

EVOLUCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS DIMETOATO Y METIDATION A TRAVÉS DE LA ZONA NO SATURADA. ESTUDIOS DE CAMPO

BELTRAN, J., MORELL, I. y HERNANDEZ, F.

Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Departamento de Ciencias Experimentales.

Universidad Jaume I. CASTELLÓN.

Introducción

Los estudios sobre el comportamiento de los pesticidas dimetoato y metidation en la zona no saturada se han llevado a cabo en una parcela experimental equipada con tomamuestras de succión de porcelana porosa.

La parcela fue seleccionada de acuerdo a criterios geológicos, agrícolas y de disponibilidad, con la condición de que fuera representativa de las condiciones ambientales de la Plana de Castellón. Desde el punto de vista hidrogeológico, se seleccionó un área en la que el espesor de la zona no saturada fuese reducido (del orden de 2-5 metros) con objeto de facilitar el seguimiento de la evolución y migración de los plaguicidas desde su aplicación hasta su llegada al acuífero. Por otra parte, se requería que las características litológicas y texturales de la zona no saturada fuesen representativas de las más frecuentes en el acuífero. Finalmente, se consideró que el área en cuestión estuviese dedicada al cultivo de cítricos, dominante en la Plana de Castellón y que se aplicaran regularmente plaguicidas en el tratamiento de los mismos (Beltrán, 1995).

La disponibilidad fue un factor importante, ya que, por una parte, la instalación de la parcela con todo su equipamiento conlleva la alteración del terreno y sus alrededores y, por otra, se requiere cierto grado de autonomía de trabajo para llevar a cabo prácticas agrícolas controladas de acuerdo con los fines de la investigación.

De acuerdo a estos criterios, se seleccionó la parcela experimental en el término de Almazora (Castellón), en la partida denominada Catalans, cuya ubicación se muestra en la figura 1.

Descripción de la parcela experimental

Para caracterizar la zona no saturada se realizaron sondeos específicos, además de los efectuados para la instalación de muestreadores y tensiómetros. En las muestras obtenidas se determinaron *in situ* y en laboratorio diversos parámetros físico-químicos e hidrodinámicos.

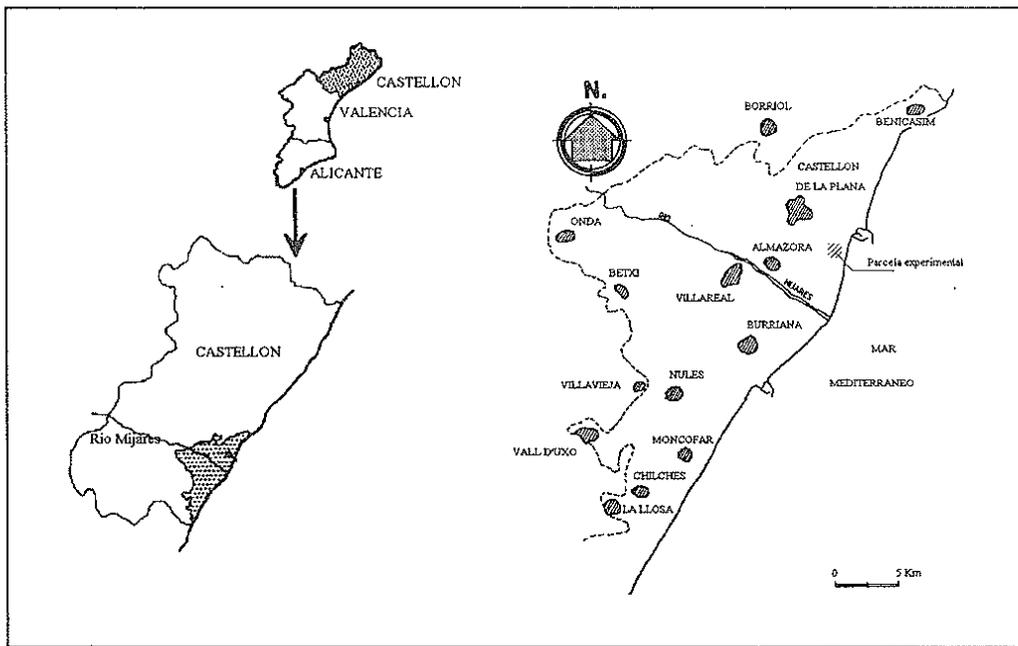


Figura 1. Mapa de situación de la parcela experimental

Características físico-químicas de la zona no saturada

Durante la instalación de los muestreadores se extrajeron muestras de suelo representativas de las diferentes litologías presentes en la zona no saturada, a las profundidades de 0.15, 1 y 2 metros.

Los resultados de los análisis, realizados en los laboratorios del ITGE, se muestran en la tabla 1. Se puede observar que estos resultados responden a una dinámica fluvial de la formación del suelo. Así, en P1 (0.15 m) la fracción dominante es la más fina (limo+arcilla) con un 54% en peso del total; a 1 m predomina la fracción arena, con un 62%, y a 2 m la fracción más gruesa (grava), con un 53% en peso del total.

Según el contenido en materia orgánica, la muestra P1 es un suelo considerado como pobre, mientras que las muestras P2 y P3 se catalogan de muy pobres.

Tabla 1. Características físico-químicas de las muestras de suelo de la parcela experimental.

	P1	P2	P3
Profundidad (m)	0.15	1	2
% grava	2.5	2	53
% arena	43.5	62	39
% limo + arcilla	54	36	8
pH	7.6	7.5	9.1
Conductividad (μ S)	80	85	130
Materia orgánica (%)	2.21	0.4	0.02

En cuanto al valor del pH, parece estar asociado al contenido en ácidos húmicos que componen la materia orgánica; así, en el horizonte superior, al poseer mayor concentración en materia orgánica, a su vez tendrá mayor concentración en ácidos húmicos que bajarán el valor del pH en relación a los horizontes inferiores.

En cuanto a los valores de conductividad observados, el hecho de que en los horizontes inferiores sea más alta que en los superiores, se podría explicar por el proceso de acumulación de sales originadas en los perfiles superiores y lixiviadas hacia los inferiores

Parámetros hidrodinámicos

Los resultados correspondientes a los parámetros hidrodinámicos determinados en estas muestras se indican en la tabla 2.

La capacidad de infiltración del suelo, medida *in situ* mediante el método de Porchet, es de $5.6 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ indicativa de suelos con buena capacidad de drenaje.

Tabla 2. Parámetros hidrodinámicos correspondientes a diversas muestras de suelo de la parcela experimental.

