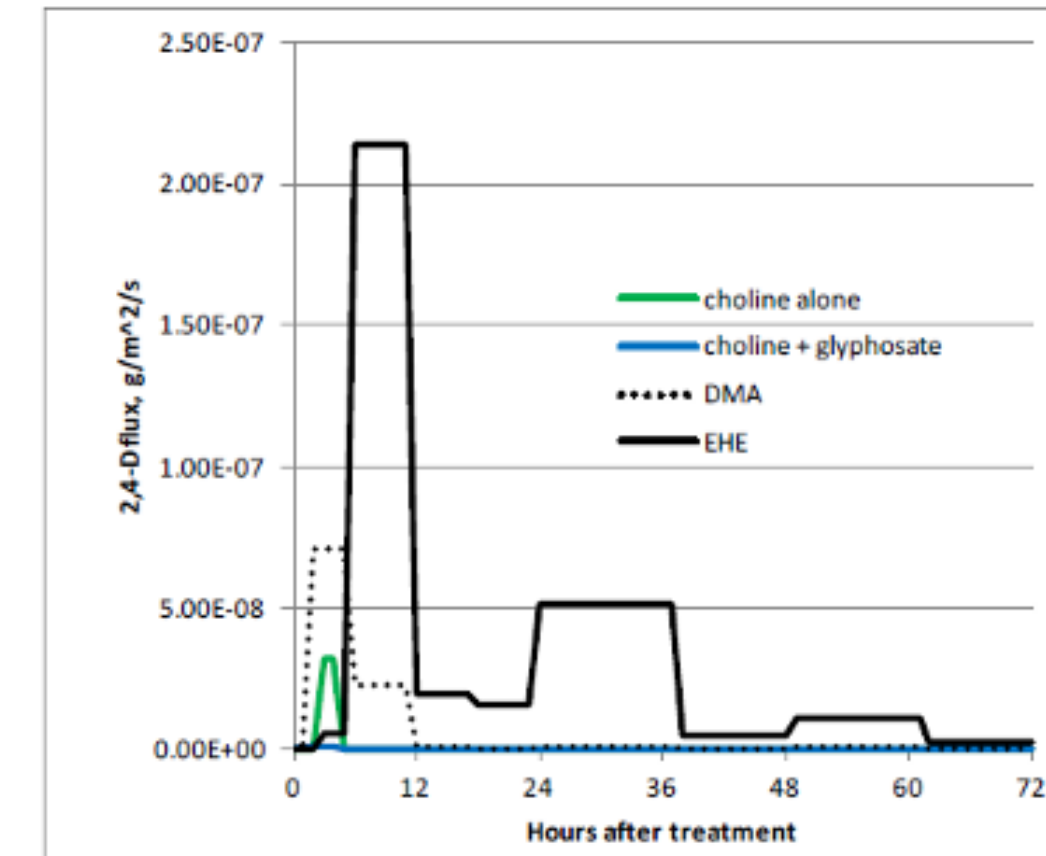


Figura 8: Flujos en Farmland, IN

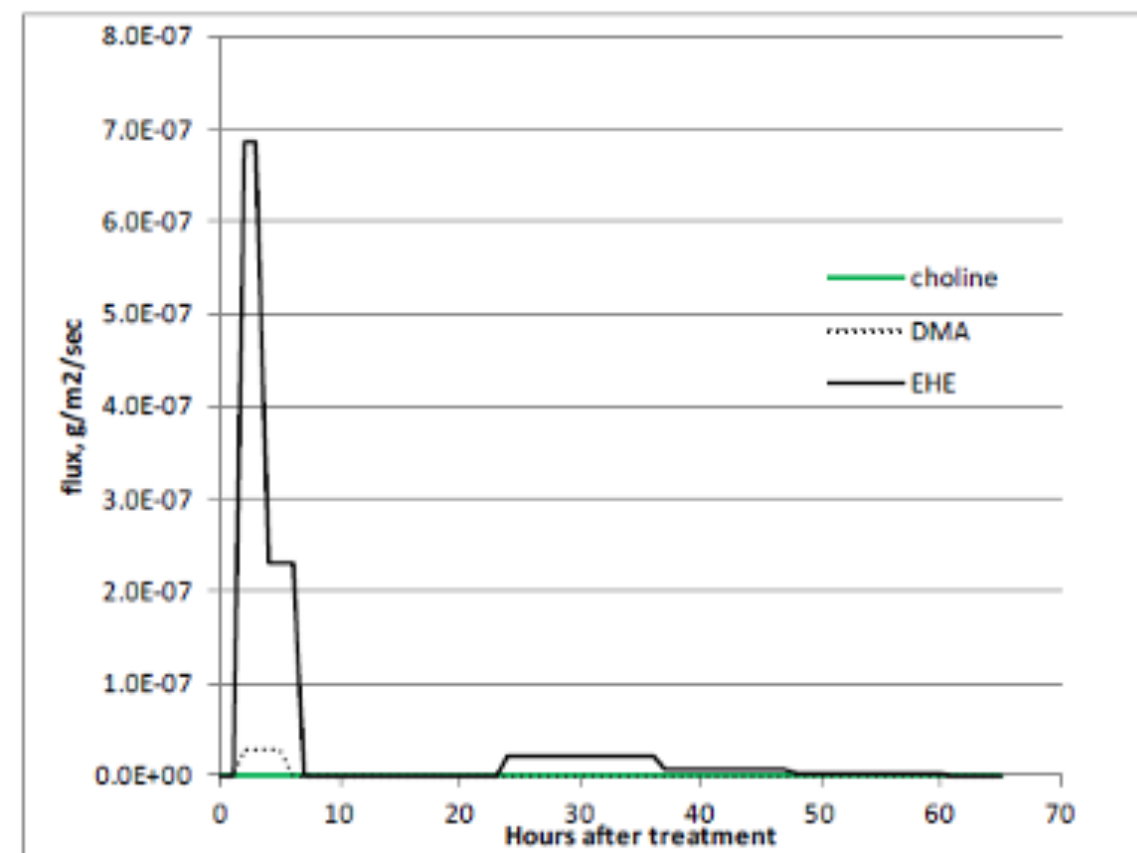


Figura 10: Flujos en Little Rock, AR

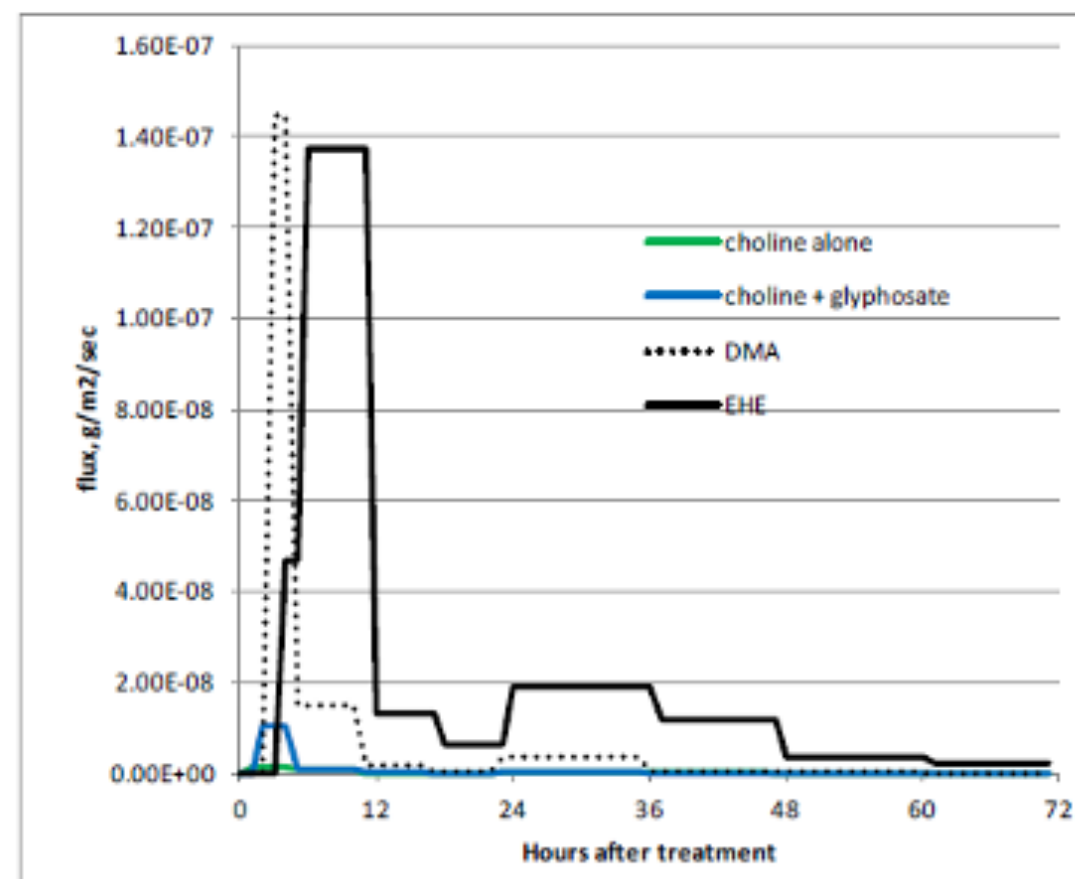


Figura 12: Pérdidas de masa acumuladas en Farmland, IN

| Inglés | Español |
|--------------------------------------|--|
| Cumulative % mass loss, % of applied | % de pérdida de masa acumulada, % de lo aplicado |
| Hours after treatment | Horas después del tratamiento |
| choline | sal colina |
| DMA | DMA |
| EHE | EHE |

