

Metodología para el estudio de la contaminación por pesticidas en la zona no saturada y el acuífero de Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias)

Methodology for the study of the unsaturated zone and aquifer pesticides pollution in Gran Canaria and Tenerife (Canary Islands)

M. C. Cabrera (*), R. Muñoz (**), R. Poncela (***), A.R. Socorro (**), G. González (**) y F. Hernández (****)

(*) Departamento de Física-Geología. Facultad de Ciencias del Mar, ULPGC. Campus Universitario de Tafira, 35017- Las Palmas de Gran Canaria. España.

(**) Dpto. Suelos y Riegos, Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA), Apdo. 60. La Laguna, 38200, Tenerife. España.

(***) Consultor independiente. Avda. Principal de Añaza, 25-C, 3ºB. 38109- Sta. Cruz de Tenerife.

(****) Unidad de Química Analítica, Dto. de Ciencias experimentales, Universidad Jaime I. Campus Borriol, Apdo. 224, 12080 Castellón.

ABSTRACT

Two pesticides and their transformation products were selected for analytical and sampling work at two agricultural areas in the Canary Islands: glyphosate and AMPA in a banana plantation in Valle Guerra (Tenerife), and metribuzin, MDADK, MDA y MDK in a tomato greenhouse in La Aldea (Gran Canaria). Three methods for sampling the unsaturated zone were compared: soil chemical extraction, the soil solution by means of suction cups and soil solution obtained by centrifugation. The comparison of the three methods shows that soil extracts give a higher pesticide content in the soil, corresponding to the adsorbed and soluble forms of the pesticide. Results for the suction cup samples are difficult to explain due to interactions between adsorption properties of the ceramic cups, amount of pesticide present in the soil solution and "mobile" and "immobile" fractions of the soil water captured by the devices. Evidence of pesticide pollution in groundwater has been found at the two studied areas, reaching 13.5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in groundwater in La Aldea. With the available data, it is not possible to correlate the pesticide applications at the experimental fields with the groundwater concentrations in the two research areas. Hydrogeological studies at these areas show that groundwater represents a mixing between water from the aquifer with irrigation returns, not only from the experimental fields but from all the area.

Key words: Water pollution; Soil pollution; Pesticides; Metribuzin; Glyphosate; unsaturated zone; aquifer.

Geogaceta, 20 (6) (1996), 1288-1290

ISSN:0213683X

Introducción y objetivos

El vertido de residuos urbanos e industriales y la aplicación incorrecta de fertilizantes y productos fitosanitarios son algunas de las actividades que pueden producir la contaminación de los acuíferos, con la consiguiente limitación del uso de los recursos hídricos.

En Canarias, se han identificado varias zonas con contenidos altos en nitratos en las aguas subterráneas hasta 300-400 mg/l, fruto de una actividad agrícola intensiva (Custodio, 1981; Custodio *et al.*, 1989; Cabrera, 1995). En estas áreas, el uso de pesticidas es muy elevado, estando Canarias en primer lugar en el ranking nacional en cuanto a dinero gastado en pesticidas por superficie (41802 ptas/Ha) a mucha distancia de Andalucía en segundo puesto. En cuanto al análisis de pesticidas en aguas subterráneas, solamente existe un estudio llevado a cabo en

la zona de La Orotava, Tenerife (Plan Hidrológico de Tenerife, 1991), en el que se analizó las aguas subterráneas de 5 pozos de la zona. Los resultados fueron negativos en organoclorados y organofosforados en el agua del acuífero, pero el informe no incluyó ningún estudio hidrodinámico detallado. No existe en Canarias

ningún antecedente que incluya la investigación de la zona no saturada (ZNS en adelante), objetivo preferente del Proyecto que alberga esta investigación. Esta comunicación presenta los resultados y primeras conclusiones referentes a un estudio de contaminación por pesticidas en dos zonas seleccionadas, atendiendo a la ZNS y al agua del acuífero.

Las zonas seleccionadas para llevar a cabo el estudio se encuentran situadas en el Valle de La Aldea, al Oeste de Gran Canaria y en Valle Guerra, al Norte de Tenerife (Figura 1). En el primer caso, es una zona dedicada al cultivo intensivo del tomate en invernadero para su exportación, y en el segundo, se cultiva preferentemente el plátano y las ornamentales. En cada zona se seleccionó un compuesto diferente: metribuzina y sus derivados MDADK, MDK y MDA en el caso de Gran Canaria y glifosato y su derivado AMPA en el de Tenerife.