	P1	P2	P3
Permeabilidad ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	1.44 E-4	1.60 E-3	3.60 E-1
Porosidad eficaz (%)	15	17	37
Retención específica	37.83	18.87	8.16
Porosidad total	52.83	35.87	45.16

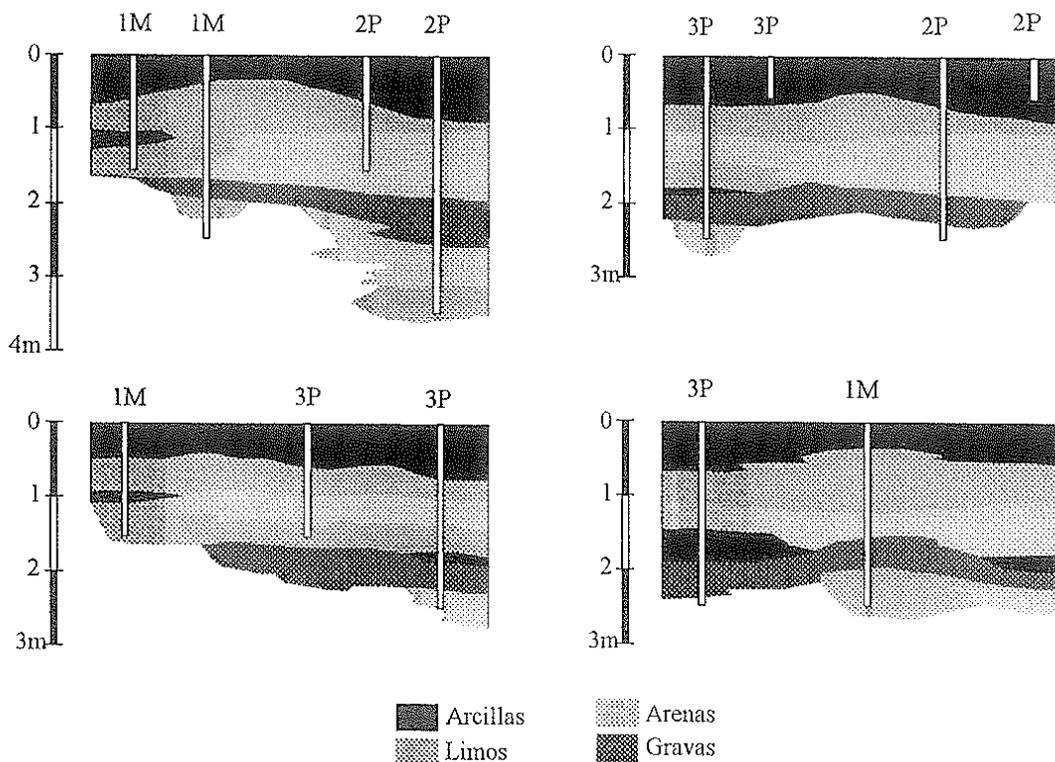


Figura 2. Cortes litológicos longitudinales y transversales de la parcela experimental

Por otro lado, se decidió realizar una columna litológica completa representativa de la parcela. Se profundizó hasta 3.9 m, obteniéndose los resultados de la tabla 3. Con los datos de las columnas parciales obtenidas en la instalación de los tomamuestras en la parcela se realizó un esquema tridimensional de la litología de la parcela, que se reveló muy heterogénea. Los cortes longitudinales (dirección E-W) y transversales (dirección N-S) se muestran en la figura 2, donde se indica también la situación de las cápsulas porosas de los diferentes tomamuestras instalados.

Descripción del cultivo

El cultivo implantado en la parcela corresponde al naranjo dulce, variedad Navel Late (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), injertado sobre el naranjo amargo (*Citrus aurantium* L.). El marco de plantación en la parcela es un cuadrado de 3.5 x 3.5 m, al cual corresponde una densidad de plantación de 816 plantas por hectárea.

La aplicación de fertilizantes se suele realizar a primeros de marzo y mediados de junio y agosto utilizando la técnica de voleo. En la parcela experimental, al igual que en el resto del campo, se aplicaron nitrosulfato amónico 26%, preparado de turba, sulfato de hierro y complejo 15-15-15.

El sistema de riego predominante en la zona es por inundación (a manta), propiciado por la disponibilidad de agua y la buena nivelación de los terrenos de la Plana, pese a la baja eficiencia de este sistema de distribución (eficacia de un 60%). Generalmente, los riegos comienzan en marzo hasta septiembre, con una frecuencia media de 18 a 21 días en junio, julio y agosto, alargando dicho periodo el resto del año, en función de la humedad ambiental (pluviometría) y temperaturas, teniendo muy presente que la planta no llegue nunca al punto de marchitez.

Tabla 3. Columna litológica de la parcela experimental. Humedad y saturación de la columna litológica.

Profundidad (m)	Litología	Humedad (θ) (%)	Saturación (S) (%)
0 - 0.25	arcilla - limo	13.70	32
0.25 - 0.63	arcilla - limo	14.21	33
0.63 - 0.80	limo - arcilla	12.46	57
0.80 - 1.05	limo	12.60	58
1.05 - 1.35	arena - gravas	8.64	27
1.35 - 1,67	gravas - arena	9.79	31
1.67 - 1.80	arena amarilla	7.11	23
1.80 - 2.10	arena amarilla	7.57	24
2.10 - 2.40	arena limosa	15.94	74
2.40 - 2.75	arena media	7.62	24
2.75 - 3.17	arcilla	20.61	48
3.17 - 3.40	arcilla	20.26	47
3.40 - 3.90	arcilla		
3.90 -	gravas		

θ porcentaje del peso del agua contenido en la muestra, antes de secarla, respecto al peso de la muestra desecada a 105°C.

S porcentaje del volumen de agua respecto al volumen de huecos en una porción del suelo en condiciones naturales.

Instalación de los equipos de muestreo y medida

La toma de muestras de agua de la zona no saturada (solución del suelo o agua intersticial) se llevó a cabo con muestreadores de cápsula de cerámica porosa. Se utilizaron dos modelos diferentes de muestreadores: uno de ellos, constituido por un tubo de plástico (PVC) con una cápsula de cerámica porosa en un extremo, cerrado mediante un tapón de goma; y otro, que dispone de una sección porosa cilíndrica sobre un tubo de acero.

El tomamuestras de PVC es de los que se denominan vacío-presión, ya que mediante la aplicación de vacío en el cuerpo del mismo se fuerza el paso de la muestra al interior, mientras que la extracción de la muestra se lleva a cabo mediante aplicación de presión positiva en el interior del sistema y recogida de la muestra a través del tubo de descarga.

En los muestreadores de acero únicamente es necesario aplicar vacío sobre un recipiente unido al mismo y situado en la superficie del suelo, en el que se recoge la muestra de modo contínuo.

En el caso del tomamuestras de PVC el agua queda almacenada en el interior del tubo y en contacto con el mismo, estando en contacto también con el tubo de descarga durante la extracción de la muestra. Por el contrario, en el caso de los muestreadores de acero la muestra no entra en contacto con materiales plásticos en ningún momento sino sólo con teflon y vidrio (recipiente colector de muestra).