Figura 12: Farmland, IN, cumulative mass losses

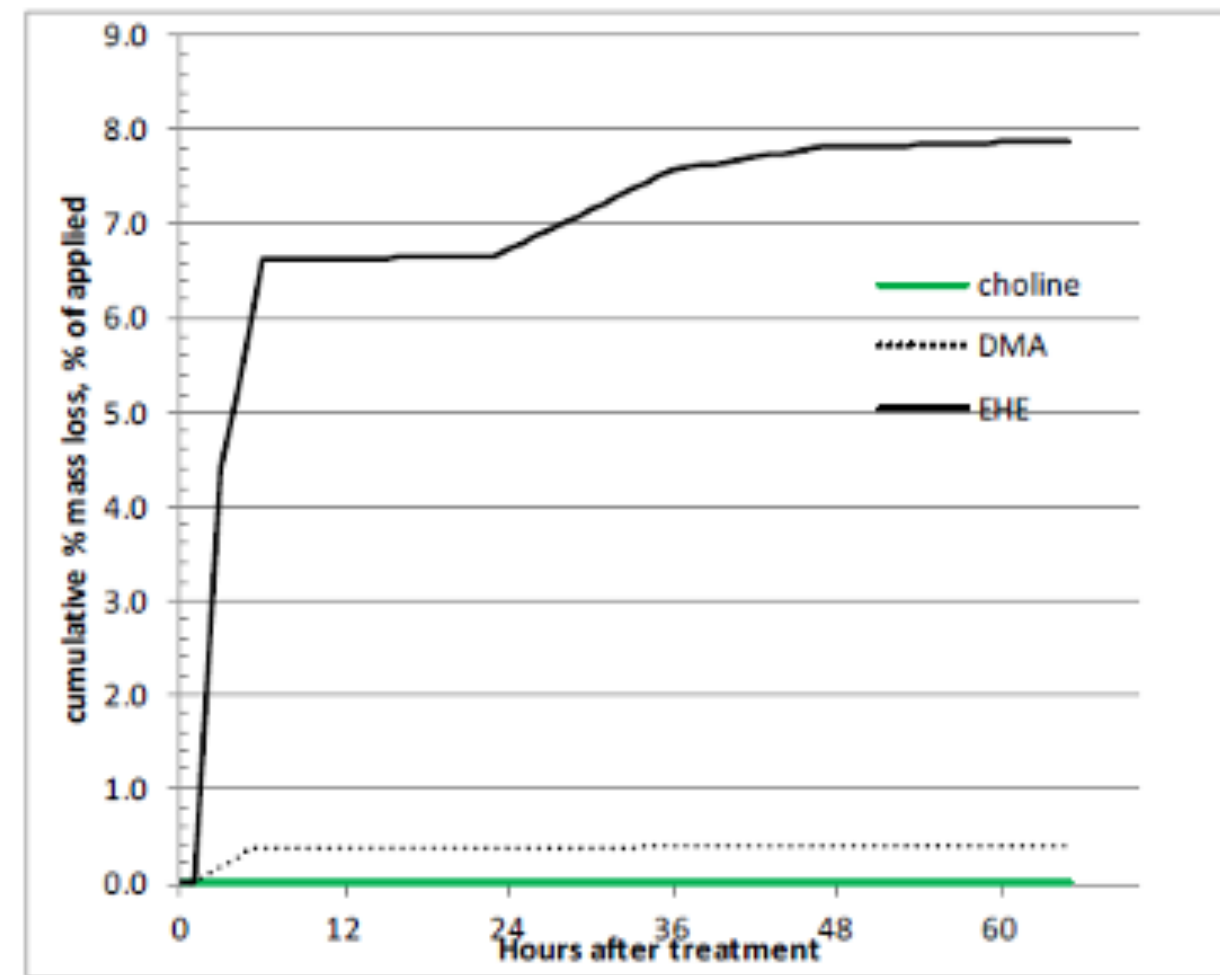


Figura 13: Pérdidas de masa acumuladas en Fowler, IN

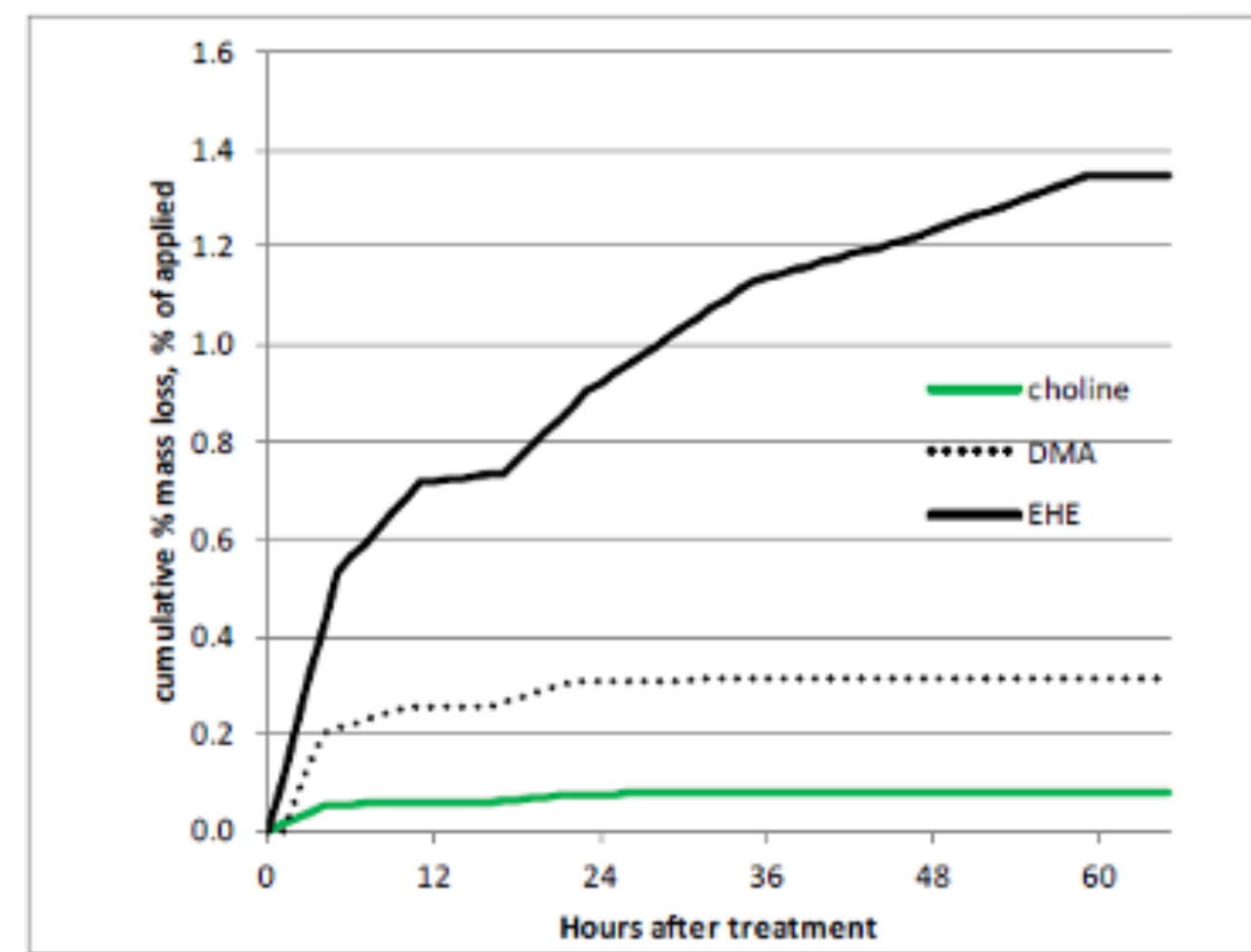


Figure 14 – Little Rock, AR, cumulative mass losses

Figura 14: Pérdidas de masa acumuladas en Little Rock, IN

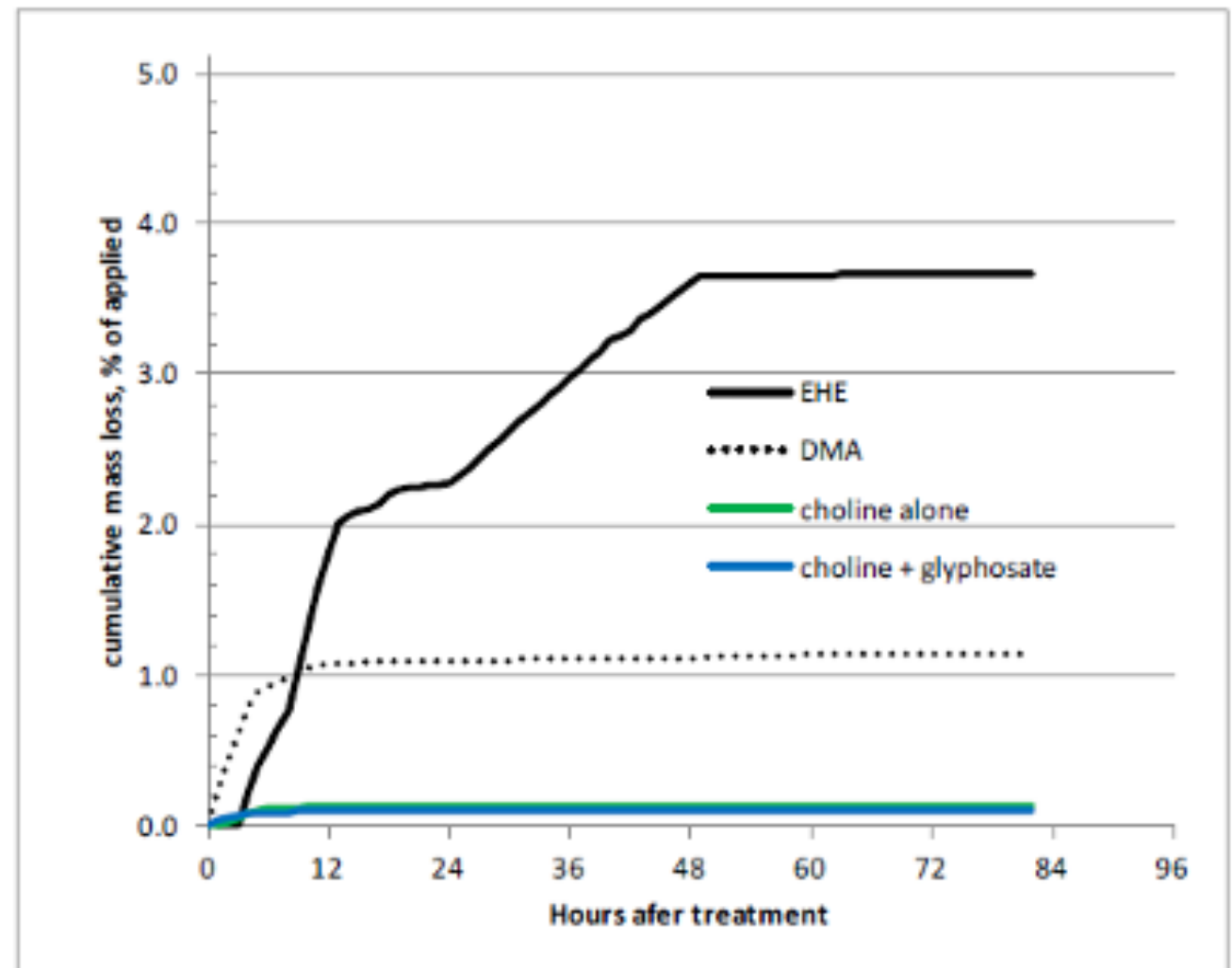


Figura 15: Pérdidas de masa acumuladas en Ty Ty, GA

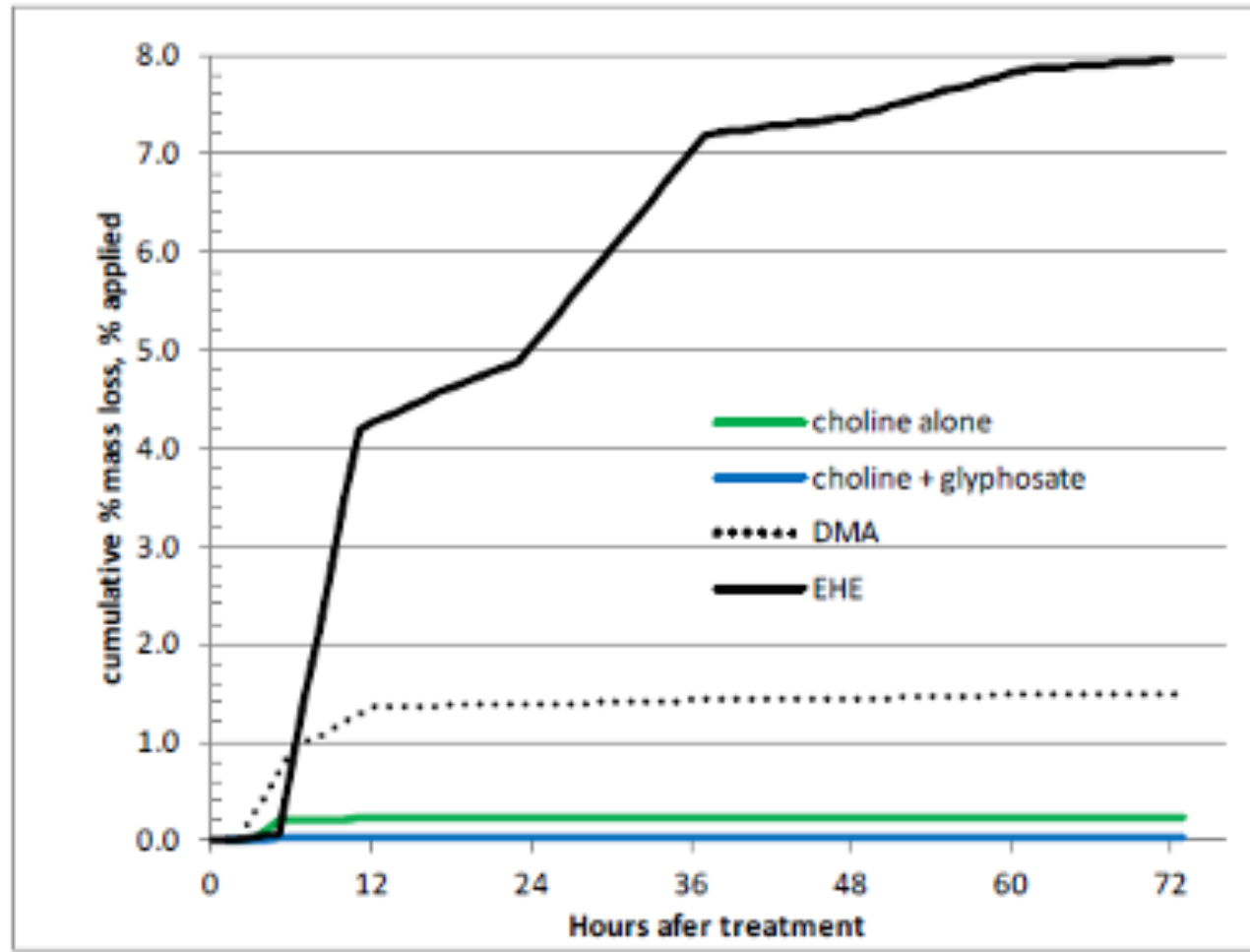


Tabla 18: Resumen de las pérdidas de masa acumuladas; flujos reajustados (no optimizados)

Como se esperaba, la forma de éster presenta la mayor pérdida de masa, seguida de las formas de DMA y sal colina. En la Tabla 18, se presenta un resumen de las pérdidas de masa acumuladas.

| Tratamiento | pérdidas de masa acumuladas, % de lo aplicado (normalizado en 1120 g de 2,4- D e .a./ha) | | | |
|------------------------------|--|------------|-----------------|-----------|
| | Farmland, IN | Fowler, IN | Little Rock, AR | Ty Ty, GA |
| 2,4-D EHE | 7,87 | 1,35 | 4,76 | 7,94 |
| 2,4-D DMA | 0,39 | 0,31 | 1,42 | 1,50 |
| 2,4-D sal colina solo | 0,013 | 0,077 | 0,055 | 0,24 |
| 2,4-D sal colina + glifosato | | | 0,134 | 0,037 |
| sal colina total (promedio) | | | 0,095 | 0,139 |

| Treatment | cumulative mass losses, % of applied (normalized to 1120 g 2,4-D a.e./ha) | | | |
|----------------------------|---|------------|-----------------|-----------|
| | Farmland, IN | Fowler, IN | Little Rock, AR | Ty Ty, GA |
| 2,4-D EHE | 7.87 | 1.35 | 4.76 | 7.94 |
| 2,4-D DMA | 0.39 | 0.31 | 1.42 | 1.50 |
| 2,4-D choline alone | 0.013 | 0.077 | 0.055 | 0.24 |
| 2,4-D choline + glyphosate | - | - | 0.134 | 0.037 |
| all choline (avg) | - | - | 0.095 | 0.139 |

La pérdida promedio de masa del éster en los cuatro centros fue de 5,5 % de lo aplicado, mientras que las pérdidas promedio de la DMA y la sal colina fueron de 0,9 % y 0,09 % de lo aplicado, respectivamente, que es alrededor de 6 veces menos que el éster en el caso de la DMA (reducción del 85 %) y 60 veces menos en el caso de la sal colina (reducción de >98 %).

4.4.2. Retrocálculos de lujo optimizados con el MMR

Los flujos optimizados calculados se estimaron teniendo en cuenta las contribuciones potenciales de todos los campos en cada centro de prueba. Como lo describen Cryer y otros (15) y como se describe en el Apéndice F, este método intenta mejorar los ajustes a las concentraciones observadas teniendo en cuenta el potencial de contaminación cruzada entre parcelas, así como la transferencia de los resultados del muestreo de varias horas a una etapa horaria.