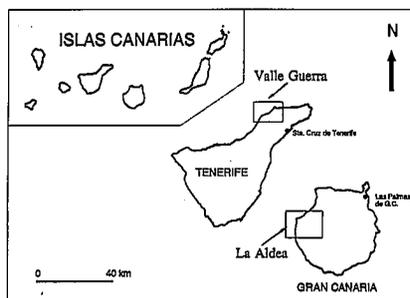


Fig. 1.- Mapa de situación de las zonas de estudio.

Fig. 1.- Location of the experimental areas.

| GRAN CANARIA | | | | | | TENERIFE | | | |
|-------------------|-------------|-------|------|------|------|------------------|-----------|------|------|
| Fecha | Metribuzina | MDADK | MDK | MDA | | Fecha | Glifosato | AMPA | |
| Suelos | 21-10-94 | 0,9 | | | | Suelos | 15-5-94 | 5,0 | n.d. |
| Pozo las Rosas | 21-10-94 | n.d. | | | | Manantial Baja | 15-5-94 | n.d. | n.d. |
| Pozo Paquito Juan | 21-10-94 | n.d. | | | | Manantial Jurado | 15-5-94 | n.d. | n.d. |
| Suelos | 15-5-95 | 270 | 2,6 | n.d. | 1,5 | Suelos | 21-10-94 | 5,0 | n.d. |
| Cápsulas | 15-5-95 | 66,0 | 11,3 | 3,8 | 5,0 | Manantial Baja | 21-10-94 | n.d. | n.d. |
| Pozo Las Rosas | 15-5-95 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | Manantial Jurado | 21-10-94 | n.d. | n.d. |
| Pozo Paquito Juan | 15-5-95 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | Suelos | 3-3-95 | 22,6 | 12,8 |
| Suelos | 6-11-95 | 57,2 | 9,7 | 0,3 | 11,4 | Cápsulas | 3-3-95 | 1,2 | n.d. |
| Cápsulas | 6-11-95 | 17,7 | 12 | 5,7 | 5,2 | Manantial Jurado | 3-3-95 | n.d. | n.d. |
| Pozo Las Rosas | 6-11-95 | 0,2 | 0,3 | n.d. | n.d. | Manantial Baja | 3-3-95 | n.d. | n.d. |
| Pozo Paquito Juan | 6-11-95 | 13,5 | n.d. | n.d. | n.d. | Suelos | 1-6-95 | 80,2 | 16,7 |
| | | | | | | Cápsulas | 1-6-95 | 3,5 | 0,3 |
| | | | | | | Centrifugación | 1-6-95 | n.d. | n.d. |
| | | | | | | Suelos | 3-11-95 | 39,7 | 30,5 |
| | | | | | | Cápsulas | 3-11-95 | 0,2 | n.d. |
| | | | | | | Centrifugación | 3-11-95 | n.d. | n.d. |
| | | | | | | Manantial Jurado | 3-11-95 | n.d. | n.d. |

Tabla I.- Resultados de los análisis de pesticidas llevados a cabo en las zonas de estudio. Los contenidos en suelos están expresados en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de suelo fresco y los contenidos en agua en $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Table I.- Analytical results. Soil result in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh soil. Water result in $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

Hidrogeología de las zonas de estudio

Se han llevado a cabo sendos estudios para caracterizar el funcionamiento hidrogeológico de los acuíferos en estudio, dentro del marco conocido para cada isla.

Area de La Aldea (Gran Canaria): El Valle de La Aldea se abre hacia el Oeste de la isla, rodeado por altas montañas. El barranco está excavado en la Fm. Basaltos Antiguos (14.5-14.1 M.a.), que se caracteriza por ser una sucesión de coladas y piroclastos de caída de naturaleza basáltica. En la parte superior del barranco, afloran materiales de la Fm. Traquítoriolítica (tobas, ignimbritas y lavas), en contacto tectónico con los basaltos. Al NE del barranco aflora una estructura compleja de materiales sedimentarios pertenecientes a la Formación Detrítica de Las Palmas, y volcánicos del Grupo Roque Nublo y Fm. Basaltos Modernos. El barranco presenta en su lecho una capa de conglomerados aluviales, con un espesor medio de 15-20 m.