La instalación de los muestreadores en la parcela experimental escogida tuvo lugar en diciembre de 1990, mediante la perforación manual de sondeos, a profundidades de 0.2, 0.5, 1.5, 2.5 y 3.4 m. Una vez introducidos los tomamuestras en su emplazamiento definitivo, se recubrió y rellenó el orificio con el mismo material extraído en la perforación, compactándola para recuperar en la medida de lo posible las condiciones naturales, y evitar vías preferentes de infiltración alrededor de los tubos.

La parcela, de aproximadamente 50 m², con 9 árboles frutales en pleno crecimiento y producción, quedo instalada finalmente como se indica en la figura 3. En total se instalaron 13 muestreadores, de los cuales siete eran de acero y los seis restantes de PVC. La distribución por profundidades fue: 1 muestreador a 0.2 m (acero); 4 muestreadores a 0.5 m (2 acero y 2 PVC); 4 muestreadores a 1.5 m (2 acero y 2 PVC); 3 muestreadores a 2.5 m (2 acero y 1 PVC); y 1 muestreador a 3.4 m (PVC).

Aplicación de plaguicidas en la parcela experimental

Los pesticidas aplicados fueron seleccionados siguiendo las indicaciones del Servei de Protecció dels Vegetals (SPV) de la Consellería de Agricultura i Pesca de la Generalitat Valenciana. El SPV se encargó, además, de la aplicación de los pesticidas, que se llevó a cabo con una autobomba en el caso de los insecticidas y acaricidas aplicados sobre los

árboles, y mediante aplicación manual en el caso de los herbicidas aplicados directamente sobre el suelo.

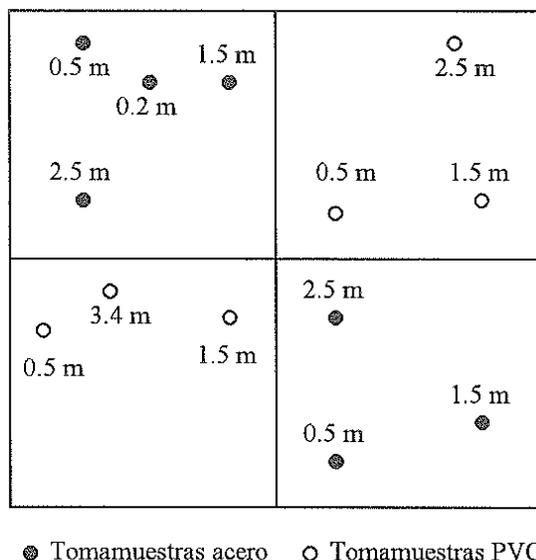


Figura 3. Situación final de los muestreadores en la parcela experimental.

La información correspondiente a los productos aplicados, en cuanto a materia activa, producto comercial utilizado y marca, así como las dosis empleadas, se muestran en la tabla 4.

Resultados obtenidos en la parcela experimental

Procedimiento analítico

El procedimiento analítico completo seguido para las muestras de la zona no saturada fue el siguiente:

1) Toma de muestras de agua intersticial obtenidas con los tomamuestras de succión en recipientes de vidrio. Traslado de las mismas al laboratorio y almacenamiento en frigorífico a 4°C por un tiempo no superior a 1 semana

2) Medida del volumen de muestra obtenido. Completar a 500 ml con agua destilada y añadir 50 g de NaCl

3) Extracción líquido-líquido con 50/25/25 ml de diclorometano según el procedimiento descrito en apartados anteriores. Concentración del extracto y evaporación a sequedad. Redisolución del residuo en 0.5 ml de hexano

4) Determinación por cromatografía de gases con detectores ECD y NPD.

Tabla 4. Tratamientos fitosanitarios aplicados en la parcela experimental de cítricos a lo largo de la investigación.

Fecha	Materia Activa	N. Comercial	Marca	Dosis Kg/Ha
30 Enero 1991	Dimetoato	Dimetoato 40	Bayer	5.28
	Metidation	Ultracid 40E	CIBA-GEIGY	5.28
	Dicofol	Ertane comp.	ERT	2.81
	Tetradifon	Ertane comp.	ERT	1.05
	Glifosato	Roundup	Condor	5.76
	MCPA	U-46	Basf	3.84
25 Mayo 1991	Dimetoato	Dimetoato 40	Bayer	5.28
	Fenitrothion	Folithion 50LE	Bayer	6.60
	Dicofol	Ertane comp.	ERT	2.81
	Tetradifon	Ertane comp.	ERT	1.05
	Glifosato	Roundup	Condor	5.76
	MCPA	U-46	Basf	3.84
4 Octubre 1991	Dimetoato	Dimetoato 40	Bayer	5.28
	Metidation	Ultracid 40E	CIBA GEIGY	5.28
	Butocarboxim	Drawin	Argos	6.60
	Dicofol	Ertane comp.	ERT	2.81
	Tetradifon	Ertane comp.	ERT	1.05
	Glifosato	Roundup	Condor	5.76
	MCPA	U-46	Basf	3.84

Migración de los plaguicidas

En este tipo de estudios es fundamental disponer de datos climatológicos en la parcela experimental durante el periodo de muestreo y estudio, ya que dichas condiciones tienen gran influencia sobre el comportamiento de los pesticidas una vez incorporados al suelo. En este sentido, se obtuvieron los datos recogidos en la estación meteorológica de Almassora, referidos a temperaturas máxima y mínima y pluviometría durante el periodo comprendido entre enero de 1991 y diciembre de 1991. Los datos obtenidos se presentan en la figura 4.

En principio, y debido tanto a la escasa información disponible sobre niveles de concentración de pesticidas en muestras de la zona no saturada como a los bajos volúmenes de muestra obtenidos en alguno de los tomamuestras instalados, se optó por realizar las determinaciones analíticas previa mezcla de las muestras obtenidas por captadores del mismo tipo (acero o PVC) instalados a la misma profundidad.

El primer muestreo se llevó a cabo el día 19 de diciembre de 1990, justo después de la instalación de la parcela y antes de realizar ningún tipo de aplicación de pesticidas, con el fin de disponer de un blanco con los datos preliminares sobre contenidos de los pesticidas estudiados en el perfil del suelo de la parcela, como resultado de aplicaciones realizadas con anterioridad a la instalación de los equipos de muestreo.