Los gráficos de los flujos optimizados resultantes se muestran en las Figuras 16 a 19, y las correspondientes pérdidas de masa acumuladas por tratamiento se muestran en las Figuras 20 a 23. En la Tabla 19, se presenta un resumen de las estadísticas de los ajustes optimizados. Los ajustes (medidos como r de regresión lineal de los valores de concentración observados frente a los valores de concentración del modelado) fueron razonables en los centros de Farmland, Fowler y Little Rock. En el centro de Ty Ty, el ajuste fue excelente en el caso de la premezcla de colina + glifosato y en general, pero sólo razonable en el de los tratamientos de éster y sal colina sola. En todos los casos, las pérdidas más grandes ocurrieron en las primeras 24 horas después del tratamiento y, en general, dentro de las primeras 12 horas. En el segundo día después de la aplicación, se produjo un pico más pequeño (más visible en las pérdidas de ésteres), lo que refleja el patrón diurno de flujo observado en estudios anteriores con fumigantes (p. ej., 19).

Los flujos optimizados calculados se estimaron teniendo en cuenta las contribuciones potenciales de todos los campos en cada centro de prueba. Como lo describen Cryer y otros (15) y como se describe en el Apéndice F, este método intenta mejorar los ajustes a las concentraciones observadas teniendo en cuenta el potencial de contaminación cruzada entre parcelas, así como la transferencia de los resultados del muestreo de varias horas a una etapa horaria.

Los gráficos de los flujos optimizados resultantes se muestran en las Figuras 16 a 19, y las correspondientes pérdidas de masa acumuladas por tratamiento se muestran en las Figuras 20 a 23. En la Tabla 19, se presenta un resumen de las estadísticas de los ajustes optimizados. Los ajustes (medidos como r de regresión lineal de los valores de concentración observados frente a los valores de concentración del modelado) fueron razonables en los centros de Farmland, Fowler y Little Rock. En el centro de Ty Ty, el ajuste fue excelente en el caso de la premezcla de colina + glifosato y en general, pero sólo razonable en el de los tratamientos de éster y sal colina sola. En todos los casos, las pérdidas más grandes ocurrieron en las primeras 24 horas después del tratamiento y, en general, dentro de las primeras 12 horas. En el segundo día después de la aplicación, se produjo un pico más pequeño (más visible en las pérdidas de ésteres), lo que refleja el patrón diurno de flujo observado en estudios anteriores con fumigantes (p. ej., 19).