Existen en la zona más de 370 pozos de gran diámetro (3-4 m), excavados a mano, con profundidades que oscilan entre los 10 y los 47 m, con una media de 22.5 m (Plan Hidrológico de Gran Canaria, 1992). El agua de riego procede fundamentalmente de tres presas situadas aguas arriba, por lo que actualmente la mayoría de los pozos se utilizan ocasionalmente, o bien sus aguas se mezclan con la de las presas para dar calidad al tomate. Durante el año 1994-95, debido a que fue especialmente seco, los pozos estuvieron en funcionamiento por encima de lo normal.

Todos los pozos explotan agua de los conglomerados aluviales, aunque algunos atraviesan también los basaltos situados

debajo, sacando agua conjuntamente de ambos materiales. El flujo se produce hacia la costa, siguiendo el barranco, de manera que en los bordes del acuífero, los materiales basálticos ceden agua a los conglomerados. Se trataría de un medio de doble permeabilidad, en el que la Fm. Basaltos Antiguos funciona como un acuitardo frente a los conglomerados, que constituyen el acuífero principal (Muñoz *et al.*, 1996).

El agua subterránea en la zona es clorurada-magnésica, con conductividades que oscilan entre los 400 y los 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El estudio hidrogeoquímico detallado ha permitido determinar la existencia de tres causas de contaminación del agua subterránea: intrusión marina en la costa; retornos de riego en el área central del barranco (con contenidos en nitratos que superan los 300 mg/l) y otro proceso que da lugar a aguas con una salinidad muy alta (más de 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad eléctrica) al NE y SEE del barranco, cuyo origen es desconocido y que está actualmente en estudio.

Es en la zona central, con un mayor potencial de contaminación por retornos de riego, donde se eligió la parcela experimental. En este área, la profundidad de los niveles freáticos oscila entre 6 y 8 m, y los contenidos en nitratos superan los 200 mg/l .

Area de Valle Guerra (Tenerife): Esta zona constituye una plataforma lávica en la que afloran materiales basálticos cuaternarios pertenecientes a la Serie III (coladas, escorias y piroclastos), que cubren a los Basaltos de la Serie I, que afloran en el cercano Macizo de Anaga y afloran justamente en la costa, debajo de los materiales más modernos. El contacto entre ambas serie está marcado por la existencia de un almagra, muy impermeable, que

condiciona la existencia de numerosas fuentes en la costa (Poncela, 1994).

El flujo del agua en el acuífero se produce hacia la costa canalizándose por los materiales de la Serie III, mientras que la Serie I constituye el basamento impermeable. La zona no saturada tiene un espesor que supera los 70 m en general y presenta dos partes: el suelo superficial, de 1 m de espesor y los materiales basálticos situados debajo (Poncela, 1994).

Existen en la zona algunos pozos, situados a cotas superiores a los 200 m, aunque la mayor parte del agua de riego procede de galerías situadas fuera de la zona de estudio. Los manantiales situados en la costa representan los colectores del acuífero, existiendo otros manantiales y rezumes en el escarpe costero que se producen debido a heterogeneidades en la zona no saturada.

En general, el agua subterránea local es de tipo clorurada sódica, con elevadas tasas de nitratos (por encima de 250 mg/l en algunas ocasiones), apuntando a la existencia clara de retornos de riego. De manera especial, se ha seguido la química de dos manantiales costeros: el Manantial Jurado, situado justamente en la línea de la parcela experimental y el Manantial Baja Izquierda, situado más hacia el oeste. En el primer caso, a partir de la hidroquímica y el contenido isotópico, se infiere un porcentaje de agua del acuífero del 75% frente a un 25% de agua procedente de los retornos de riego. En el caso del Manantial Baja Izquierda, el porcentaje de retornos de riego sería menor (Poncela, 1994).

Metodología de la experimentación

Primeramente, se eligieron dos parcelas experimentales en cada zona: la parcela elegida en La Aldea, con una superficie de 8200 m^2 , se dedica al cultivo de tomate en invernadero desde hace 15 años. El suelo es de tipo aluvial de textura arenosa, con una profundidad útil de 50 a 80 cm, pasando a un depósito de conglomerados con cantos basálticos de origen aluvial. Se trata de un suelo transportado de otros lugares, con diferencias importantes entre una parte y otra del invernadero. La parcela de Valle Guerra tiene 4800 m^2 de superficie y está dedicada al cultivo de la platanera, con un suelo asimismo transportado. Su suelo es de tipo arcilloso, con alto contenido en materia orgánica y una profundidad útil de 50-80 cm, estando situado justo por encima de materiales basálticos.