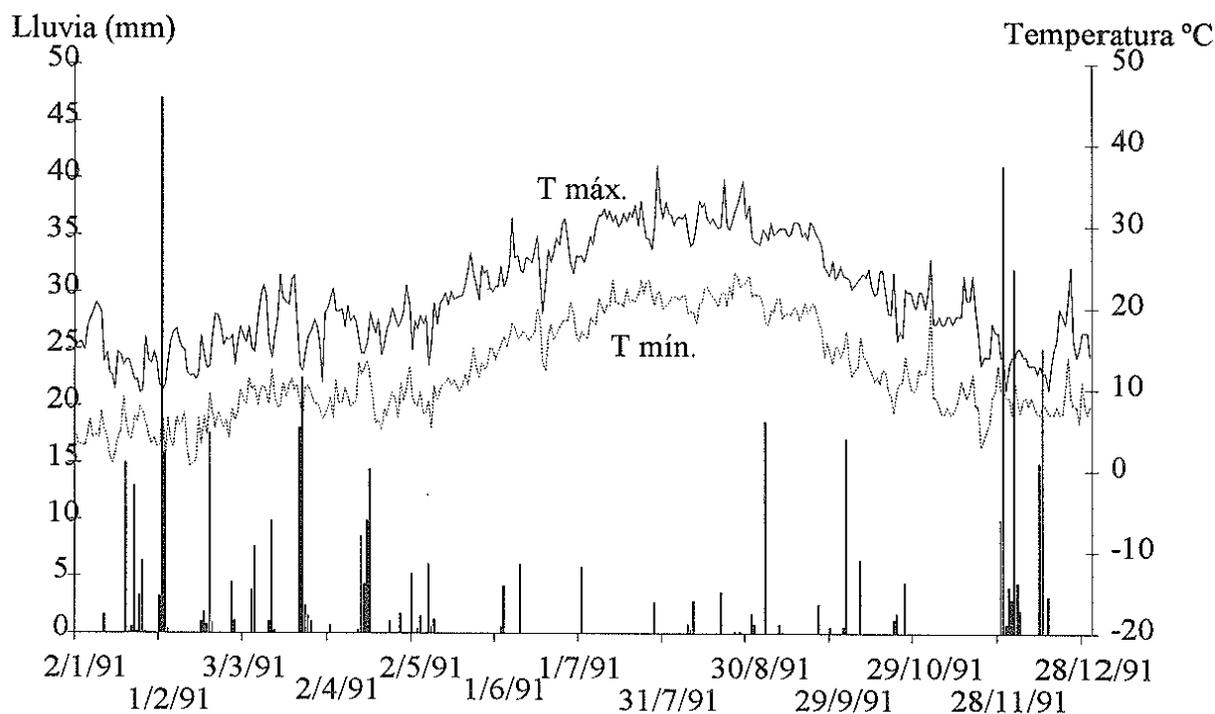


Figura 4. Datos climatológicos recogidos en las proximidades de la parcela experimental durante 1991.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5, donde se observa que, aunque los contenidos son muy bajos, existen identificaciones positivas de algunos de los pesticidas estudiados (dimetoato, fenitrotion, dicofol y tetradifon). Estos pesticidas son ampliamente utilizados en tratamientos de diversas plagas en la Plana de Castellón, por lo que no es de extrañar que hayan sido empleados en el entorno de la parcela en años anteriores.

Tabla 5. Resultados obtenidos ($mg \cdot l^{-1}$) en muestras de la ZNS tomadas en un muestreo inicial (blanco) (19/12/94)

	Tomamuestras de acero			Tomamuestras de PVC			
	0.5 m	1.5 m	2.5 m	0.5 m	1.5 m	2.5 m	3.4 m
Dimetoato			0.18				
Fenitrotion			0.42				
Metidation							
Tetradifon		0.34	0.18	0.63	0.22	0.11	0.13
Dicofol			0.63				

De los resultados presentados en la tabla 5 cabe destacar dos aspectos: el primero es la presencia de tetradifon en prácticamente todas las muestras, lo que puede indicar la acumulación de dicho pesticida (relativamente persistente) en el suelo debido a la aplicación del mismo en el área circundante durante años. El segundo aspecto a destacar es el

resultado obtenido para la muestra del captor M2.5 (acero instalado a 2.5 m) que indica la presencia de varios de los pesticidas estudiados (dimetoato, fenitrotion, dicofol y tetradifon). La presencia de pesticidas en una muestra a una profundidad relativamente elevada podría tener relación con la contaminación del acuífero, ya que en la zona el nivel freático se encuentra entre 3 y 5 m en diferentes épocas del año. Sin embargo, esta idea no se ha podido confirmar mediante determinación de residuos de pesticidas en muestras de agua subterránea tomadas de los abundantes pozos de la zona, en los que a excepción de fenitrotion (pozo de Catalans, situado a tan sólo 50 m de la parcela) no se han detectado pesticidas en concentraciones superiores al límite de detección (ITGE-GIMARN, 1993).

La primera aplicación de pesticidas en la parcela experimental tuvo lugar en enero de 1991 (30/1/1991) por personal especializado del Servei de Protecció dels Vegetals de Almassora; tal como se refleja en la tabla 4, los productos aplicados incluyeron dimetoato, metidation, dicofol y tetradifon.

El primer muestreo tras la aplicación se llevó a cabo 8 días después de la misma (8/2/91). Durante ese intervalo se recogió una precipitación acumulada de 60 mm. Además de los tomamuestras instalados a 0.5, 1.5, 2.5 y 3.4 m, se dispuso de un captor adicional instalado a 20 cm, que resultó dañado después de dicho muestreo, no pudiendo ser utilizado posteriormente.

Después de esta primera toma de muestra se llevaron a cabo tres muestreos adicionales para seguir la evolución de los pesticidas a lo largo de un periodo de tiempo de 3 meses.

Este esquema general de aplicación-muestreo se repitió en dos ocasiones más según recomendaciones del SPV, una de ellas en mayo y otra en octubre de ese mismo año. De nuevo, en cada caso se llevaron a cabo muestreos en un periodo que abarcaba desde unos días después de la aplicación hasta varios meses.

Los resultados obtenidos en los diferentes muestreos posteriores a las tres aplicaciones se encuentran reflejados en las tablas 6-7.

A continuación, se realiza una discusión sobre los resultados obtenidos para cada uno de los pesticidas estudiados en las tres campañas de aplicación-muestreo.

Resultados obtenidos para el dimetoato

En la tabla 6 se muestran todos los resultados obtenidos en los análisis de dimetoato en las diferentes campañas. En la primera y segunda campaña se mezclaron las muestras obtenidas por captores del mismo tipo instalados a la misma profundidad, mientras que en la tercera se decidió

analizar todas ellas por separado por si se pudiera obtener alguna información adicional.

Tabla 6. Resultados correspondientes a la determinación de dimetoato (concentraciones en $mg \cdot l^{-1}$) en muestras de agua intersticial obtenidas en la parcela experimental

Primera y segunda campaña. Muestras mezcladas a la misma profundidad y tipo de tomamuestras.

FECHA	Captoreos de acero					Captoreos de PVC			
	M0.2	M0.5	M1.0	M1.5	M2.5	P0.5	P1.5	P2.5	P3.4
19-Dec-90		0		0	0.16	0	0	0	0
8-Feb-91	140	126		40	1.1	68	66	0.9	0.9
21-Feb-91		36		28.9	0.7	23.4	56.8	0	0
15-Mar-91		2.37		19.8	7.92	3.86	47.1	0.43	0.09
30-Apr-91		0		0.84	0.58	0	0	0	0
11-Jun-91		31		15.4	0		29.6	0.1	0
15-Jul-91		23.2		0.2	0	0	1.7	1	0
20-Sep-91				0.16	0.06		0	0	0

primera aplicación: 30/1/1991

segunda aplicación: 25/5/1991

Tercera campaña muestras individuales (sin mezclar).