Figura 16: Flujos por hora optimizados con el MMRC en Farmland, IN

| Inglés | Español |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 2,4-D flux, g/m ² /sec | Flujo de 2,4-D, g/m ² /sec |
| Hours after treatment | Horas después del tratamiento |
| EHE | EHE |
| DMA | DMA |
| choline | sal colina |

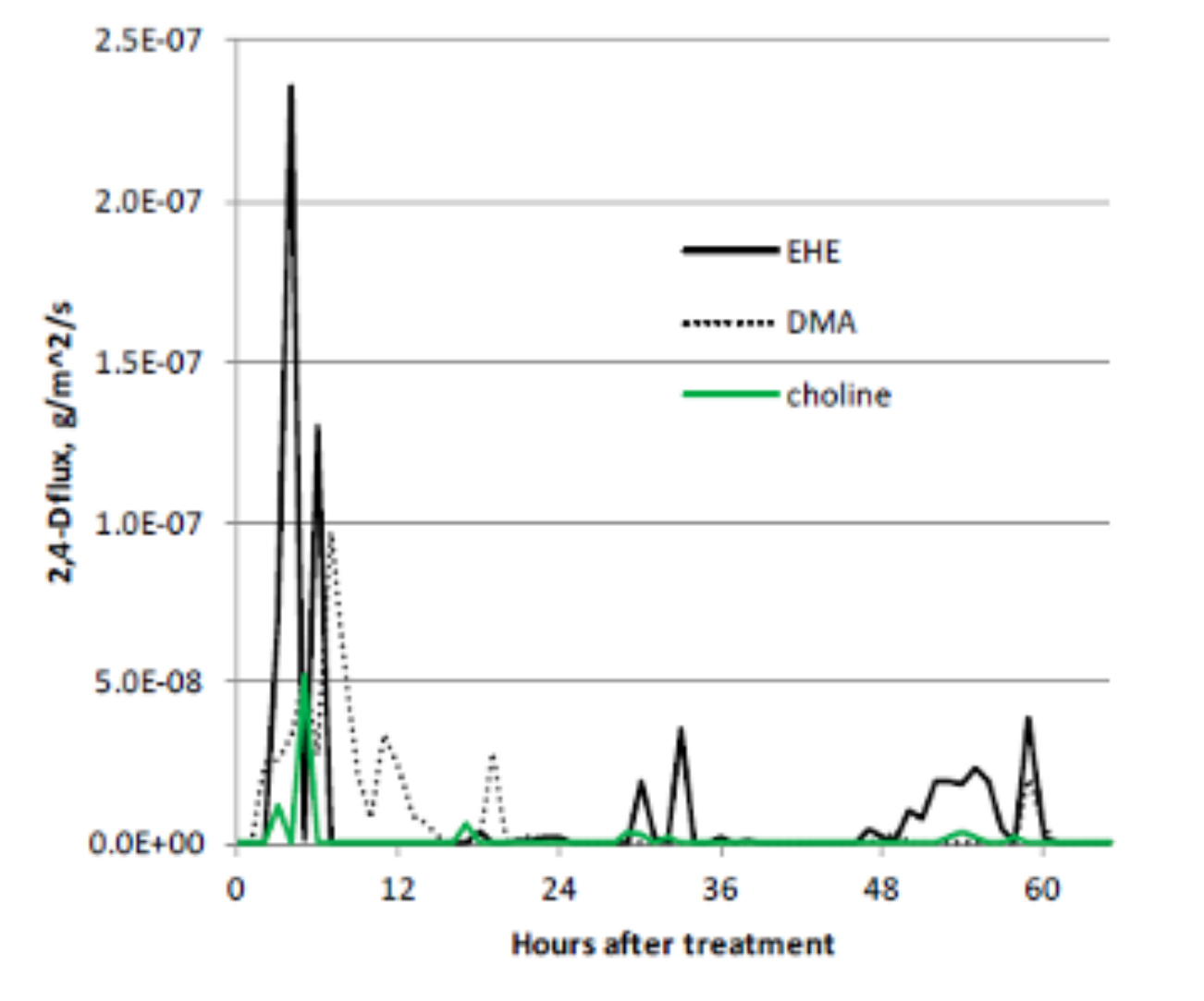


Figura 17: Flujos por hora optimizados con el MMRC en Fowler, IN

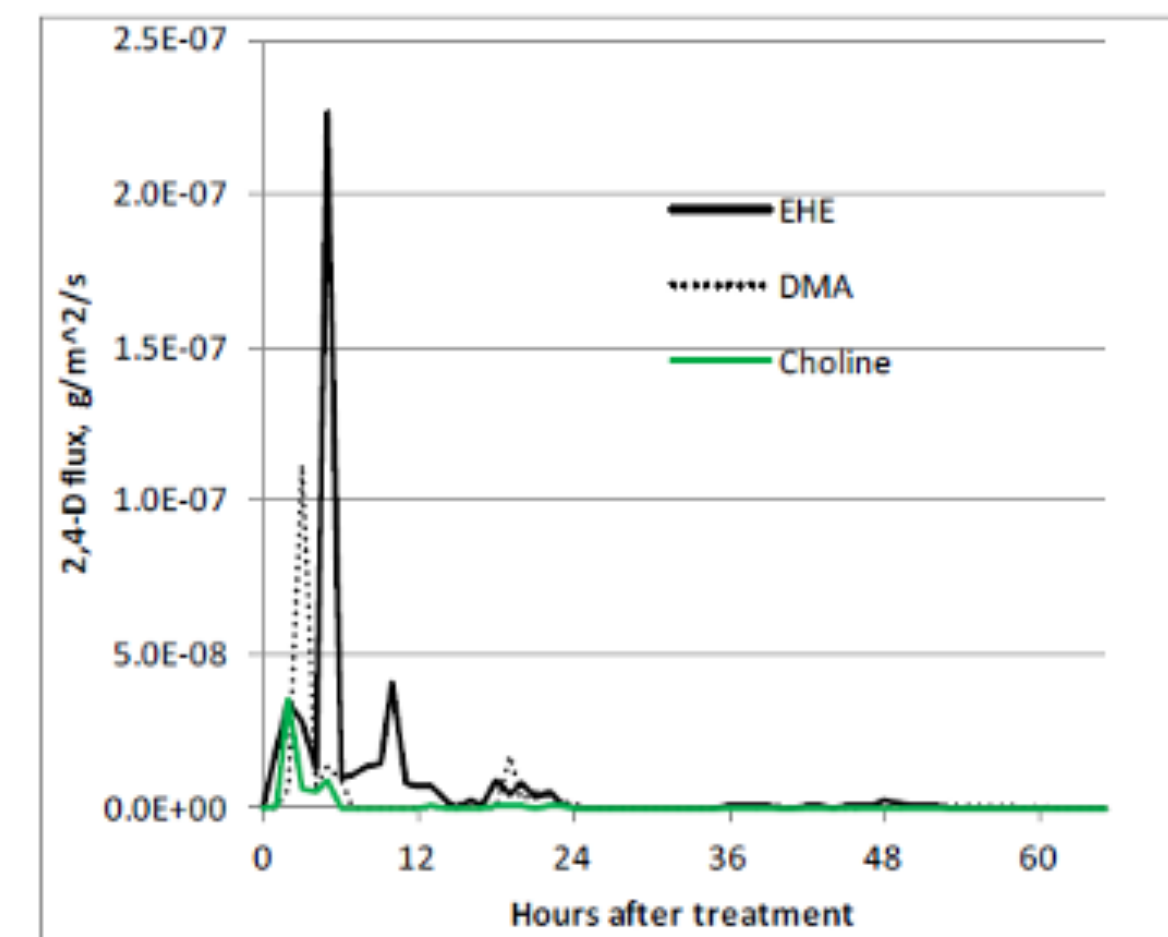


Figura 18: Flujos por hora optimizados con el MMRC en Little Rock, AR

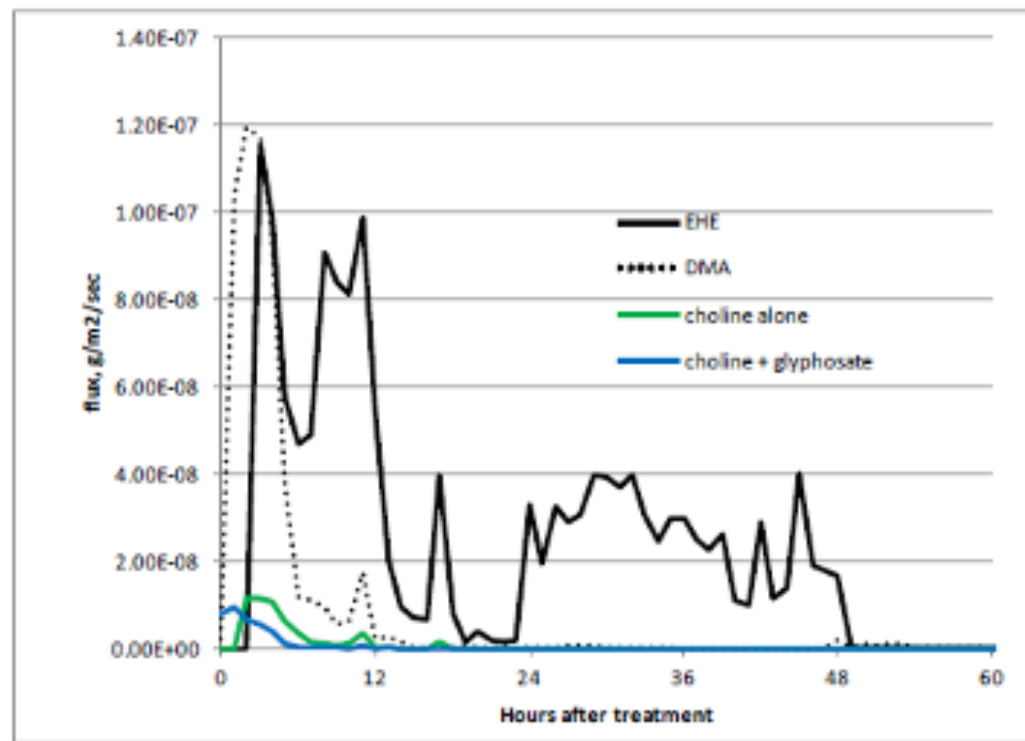


Figura 20: Pérdida de masa acumulada optimizada con el MMRC en Farmland, IN

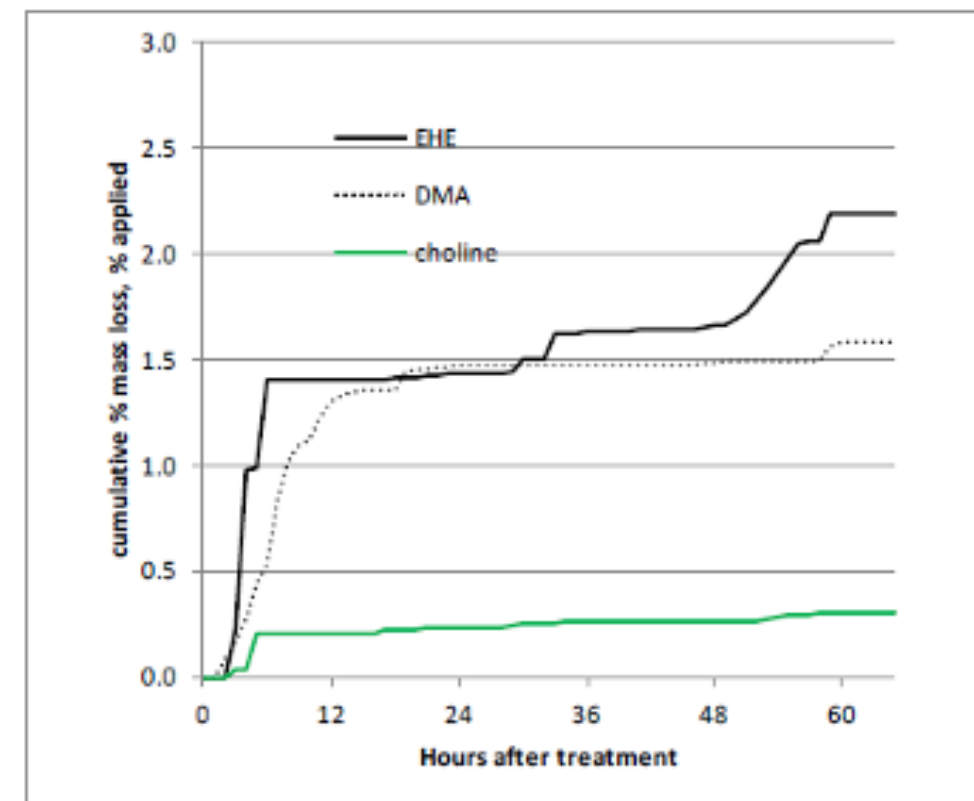


Figura 22: Little Rock, AR, BBCM optimized cumulative mass loss

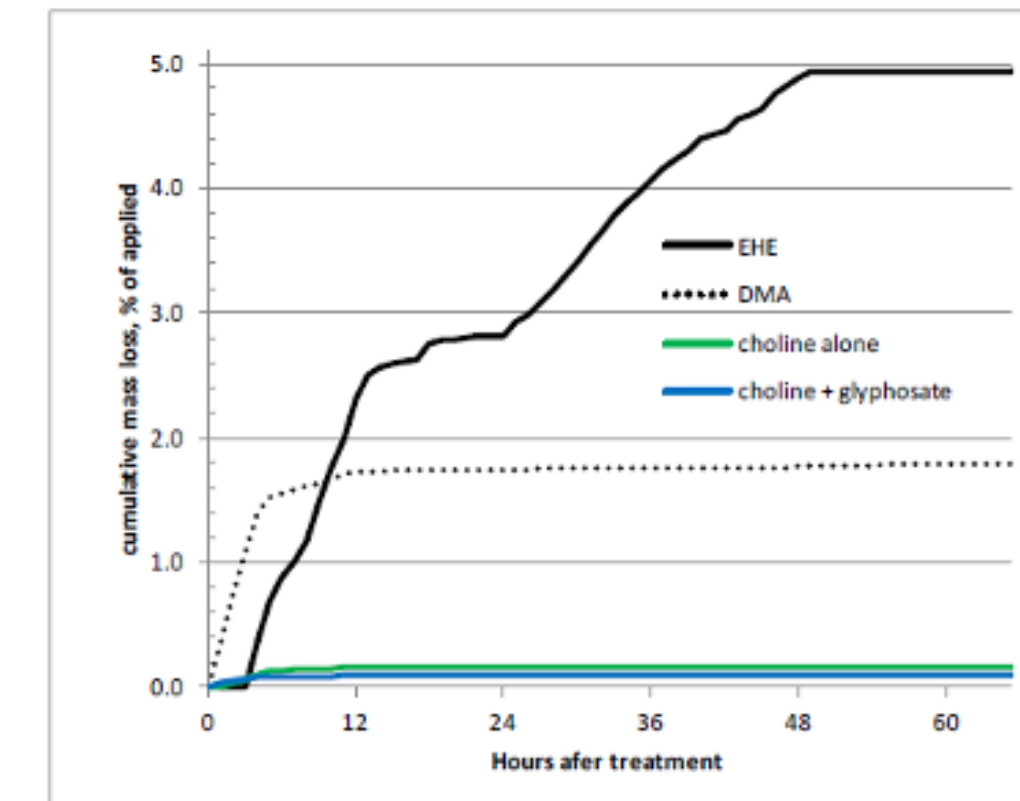


Figura 19: Flujos por hora optimizados con el MMRC en Ty Ty, GA

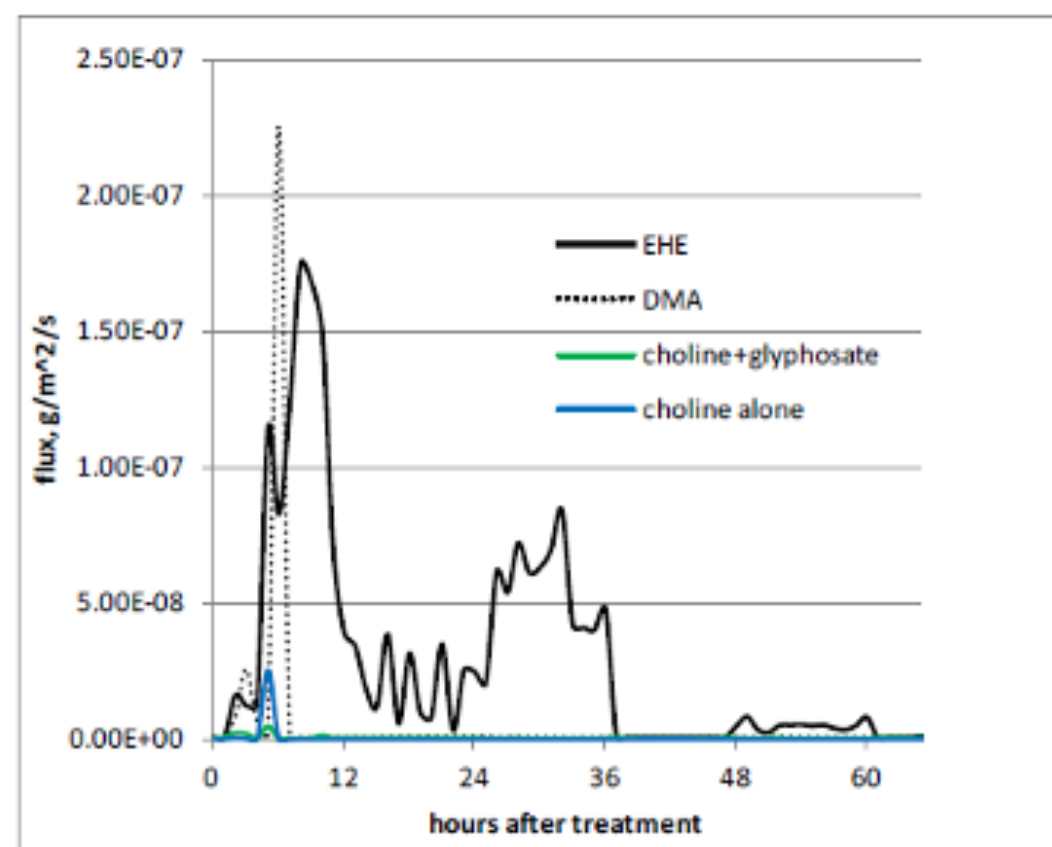


Figura 21: Pérdida de masa acumulada optimizada con el MMRC en Fowler, IN

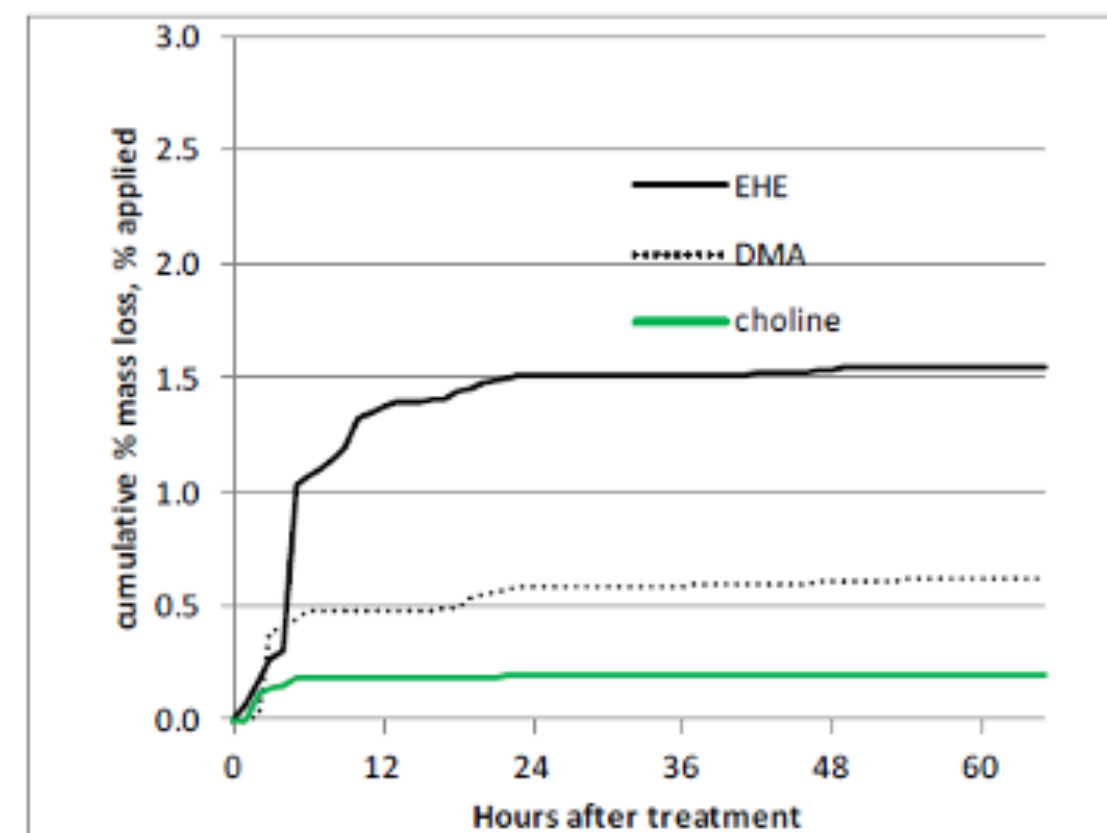


Figura 23: Pérdida de masa acumulada optimizada con el MMRC en Ty Ty, GA

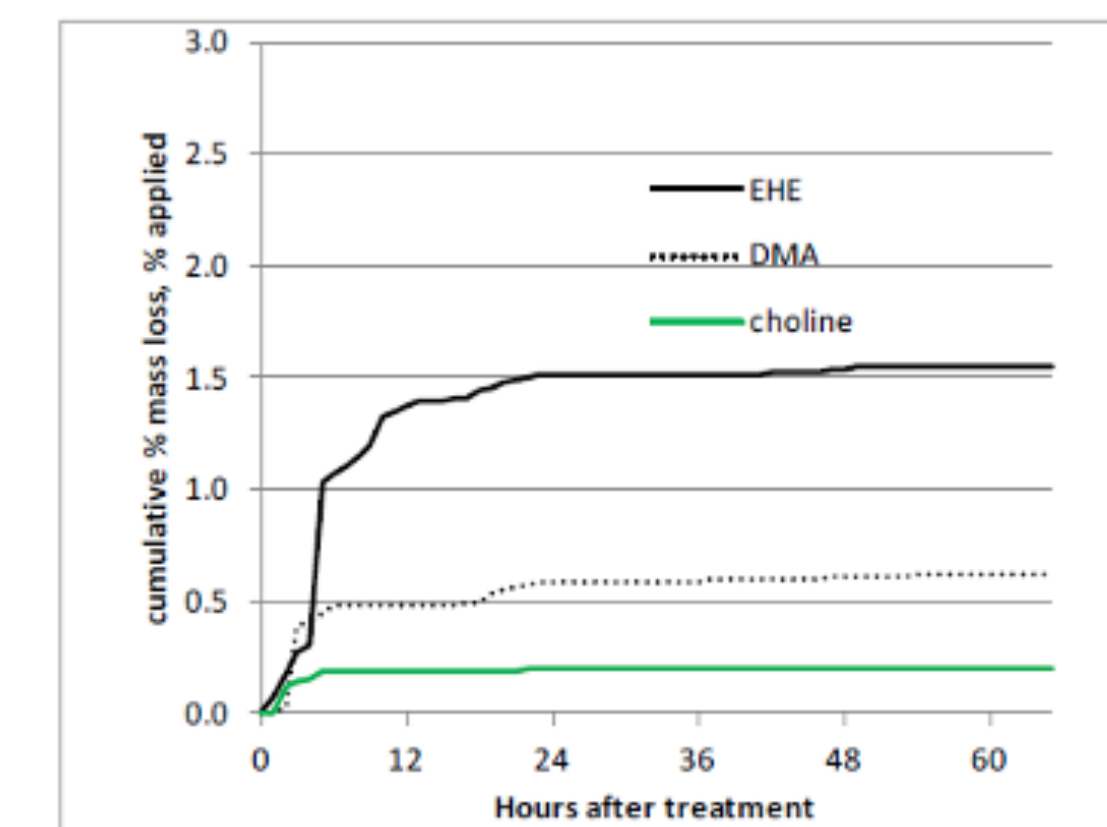


Tabla 19: Estadísticas de los ajustes a partir de las aplicaciones con el MMRC

| 2010 trials | | 2011 trials | |
|---------------|----------------|--------------------------|----------------|
| | r ² | | r ² |
| Fowler, IN | | Little Rock, AR | |
| 2,4-D Ester | 0.85 | 2,4-D Ester | 0.59 |
| 2,4-D DMA | 0.34 | 2,4-D DMA | 0.87 |
| 2,4-D Choline | 0.10 | 2,4-D Choline alone | 0.72 |
| Overall | 0.54 | 2,4-D Choline+glyphosate | 0.67 |
| | | Overall | 0.69 |
| Farmland, IN | | Ty Ty, GA | |
| 2,4-D Ester | 0.54 | 2,4-D Ester | 0.36 |
| 2,4-D DMA | 0.74 | 2,4-D DMA | 0.54 |
| 2,4-D Choline | 0.55 | 2,4-D Choline alone | 0.31 |
| Overall | 0.55 | 2,4-D Choline+glyphosate | 0.79 |
| | | Overall | 0.73 |

En la Tabla 20, se muestra una comparación de las pérdidas de masa acumuladas de cada tratamiento, calculadas mediante el método de retrocálculo y el MMRC. En todos los centros, la pérdida promedio de masa de éster mediante el MMRC fue de 3,7 % frente a 5,5 % con el método de retrocálculo estándar. Una comparación análoga de la DMA fue de 1,1 % frente a 1,2 % con los métodos estándar y el