Para ambos suelos se obtuvieron curvas de absorción-desorción de los plaguicidas en laboratorio, obteniendo constantes de adsorción-desorción de $K_d=307$ para el glifosato en la primera parcela, y $k_d=1.4$ para metribuzina en la segunda (Muñoz *et al.*, 1995). Estos datos indican una alta capacidad de adsorción para el

glifosato, por lo se encontrará principalmente en la fase sólida, y menor para la metribuzina, que se encontrará en la solución del suelo, y presenta riesgo de lixiviación hacia el acuífero.

Ambas parcelas fueron instrumentadas mediante la instalación de cápsulas de porcelana porosa, a tres profundidades en seis puntos de muestreo (15, 30 y 60 cm). Se llevaron a cabo varias campañas de muestreo en ambas fincas, consistentes en la toma de muestras de suelo y obtención de la solución de las cápsulas a las mismas profundidades. Los análisis de pesticidas se llevaron a cabo a partir del agua tomada en las cápsulas y del suelo muestreado. Los análisis de pesticidas sobre el suelo se llevaron a cabo mediante extracción directa y mediante centrifugación del agua del suelo, por lo que fue posible comparar varios métodos de muestreo en cada punto.

La determinación del contenido de glifosato en muestras de agua se hizo mediante técnicas de cromatografía líquida (Sancho *et al.*, 1995b). Las muestras de suelo se sometieron a extracción con 0.6 M KOH según el procedimiento descrito por Sancho *et al.* (1995a). La determinación del contenido de metribuzina se realizó según los métodos puestos a punto en la Universidad Jaume I, realizando una extracción previa líquido-líquido (LLE) seguida de una extracción en fase sólida (SPE), tras lo que se aplicaron técnicas de cromatografía de gases (GC) usando sistemas de detección NPD, MSD/SIM y MSD/SCAN. En muestras de suelo se realizó una extracción con acetona en baño de ultrasonido y el extracto se purificó con LLE y SPE.

En cada campaña de muestreo se tomó también agua de dos puntos de agua en cada zona, supuestamente colectores de los retornos de riego de cada parcela: los pozos Paquito Juan y Las Rosas en el caso de La Aldea y los manantiales Jurado y Baja Izquierda en el caso de Valle Guerra.

Resultados y discusión

La tabla I muestra los resultados de los análisis realizados sobre las muestras de suelo y agua del suelo (tomada en las cápsulas de succión y mediante centrifugación) a 60 cm de profundidad y las muestras de agua subterránea.

Una primera aproximación a partir de los datos con que contamos, permite observar cómo los resultados de los análisis de metribuzina en suelo son mucho mayores que los procedentes de analizar el agua en las cápsulas. No ocurre así con los productos de degradación, que aparecen con cantidades mayores en el agua de las cápsulas que en el suelo. Este hecho se explica debido a que la metribuzina tiene una solubilidad baja frente al agua y una solubilidad mucho más alta frente a la acetona, con la

que se lleva a cabo la extracción. Sin embargo, en el caso de los metabolitos, la solubilidad en agua aumenta al ser productos más polares. En cualquier caso, los valores tomados en las cápsulas serían más representativos de la solución del suelo y por lo tanto, de los lixiviados que pueden llegar al acuífero.

Solamente se detecta metribuzina en el agua del acuífero en el muestreo de Noviembre de 1995, con niveles altos en el Pozo Paquito Juan y algo más bajos en el pozo Las Rosas. No es posible, sin embargo, correlacionar estos resultados de manera biunívoca con la anterior aplicación de metribuzina llevada a cabo en la finca (en Mayo de 1995). Si se tiene en cuenta que la finca de estudio se halla inmersa en una zona de invernaderos que están recibiendo tratamientos continuamente, es más lógico pensar que no exista una sola fuente de contaminación, sino que el agua del acuífero integre todos los lixiviados de la zona.

Los contenidos en glifosato y AMPA en los suelos de Valle Guerra son en todos los casos bastante más elevados que los contenidos en agua de las cápsulas, y éstos a su vez que las aguas de centrifugación. En principio, una primera explicación apunta en el mismo sentido que lo que ocurre a la metribuzina. Hay que destacar, sin embargo, que estudios de adsorción-desorción realizados dentro del proyecto muestran que se produce una adsorción de la glifosato y AMPA por las cápsulas, por lo que no se recomienda su uso para los estudios de solución del suelo (Muñoz *et al.*, 1995). El hecho de que no se detecten los compuestos en el agua de centrifugación está en estudio actualmente, con la recogida de nuevas muestras y comparación de los resultados.