	Captoreos de acero						Captoreos de PVC					
	1M1.0	1M1.5	1M2.5	4M0.5	4M1.5	4M2.5	2P0.5	2P1.5	2P3.4	3P0.5	3P1.5	3P2.5
12-Oct-91	146	0.8	0.4	0.4		0.1	6.7	243	0.7	0.2	0.3	0.04
28-Oct-91	33.5	0.1	1.6			0		25	0.1	0	0	0.1
22-Nov-91	0	0	0			0	9.76	1.22	0.03	0.07	0	0
13-Jan-92	0	0.1	0	0.09		0	0.04	0.21	0	0.46	0	0

tercera aplicación: 4/10/1991

Valor medio para cada profundidad.

	0.2 m	0.5 m	1.0 m	1.5 m	2.5 m	3.4 m
19-Dec-90		0		0	0.08	0
8-Feb-91	140	97		53	1	0.9
21-Feb-91		29.7		42.9	0.35	0
15-Mar-91		3.12		33.5	4.18	0.09
30-Apr-91		0		0.42	0.29	0
11-Jun-91		31		22.5	0.05	0
15-Jul-91		11.6		0.95	0.5	0
20-Sep-91				0.08	0.03	0
12-Oct-91		1.93	146	61.2	0.31	0.7
28-Oct-91		0	33.5	6.3	0.45	0.1
22-Nov-91		4.91	0	0.31	0.01	0.03
13-Jan-92		0.17	0	0.1	0	0

primera aplicación: 30/1/1991

segunda aplicación: 25/5/1991

tercera aplicación: 4/10/1991

Primera campaña (30/1/91 hasta 30/4/91).

Los resultados obtenidos en la determinación de dimetoato en las muestras obtenidas en los muestreos posteriores a la primera aplicación se muestran en la figura 5.

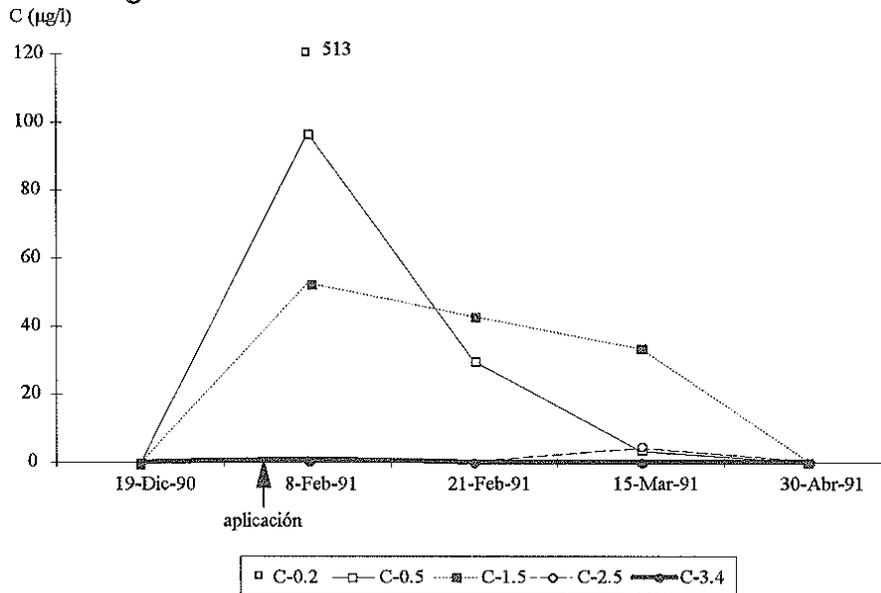


Figura 5. Evolución de la concentración de dimetoato durante el periodo correspondiente a la primera campaña de muestreo

El primer muestreo, realizado 8 días después de la aplicación, muestra la presencia de dimetoato en todas las muestras, disminuyendo la concentración al aumentar la profundidad, aunque a profundidades de hasta 1.5 m se encontraron concentraciones relativamente elevadas, de $40-70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. A profundidades superiores a los 2.5 m las concentraciones determinadas fueron del orden de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Esta distribución parece indicar un movimiento rápido de este pesticida en profundidad con el frente de flujo vertical de agua.

Este comportamiento parece ser el resultado directo de dos factores: uno climático, ya que las abundantes lluvias ocurridas (60 mm) durante el corto periodo de tiempo transcurrido favorecieron, en primer lugar, el lavado de los pesticidas que se encontraban en la superficie de los árboles y en el suelo, y su posterior transporte a través de la zona no saturada merced a la infiltración de agua. El otro factor, determinante del comportamiento de este pesticida, se deriva de las propiedades físico-químicas del mismo, como son su elevada solubilidad en agua y bajo coeficiente de adsorción, que favorecen su movilidad. De hecho, este compuesto es considerado como fácilmente lixiviable si se utiliza el factor GUS, que está relacionado con el valor de coeficiente de adsorción (K_{OC}) y tiempo de vida media para cada compuesto.

Por otro lado, la notable diferencia entre las concentraciones de dimetoato hasta 1.5 m (relativamente altas) y superior a 1.5 m (muy bajas) indica que, si bien hasta 1.5 m se produce un movimiento de lixiviado junto con el frente de agua, el paso a profundidades mayores debe ser causado por otros procesos, como difusión o ciertos flujos preferenciales de escasa importancia.

El siguiente muestreo se llevó a cabo pasados 21 días desde la aplicación de los pesticidas, siendo las lluvias acumuladas desde el muestreo anterior de 30 mm.

La simple observación del perfil de concentraciones a diferentes profundidades conduce a la consideración de que ha existido un desplazamiento del máximo de concentración desde profundidades de 0.2-0.5 m hasta 1.5 m, aunque la concentración máxima de pesticida también ha disminuido considerablemente, debido sin duda tanto a procesos de dilución como de adsorción irreversible, transformación o incluso evaporación y dispersión.

Sin embargo, este desplazamiento del máximo hasta una profundidad de 1.5 m no viene acompañado, todavía, por un aumento en la concentración de dimetoato a profundidades mayores (2.5 y 3.4 m).

En un tercer muestreo, transcurridos 45 días desde la aplicación (precipitaciones 30 mm), el máximo de concentración se encuentra todavía situado a 1.5 m, aunque en esta ocasión sí que se aprecia un aumento de la concentración a 2.5 m respecto al muestreo anterior, aunque la concentración a esta profundidad sigue siendo mucho más baja que a 1.5 m.

El último de los muestreos realizados en esta campaña se llevó a cabo a finales de abril de 1991, 3 meses después de la aplicación de los pesticidas. Las concentraciones observadas muestran un máximo de concentración poco acusado entre 1.5 y 2.5 m, aunque con valores absolutos de concentración muy bajos (menores a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Por otro lado, se observa un ligero incremento de la concentración de dimetoato en la muestra correspondiente a 3.4 m ($0.09 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Las bajas concentraciones detectadas en este último muestreo (12 semanas después de la aplicación) pueden venir afectadas por la transformación y/o degradación de este pesticida, cuya vida media es del orden de 6 semanas.