MMRC, respectivamente, mientras que los promedios de la sal colina fueron de 0,09 % y 0,15 %. En función de los resultados del MMRC, la reducción promedio de la pérdida de masa de éster a colina (ambas fórmulas de colina) fue de 94,3 %, mientras que la reducción de DMA a colina fue de 86,2 %. En promedio, el MMRC dio valores de flujo nominalmente más altos, aunque los casos individuales no mostraron un patrón consistente. En el Apéndice F, se presenta un análisis adicional de las concentraciones observadas en comparación con las modeladas.

Tabla 20: Pérdidas de masa acumuladas a partir de los flujos de retrocálculo y MMRC

Tabla traducida:

| Tratamiento | Farmland, IN | | Fowler, IN | |
|------------------------------|-----------------|-------|--------------|-------|
| | Retrocálculo | MMRC | Retrocálculo | MMRC |
| 2,4-D EHE | 7,87 | 2,19 | 1,35 | 1,55 |
| 2,4-D DMA | 0,39 | 1,58 | 0,31 | 0,62 |
| 2,4-D sal colina solo | 0,013 | 0,3 | 0,077 | 0,2 |
| Tratamiento | Little Rock, AR | | Ty Ty, GA | |
| | Retrocálculo | MMRC | Retrocálculo | MMRC |
| 2,4-D EHE | 4,76 | 4,95 | 7,94 | 6,13 |
| 2,4-D DMA | 1,42 | 1,79 | 1,50 | 0,85 |
| 2,4-D sal colina solo | 0,055 | 0,17 | 0,24 | 0,085 |
| 2,4-D sal colina + glifosato | 0,134 | 0,098 | 0,037 | 0,032 |
| sal colina total (promedio) | 0,095 | 0,134 | 0,139 | 0,06 |

Tabla Original:

| Treatment | cumulative mass losses, % of applied (normalized to 1120 g 2,4-D a.e./ha) | | | |
|---------------------|---|------|------------------|------|
| | Farmland, IN | | Fowler, IN | |
| | Back-calculation | BBCM | Back-calculation | BBCM |
| 2,4-D EHE | 7.87 | 2.19 | 1.35 | 1.55 |
| 2,4-D DMA | 0.39 | 1.58 | 0.31 | 0.62 |
| 2,4-D choline alone | 0.013 | 0.3 | 0.077 | 0.2 |
| Treatment | Little Rock, AR | | Ty Ty, GA | |
| | Back-calculation | BBCM | Back-calculation | BBCM |
| 2,4-D EHE | 4.76 | 4.95 | 7.94 | 6.13 |
| 2,4-D DMA | 1.42 | 1.79 | 1.50 | 0.85 |

4.5. Extrapolación a campos de mayor tamaño