Los contenidos en el agua del acuífero, muestreada en los dos manantiales, se encuentran por debajo del límite de detección en todos los casos. Con estos resultados, no es posible afirmar que llegue alguna cantidad de los dos compuestos al acuífero, aunque, teniendo en cuenta los valores existentes a 60 cm de profundidad, y la dilución existente en el acuífero, podría estarse produciendo esta llegada sin que se detecte.

Conclusiones

Se apunta la utilización de las cápsulas de succión como método de muestreo apropiado para la metribuzina, y de dudosa utilización para el glifosato. Los resultados de los análisis realizados con extracción directa del suelo arrojan cantidades superiores a los resultados de los análisis de agua en las cápsulas, que representa el agua móvil que puede alcanzar el acuífero. Está en estudio la representatividad del agua procedente de la centrifugación del suelo.

Se detecta la llegada de cierta cantidad de productos a los 60 cm de profundidad del suelo en las dos parcelas en estudio. Asimismo, se evidencia la existencia de una contaminación por metribuzina en el acuífe-

ro de La Aldea (Gran Canaria), que alcanza los $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ en el agua de un pozo en Noviembre de 1995. En Valle Guerra no se ha detectado glifosato ni AMPA en el agua de los manantiales muestreados, aunque este hecho pueda deberse al grado de dilución que sufren los retornos de riego con el agua del acuífero.

En ninguno de los dos acuíferos estudiados es posible correlacionar de manera biunívoca los lixiviados de los suelos en las parcelas experimentales con los contenidos en el acuífero. Ello se debe a que el agua muestreada en los pozos y manantiales representa una mezcla entre el agua propia del acuífero, según los flujos cumbre-costa identificados, y los retornos de riego, que a su vez proceden de toda las zonas de cultivo y no solamente de las parcelas en estudio.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado con fondos del proyecto de la Unión Europea EV5V-CT93-0322, asignados a la Dirección General de Aguas del Gobierno de Canarias. Agradecemos la confianza depositada en nosotros por D. José Jiménez, D. Juan Carlos Ibrahim y D. José Luis Guerra (Dirección Gral. de Aguas) para llevar a cabo el trabajo. Asimismo, agradecemos la colaboración de D.C. Evara y D.A. Gil, de la finca colaboradora CATESA en Tenerife; D. Francisco Juan en la finca de La Aldea; D. Mario Vega, D. Félix Sosa y D. José Juan Moreno en los trabajos de campo en Gran Canaria y Dña. M.C. Cid, Dña. T. Hernández y D. J. Gutierrez del ICIA.

Referencias

- Cabrera, M.C. (1995): *Tesis doctoral*. Univ. Salamanca. 363 pp + anejos.
- Custodio, E. (1981): *Jor. Anal. Evol. Cont. Aguas Subt. España*. I, 119-124.
- Custodio, E.; Guerra, J.L.; Jimenez, J.; Medina, J.A. y Soler, C. (1989): *Environ. Geol.*, 5, 4, 225-231.
- Muñoz, R.; Socorro, A.R.; Beltrán, J.; González, G. y Pérez, N. (1995): In: *Gonzalo, J.M. y Antigüedad*, I. ed. 49-61
- Muñoz, R.; Cabrera, M.C.; Hernández, F. y Socorro, A.R. (1996): *Final Project Report*. EU Contract EV5V-CT93-0322-Group 4. 87 pp. + Appendix
- Plan Hidrológico de Gran Canaria (PHGC) (1992): *Inventario de pts. de agua*, sin publicar.
- Plan Hidrológico de Tenerife (1991): *Informe interno*, sin publicar.
- Ponceta, R. (1994): *Informe interno EU Contract EV5V-CT93-0322-Group 4*.
- Sancho, J.V.; Hidalgo, C.; Hernández, F.; Lopez, F.J.; Hogendoorns, E.A. y Dijkman, E. (1995a): *Jour. Env. An. Chem.* En prensa
- Sancho, J.V.; Hernández, F.; Lopez, F.J.; Hogendoorns, E.A. y van Zoonen, P. (1995b): *Jour. Chromat.* En prensa