Desde el punto de vista hidrodinámico, se puede concluir que existen dos zonas con flujo diferenciado, que influyen notablemente en la migración de dimetoato. Entre el suelo y 1.5 m de profundidad el flujo es rápido, como corresponde a materiales de permeabilidad alta, debido posiblemente a la estructura del terreno de carácter esponjoso debido a los trabajos agrícolas y a la presencia de raíces, mientras que desde 1.5 a 3.5 m el flujo está controlado por la existencia de materiales tales como arcillas

y limos de menor permeabilidad que actúan ejerciendo un cierto control litológico al movimiento de los pesticidas a través de la ZNS.

Segunda campaña (25/5/91 hasta 20/9/91)

A finales de mayo, de acuerdo con las indicaciones del SPV, se realizó una nueva aplicación de pesticidas incluyendo dimetoato. El primer muestreo, al cabo de 15 días (10 mm de precipitaciones), dio lugar al perfil de concentraciones que se muestra en la figura 6, que es similar al obtenido en la primera campaña, aunque únicamente se detectó dimetoato en concentraciones apreciables hasta 1.5 m (siendo la concentración a 2.5 m de sólo $0.05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Esta menor penetración fue debida sin duda a la menor alimentación de agua al acuífero debido a la escasez de las precipitaciones.

Muestreos posteriores mostraron una rápida disminución de la concentración de dimetoato a todas las profundidades, sin que se pueda apreciar ningún desplazamiento en el máximo de concentración, debido, lógicamente, a la escasez de lluvias durante el periodo estival (30 mm de precipitación en 3 meses y temperatura media de unos $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y a la elevada tasa de evapotranspiración. Durante este periodo se alcanzaron temperaturas de hasta $35\text{-}40^\circ\text{C}$ lo que favorece la transformación de los pesticidas así como la volatilización de los mismos.

Se realizó un último muestreo al cabo de 4 meses desde la aplicación, obteniéndose sólo muy bajas concentraciones a 1.5 y 2.5 m (0.08 y $0.03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ respectivamente).

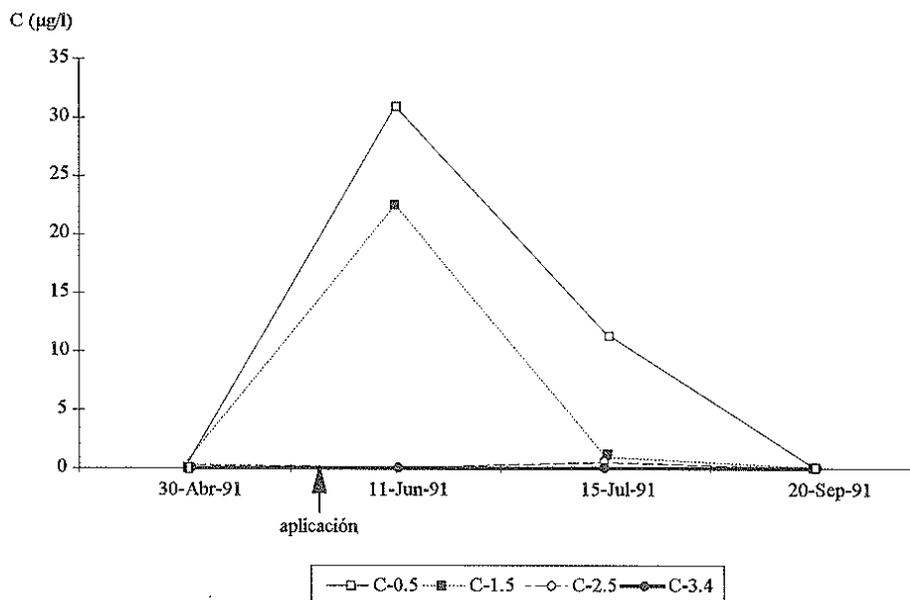


Figura 6. Evolución de la concentración de dimetoato durante el periodo correspondiente a la segunda campaña de muestreo

Tercera campaña (4/10/91 hasta 13/1/92)

La tercera campaña comenzó con la aplicación de pesticidas a principios de octubre (4/10/91), realizándose el primer muestreo al cabo de 8 días (precipitación acumulada 17 mm). El perfil de concentraciones en este primer muestreo (figura 7) fue similar al obtenido en la primera campaña (enero 1991), con un máximo de concentración situado a una profundidad de entre 0.5 y 1.5 m ($146 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), mientras que a profundidades menores las concentraciones fueron menores de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

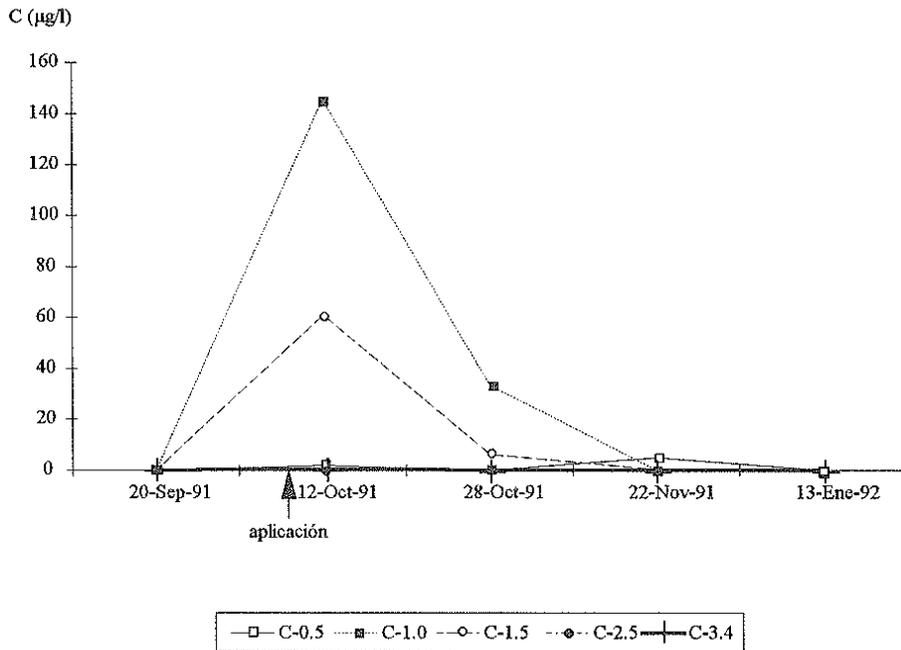


Figura 7. Evolución de la concentración de dimetoato durante el periodo correspondiente a la tercera campaña de muestreo

Por otro lado, en esta ocasión se siguió un procedimiento de análisis de las muestras ligeramente diferente, ya que no se realizó mezcla de las muestras de igual profundidad, determinándose la concentración de cada pesticida en todas las muestras tomadas por cada captor a cada profundidad. Los resultados obtenidos muestran una gran variabilidad en los resultados correspondientes a una misma profundidad obtenidos a partir de tomamuestras diferentes. Así, tal como se puede observar en la tabla 6, mientras en los captosres 1M1.5 y 3P1.5 (acero y PVC, respectivamente) las concentraciones de dimetoato fueron de tan sólo 0.8 y $0.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, en la muestra correspondiente a 2P1.5 (PVC) la concentración de dimetoato fue de $243 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Estos resultados refuerzan la idea de la importancia de los flujos preferenciales, sobre todo en una zona de elevada heterogeneidad litológica, como el área objeto de estudio. La existencia de estas grandes diferencias entre las muestras obtenidas por captosres

diferentes aconseja seguir utilizando valores medios de concentración para describir la evolución de los pesticidas en la zona no saturada.