Se parametrizó un campo teórico de 40 acres (16 ha; 400 x 400 m) para ISCST-3. Se efectuaron aplicaciones individuales con cada conjunto de flujos normalizados optimizados y los archivos meteorológicos experimentales de cada centro de estudio. De las entradas para el modelo PERFUM2, se tomó una matriz de receptores de anillos y radios sobre el campo modelado (2041 receptores) (20). En los gráficos de contorno de las Figuras 24 a 27, se muestran los resultados del período de 6 horas que presenta el mayor flujo del MMRC (0 a 6 horas después del tratamiento, excepto en el centro de Ty Ty en el caso del éster, donde se utilizó el segundo período de 6 horas), expresado como la métrica de dosis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-h. Todos los ejes son distancias en metros y el cuadrado sombreado en el centro de cada parcela representa el campo tratado; tenga en cuenta que la escala es logarítmica para mostrar mejor las diferencias.

Como era de esperar, los niveles de dosis extrapolados reflejan los que se observan con los flujos y las pérdidas de masa acumuladas; las dosis de éster son mucho más altas que las formas salinas, y la sal colina produce las dosis más bajas pronosticadas. En los tratamientos con sal colina (sola o premezclada con glifosato), las dosis no se acercaron al nivel de $1 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ -h excepto muy cerca de los márgenes del campo a favor del viento. Es probable que las dosis modeladas fuera del campo estén por debajo de los niveles para causar un efecto apreciable sobre las plantas con las formas salinas de 2,4-D, según la investigación de los efectos descritos en la Sección 3.3.3. Este tipo de análisis espaciales de gráficos permitiría combinar la exposición con los efectos a fin de estimar el riesgo de plantas no objetivo relacionado con la volatilidad y el transporte de vapor fuera del lugar de cualquier intervalo de tiempo o tamaño de campo de interés. Como enfoque de nivel superior, se podría realizar una evaluación probabilística de las concentraciones fuera del campo con herramientas como PERFUM2, y observar la ventana de fechas de aplicación del producto de primavera a mediados de verano.

Figura 24: Dosis extrapolada de 6 horas, centro de Farmland, IN

| Inglés | Español |
|---|---|
| Legend - dose ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-hr | Referencia; dosis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-hr |
| Farmland, DMA | Farmland, DMA |
| Farmland, DMA | Farmland, DMA |
| Farmland, choline | Farmland, sal colina |

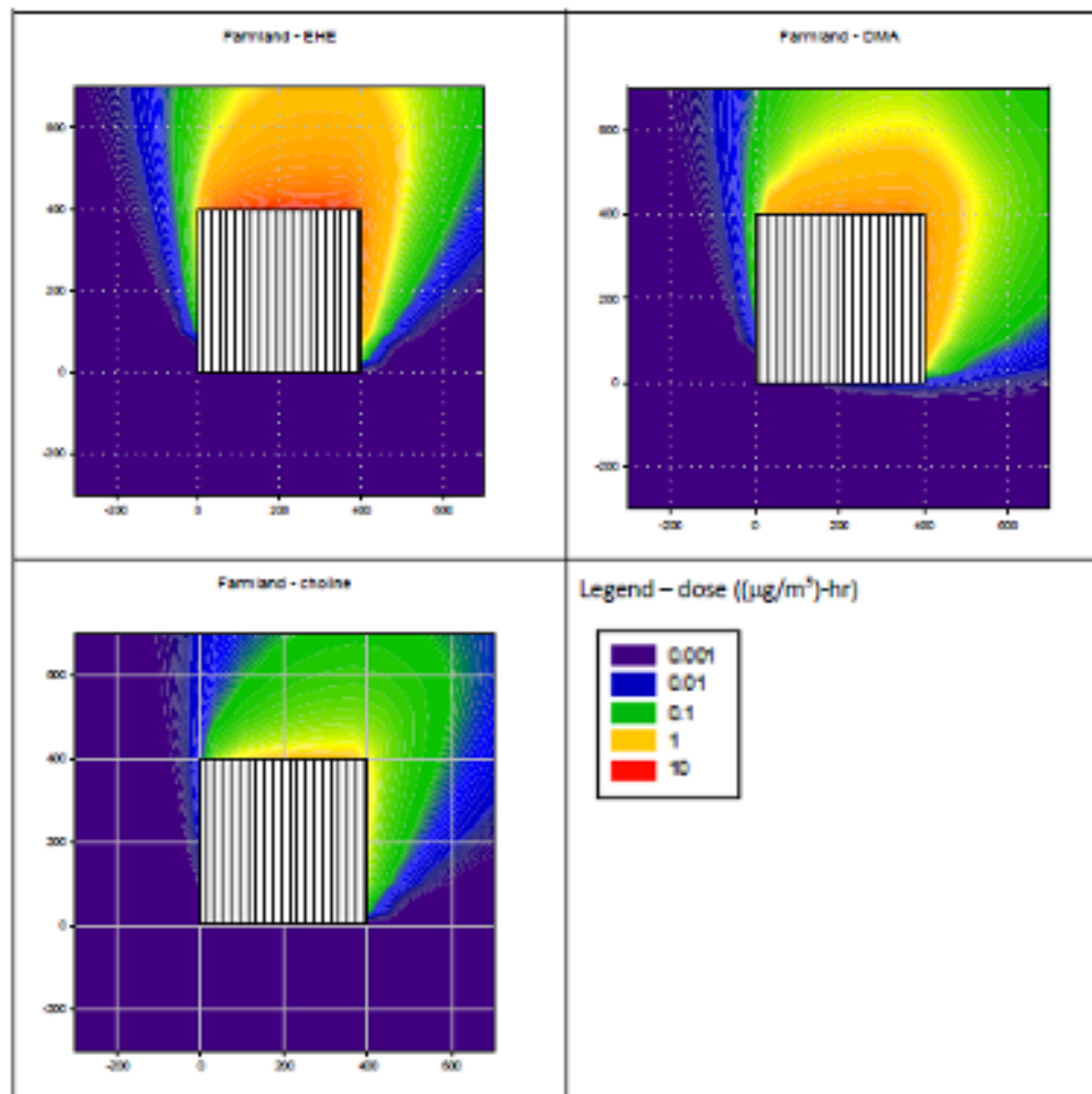


Figura 25: Dosis extrapolada de 6 horas, centro de Fowler, IN

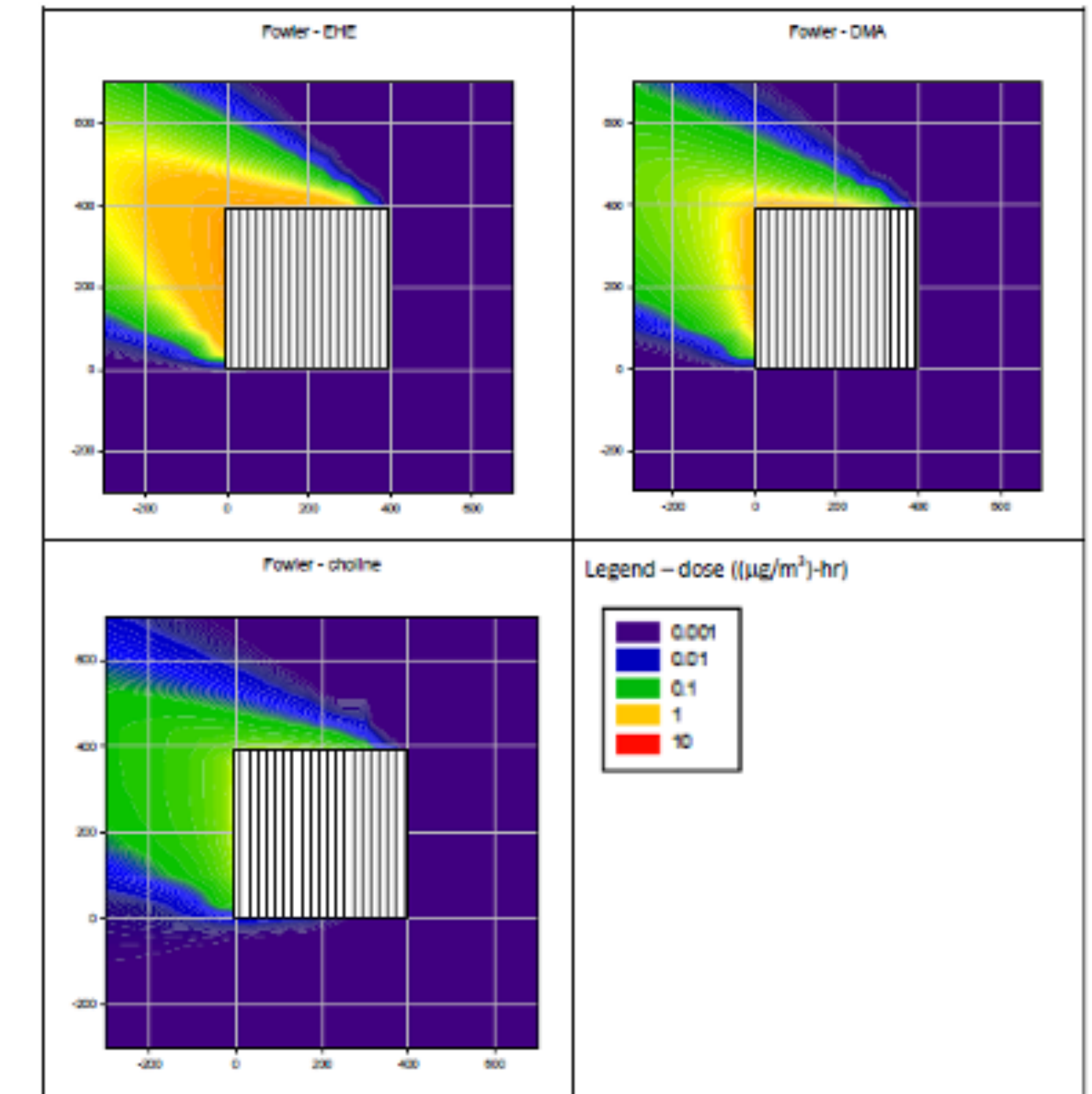




Figura 26: Dosis extrapolada de 6 horas, centro de Little Rock, AR

| Inglés | Español |
|---|---|
| Legend - dose (($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-hr) | Referencia; dosis (($\mu\text{g}/\text{m}^3$)-hr) |
| Little Rock, EHE | Little Rock, EHE |
| Little Rock, DMA | Little Rock, DMA |
| Little Rock, choline alone | Little Rock, sal colina sola |
| Little Rock, choline + glyphosate | Little Rock, sal colina + glifosato |

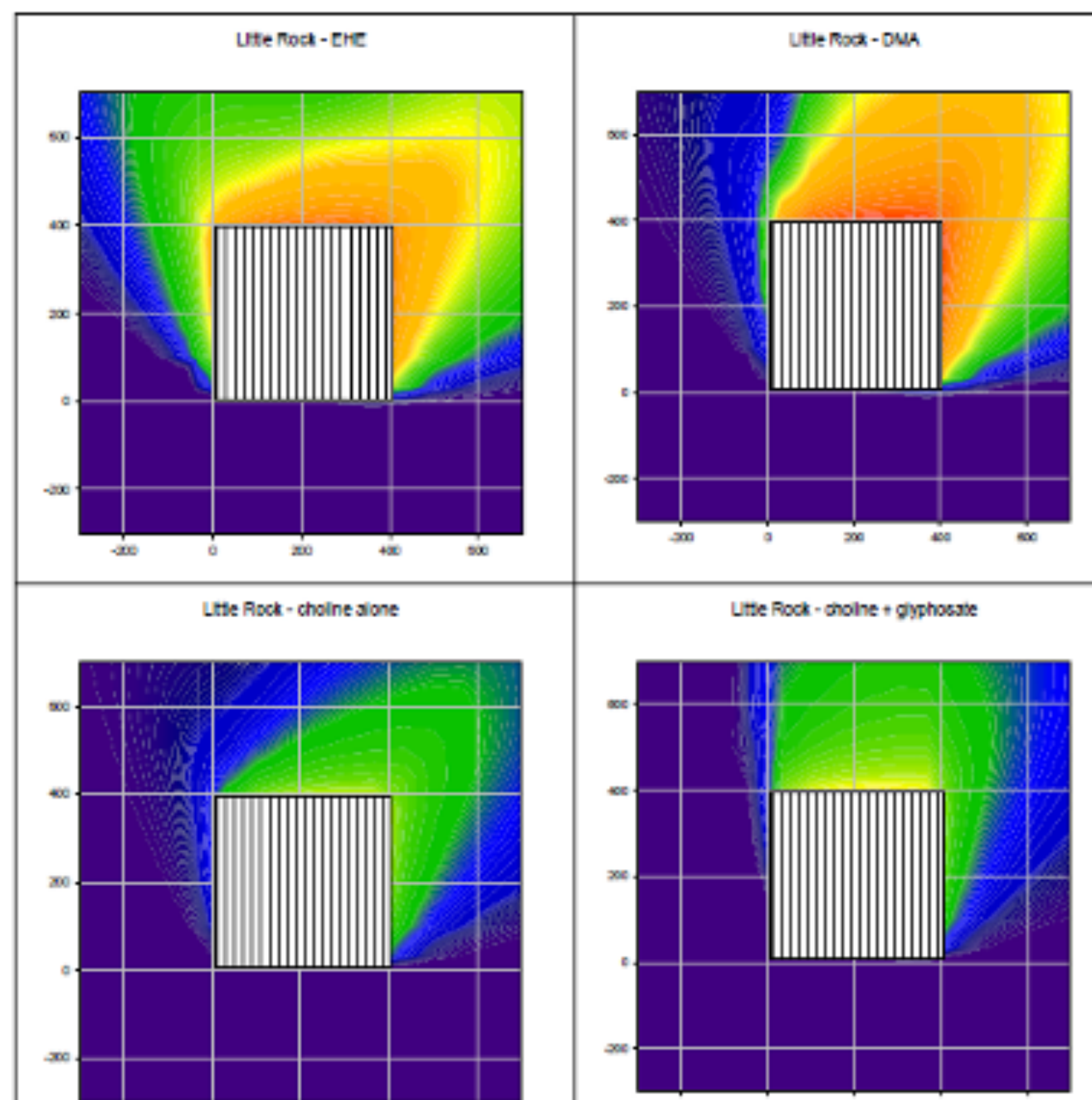
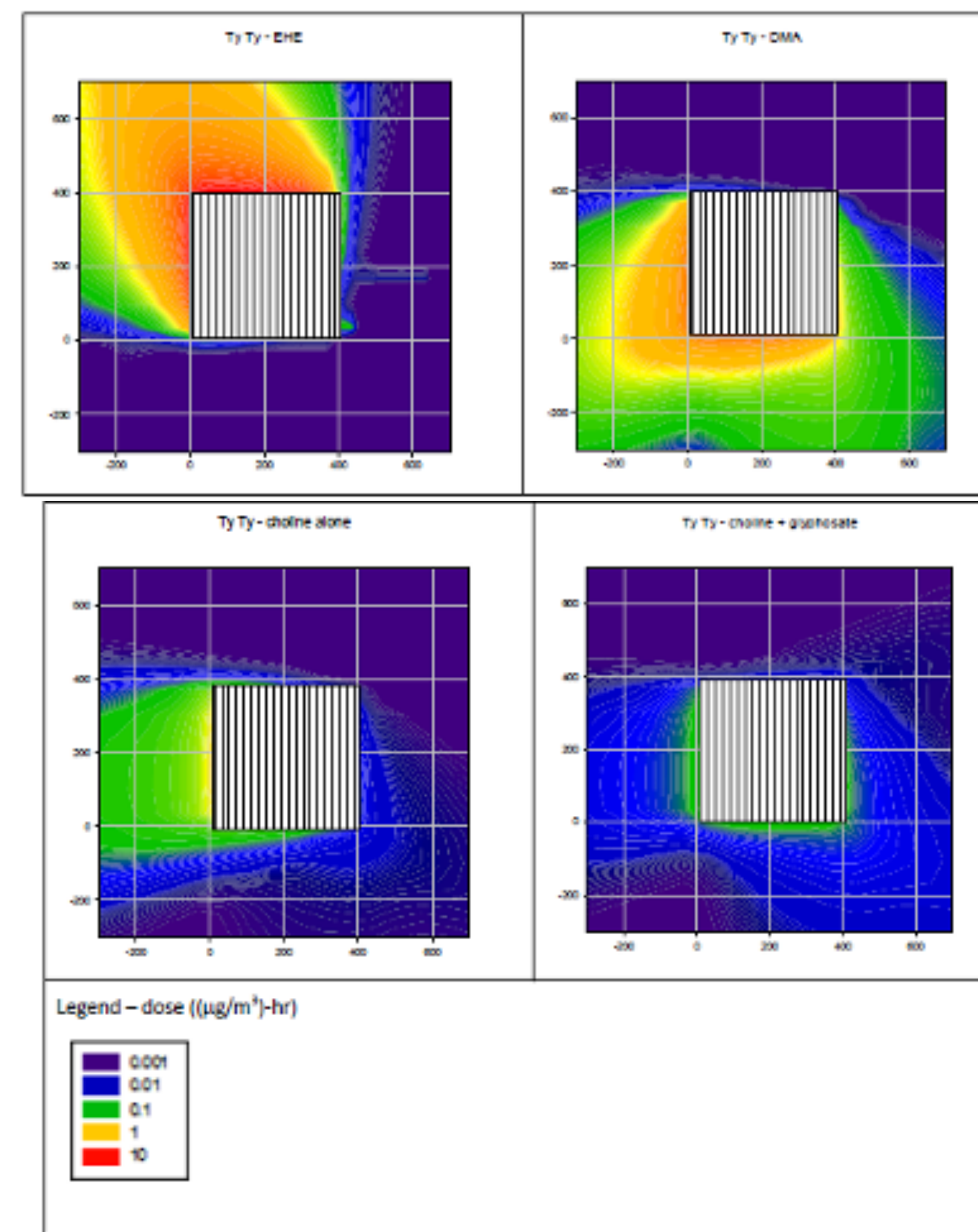