Así, en el segundo muestreo se observó, como ocurría en la segunda campaña, que no se produjo movimiento en profundidad del frente de concentración, sino que sólo disminuyó la concentración, permaneciendo el máximo a una profundidad de 1 m. La escasa movilidad está, sin duda, relacionada con la escasez de precipitaciones en el periodo estudiado (7 mm). Este perfil se repitió en la tercera y cuarta campañas realizadas, disminuyendo las concentraciones hasta niveles por debajo de $0.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Resultados obtenidos para el metidation

En la tabla 7 se muestran los resultados de los análisis de metidation en las tres campañas de muestreo. Tal como se ha indicado con el dimetoato, en la tercera campaña se analizaron muestras individuales tomadas con cada uno de los captore.

Tabla 7. Resultados correspondientes a la determinación de metidation (concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) en muestras de agua intersticial obtenidas en la parcela experimental.

Primera y segunda campaña. Muestras mezcladas a la misma profundidad y tipo de tomamuestras.

FECHA	Captore de acero				Captore de PVC			
	M0.2	M0.5	M1.5	M2.5	P0.5	P1.5	P2.5	P3.4
19-Dic-90		0	0	0	0	0	0	0
8-Feb-91	35	5	0.2	0	14	33	0.2	0.2
21-Feb-91		1.2	0	0	2.5	16.3	0	0
15-Mar-91		0.53	0.53	0	0	3.29	0	0
30-Abr-91		0	0	0	0	0	0	0
11-Jun-91		0	0	0	0		0	0
15-Jul-91		0	0	0	0	0	0	0
20-Sept-91			0	0		0	0.025	0

primera aplicación: 30/1/1991

segunda aplicación: 25/5/1991

Tercera campaña muestras individuales (sin mezclar).

	Captore de acero						Captore de PVC					
	1M1.0	1M1.5	1M2.5	4M0.5	4M1.5	4M2.5	2P0.5	2P1.5	2P3.4	3P0.5	3P1.5	3P2.5
12-Oct-91	31.5	0	0	0		0	0.7	186.1	0.2	0.1	0.1	0
28-Oct-91	18.5	0	0			0		1.2	0	0	0	0
22-Nov-91	10.25	0	0			0	0.43	0.37	0	0	0.08	0
13-Ene-92	1.34	0.07	0	0		0	0	0.14	0	0	0	0

tercera aplicación: 4/10/1991

	Valor medio para cada profundidad.				
	0.2 m	0.5 m	1.0 m	1.5 m	2.5 m 3.4 m
19-Dic-90	0	0	0	0	0
8-Feb-91	69	9.5	16.6	0.1	0.2
21-Feb-91	1.85	8.15	0	0	0
15-Mar-91	0.265	1.91	0	0	0
30-Abr-91	0	0	0	0	0
11-Jun-91	0	0	0	0	0
15-Jul-91	0	0	0	0	0
20-Sep-91	0	0.017	0	0	0
12-Oct-91	0.2	31.5	46.55	0.05	0.2
28-Oct-91	0	18.5	0.3	0	0
22-Nov-91	0.215	10.25	0.113	0	0
13-Ene-92	0	1.34	0.07	0	0

primera aplicación: 30/1/1991
 segunda aplicación: 25/5/1991
 tercera aplicación: 4/10/1991

Primera campaña (30/1/94 hasta 30/4/91)

En la figura 8 se muestran los resultados correspondientes a la primera campaña, en la que se aplicó metidation. En el primero de los muestreos realizados (8/2/91, 60 mm de precipitación) se detectó la presencia de metidation en todas las muestras analizadas hasta 3.4m aunque, como en el caso del dimetoato, el máximo de concentración se encontró en las muestras más superficiales, correspondiendo la concentración más elevada a la muestra tomada a 20 cm de profundidad (69 mg·l⁻¹).

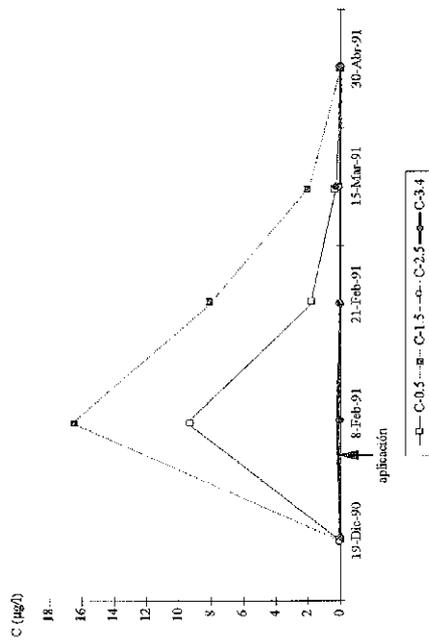


Figura 8. Evolución de la concentración de metidation durante el periodo correspondiente a la primera campaña de muestreo

Existen dos diferencias básicas entre el comportamiento de este pesticida y el observado para el dimetoato. La primera de ellas se refiere a los niveles máximos de concentración, ya que si en el caso del dimetoato alcanzaban valores de hasta $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (20 cm), para metidation sólo se llega a valores del orden de entre 35 y $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Esto tiene su explicación en las diferentes características físico-químicas de ambos compuestos, ya que el metidation, además de ser menos soluble en agua, presenta valores de K_{OC} más elevados que el dimetoato (850 frente a 81), que favorecen la retención de dicho pesticida en el suelo, lo que hace que sea catalogado como de movilidad intermedia según el índice GUS.

En segundo lugar, se observa que es mayor la concentración de la muestra de 1.5 m que la de 0.5 m, lo que parece ser debido a fenómenos de flujos preferenciales que, como ya se ha indicado, afectan de forma importante a la muestra de 1.5 m.

En muestreos posteriores se observa una disminución generalizada de las concentraciones a todas las profundidades sin que varíe el perfil de las mismas, manteniéndose la concentración máxima en la muestra de 1.5 m.