Figura 27: Dosis extrapolada de 6 horas, centro de Ty Ty, GA



5. CONCLUSIONES

En función de los resultados generados en cuatro centros experimentales separados, se demostró que el potencial de pérdida de volatilidad de tres formas diferentes de 2,4-D confirmaba los hallazgos previos de las pruebas de laboratorio e invernadero. Se encontró que la forma de sal colina de 2,4-D presentaba una menor pérdida de masa de 86 a 99 % (media del 94 %) durante un período de 72 horas comparado con la forma de éster etilhexílico del herbicida. En comparación con la forma de dimetilamina del herbicida, la sal colina produjo una reducción del 68 al 95 % (media del 86 %) en la pérdida de volatilidad.

Los flujos se estimaron con un método de retrocálculo estándar, así como con una metodología mejorada y novedosa, el "mejor método de retrocálculo (MMRC)", que tuvo en cuenta la contaminación potencial entre parcelas y la transferencia de las mediciones ponderadas en el tiempo a flujos por hora. Otros avances en el MMRC, por ejemplo, la contabilización de los efectos del tiempo en la muestra de receptores individuales, podrían mejorar la precisión de las estimaciones de los flujos por hora.

Se utilizaron flujos estimados para parametrizar simulaciones de campo representativas de tamaño comercial. Mediante la comparación de estas estimaciones de dosis iniciales con las curvas dosis-respuesta preliminares de varias especies de plantas sensibles, el análisis indicó que es probable que exista un bajo potencial de daño en las plantas sensibles fuera del objetivo debido al transporte de residuos de vapor de 2,4-D tras la aplicación de fórmulas que contienen 2,4-D sal colina.

6. RETENCIÓN DE REGISTROS Y RECONOCIMIENTOS

Los datos de campo, los registros electrónicos y las entradas y los resultados de los modelos se conservarán en el Archivo de Dow AgroSciences.

Agradecemos las contribuciones del personal de la estación de campo de Little Rock Midwest Research Center de Dow AgroSciences y de Davis Research Farm de Purdue University.

7. REFERENCIAS

1. Guenzi, W.D., Beard, W.E. 1974. Volatilization of Pesticides. In Guenzi, W.D., Ahlrichs, J.L., Chester, G., Bloodworth, M.E., Nash, R.G. (ed.), *Pesticides in Soil and Water*. Madison, WI, Sociedad Estadounidense de Disherbología. Pp. 107-122.
2. Taylor, A.W. and Glotfelty, D.E. (1988). Evaporation from soils and crops. In Grover, R. (ed.), *Environmental Chemistry of Herbicides*, Volume 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, pp. 89-129.
3. Bovey, R.W., Young, A.L. 1980. *The Science of 2,4,5-T and Associated Phenoxy Herbicides*. Nueva York: J.Wiley.
4. Sciumbato, A.S., Chandler, J.M., Senseman, S.A., Bovey, R.W., Smith, K.L. 2004. Determining Exposure to Auxin-Like Herbicide. II. Practical Application to Quantify Volatility. *Weed Technol* 18:1135-1142
5. Adams, D.F., Jackson, C.M., Bamesberger, W.L. 1964. Quantitative Studies of 2,4-D Esters in the Air. *Weeds* 12(4), 280.
6. Ouse, D.G., Gifford, J., Ahmed, A., Jennings, C. 2011. Laboratory Evaluations of New Forms of 2,4-D for Volatility and Potential to Damage Non-Target Plants. *Proceedings, Sociedad de Disherbología del Sur*, 64:187.
7. USDA-NRCS. Web Soil Survey. URL: <http://websoilsurvey.nrcs.usda.gov/app/HomePage.htm>, Consultado el 30 de enero de 2012.
8. Pasquill, F., 1961. The Estimation of the Dispersion of Windborne Material, *Meteorol Mag* 90, 33-49.
9. ISCST3. Users Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models, Vol. 1- User's Instructions; Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU., Oficina de Planificación y Normas de Calidad del Aire, División de Emisiones, Monitoreo y Análisis: Research Triangle Park, NC, septiembre de 1995; EPA-454/B-95-003a.
10. Scire, J.S., Strimaitis, D.G., Yamartino, R.J.. 2000. A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (Versión 5). Earth Tech, Inc., Concord, MA.
11. AERMOD, 1998. User's Guide for the AMS/EPA Regulatory Model - AERMOD, Revised Draft, Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU., Oficina de Planificación y Normas de Calidad del Aire, noviembre de 1998
12. Cryer, S.A., van Wesenbeeck, I.J., Knuteson, J.A. 2003. Predicting Regional Emissions and Near-Field Air Concentrations of Soil Fumigants Using Modest Numerical Algorithms: A Case Study Using 1,3-Dichloropropene. *JAgric Food Chem* 51, 3401-3409.
13. Honaganahalli, P.S., Seiber, J.N.. 2000. Measured and Predicted Airshed Concentrations of Methyl Bromide in an Agricultural Valley and Applications to Exposure Assessment. *Atmos Environ* 34, 3511-3523.
14. Ross, L.J., Johnson, B., Kim, K.D., Hsu, J.. 1996. Prediction of Methyl Bromide Flux from Area Sources Using the ISCST Model. *J. Environ. Qual.* 25:885-891.-
15. Cryer, S.A., Havens, P.L., Hillger, D.E., van Wesenbeeck, I.J. 2012. Informe actualizado: An Improved Indirect Procedure for Estimating Pesticide Volatility Flux from Neighboring Area Sources. Informe no publicado de Dow AgroSciences; informe 120966.
16. Breeze, V.G., van Rensburg, E. 1991. Vapour of the Free Acid of the Herbicide 2,4-D is Toxic to Tomato and Lettuce Plants. *Environmental Pollution*, 72:259-267.
17. Ouse, D.G., Gifford, J.M., Ahmed, A.A., Jennings, C.J. 2012. Effects of Vapor Phase Exposure to 2,4-D Acid on Cotton, Grapes, Tomato and Soybeans. Estudio no publicado de Dow AgroSciences LLC, informe 120944, 9 de agosto de 2012.
18. Breeze, V.G. 1990. Uptake of Tomato Plant of the Herbicide [14C] 2,4-D butyl in the Vapour Phase. *Pestic Sci* 29:9-18.
19. van Wesenbeeck, I.J., Knuteson, J.A., Barnekow, D.E., Phillips, A.M. 2007. Measuring Flux of Soil Fumigants Using the Aerodynamic and Dynamic Flux Chamber Methods. *J Environ Qual* 36: 613-620.
20. Reiss, R., Griffin, J. 2008 User's Guide for the Probabilistic Exposure and Risk model for FUMigants (PERFUM), versión 2.5, Exponent Corporation, Cary, NC, EE. UU. 6 de junio de 2008.
www.exponent.com/files/uploads/documents/perfum/perfum%202%20users%20guide,%20v2.5.pdf, consultado el 16 de agosto de 2012.