En el último de los muestreos realizados en esta primera campaña la concentración alcanza el nivel cero (menor que el límite de detección) para todas las muestras analizadas. Además, en ningún momento se observó llegada del pesticida a profundidades superiores a 1.5m. El proceso de adsorción ($K_{OC} = 834$) parece ser determinante en cuanto a la movilidad de este pesticida en la zona no saturada.

En la segunda campaña no se aplicó metidation por lo que, como cabía esperar, no se detectó este pesticida en ninguno de los muestreos de esta campaña.

Tercera campaña (4/10/91 hasta 13/1/92)

El metidation se volvió a aplicar en la tercera de las campañas por recomendación del SPV para asegurar el buen estado de los árboles de la parcela.

El perfil de concentraciones en el primer muestreo fue idéntico al obtenido tras la primera aplicación, encontrándose el máximo de concentración en la muestra de 1.5 m ($46 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), siendo la concentración a 0.5 m de unos $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (figura 9). En el segundo muestreo se produce una importante variación, ya que la concentración de 1.5 m disminuye de forma drástica ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) mientras que la de 0.5 m lo hace de forma más suave ($18.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), situación que se repite en los muestreos posteriores. Este resultado refuerza la hipótesis de un flujo preferencial que afecta a la muestra de 1.5 m, ya que el hecho de una elevada concentración en un momento puntual que no tiene continuidad en el tiempo, indica una llegada masiva y fugaz de pesticida (y flujo) a ese punto en particular.

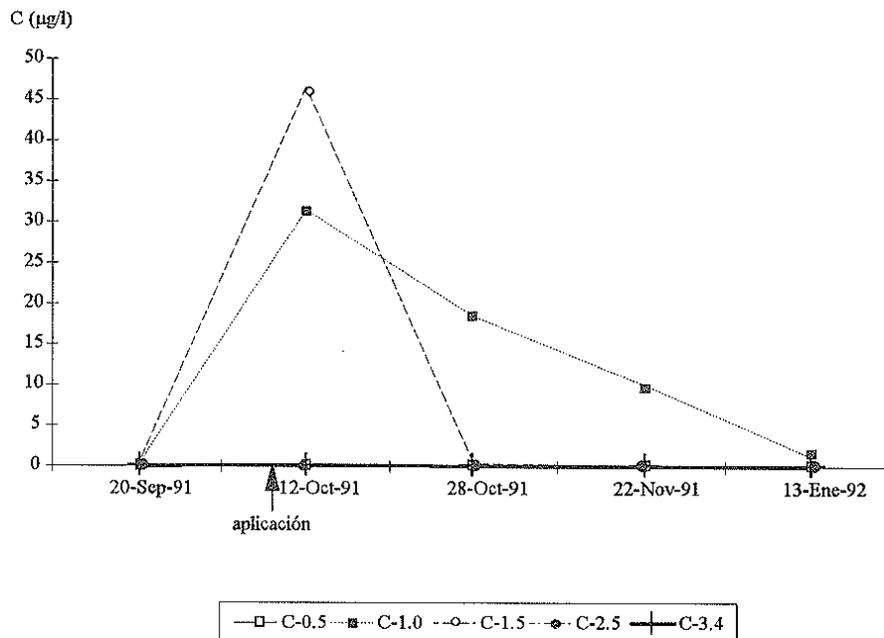


Figura 9. Evolución de la concentración de metidation durante el periodo correspondiente a la tercera campaña de muestreo

La persistencia de metidation en el suelo es de hasta 3 meses, ya que en la muestra de 0.5m, tomada en el último muestreo (tres meses después de la aplicación), aún se detectó metidation en una concentración de $1.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Por último, cabe indicar que resulta clara la diferencia en cuanto a la movilidad entre los dos pesticidas estudiados (dimetoato y metidation), ya que el metidation nunca alcanza profundidades superiores a 1.5 m, debido a sus propiedades físico-químicas (polaridad y solubilidad en agua) y características de adsorción ($K_{OC} = 834$). En cambio, el dimetoato alcanza profundidades de 2.5 y 3.4 m en concentraciones máximas de 4 y $0.7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Otros plaguicidas

Los resultados correspondientes al resto de pesticidas aplicados en la parcela (tetradifon, dicofol y fenitrotion) no permiten extraer conclusiones importantes.

En el caso de los pesticidas organoclorados, la elevada adsorción por las cápsulas de los tomamuestras impide controlar su migración con esta técnica de muestreo. además, por sus características físico-químicas cabe esperar una fuerte adsorción en el suelo y, consecuentemente, muy baja movilidad en la zona no saturada. Los resultados obtenidos en las distintas campañas refuerzan esta idea ya que se detectaron en muy pocas

muestras y siempre a concentraciones muy bajas, próximas al límite de detección.

En el caso del fenitrotion sólo se obtuvieron identificaciones positivas en las muestras analizadas tras la aplicación de la segunda campaña (única ocasión en que se aplicó este pesticida). Las concentraciones obtenidas fueron de 0.3 y 0.4 mg·l⁻¹ en las muestras a 0.5 y 1.5m. En muestreos posteriores no se obtuvieron identificaciones positivas en ninguna muestra. El elevado valor de K_{OC} para este pesticida (2500), puede dar una explicación de la escasa movilidad de dicho compuesto a través de la zona no saturada, como resultado de una retención intensa en los primeros centímetros de suelo (donde el contenido de materia orgánica es más elevado).

Referencias

- BELTRAN, J. (1995). Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada. *Tesis Doctoral. Universidad Jaume I. Castellon*. 287 pp.

químicas de los pesticidas, entre las cuales destaca la solubilidad en agua. Los resultados obtenidos por el autor para diversos pesticidas indican la existencia de una relación entre K_{om} y solubilidad en agua (WS) en forma logarítmica según las ecuaciones:

$$\log K_{om} = 0.9 - 0.52 \log WS$$

$$\log K_{om} = 0.74 - 0.55 \log WS$$

donde K_{om} es la constante de adsorción corregida al contenido de materia orgánica ($K_{om} = K_{oc}/1.724$), y WS la solubilidad en agua. Los coeficientes de correlación indicados son del orden de 0.88.

El análisis de regresión de los datos obtenidos en la presente investigación conduce a una ecuación similar a la dada por Briggs (1981) y que se indica a continuación:

$$\log K_{oc} = 8.0 - 0.20 \log WS \quad r = 0.84$$

donde los valores de K_{oc} y solubilidad en agua (WS) son los que aparecen en la Tabla 5.

Referencias

- BELTRÁN, J. (1995). Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada. *Tesis Doctoral. Universidad Jaume I. Castellón*. 287 pp.
- ALBERTS, E.E., BURWELL, R.E. y SCHUMAN, G.E., (1977). Soil nitrate-nitrogen determined by coring and solution extraction techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:90-92.
- BEIER, C., HANSEN, K. (1992). Evaluation of porous cup soil-water samplers under controlled field conditions: comparison of ceramic and PTFE cups, *Journal of Soil Science*, 43: 261-271.
- BERNHARD, C., SCHENCK, C. (1986). Utilisation de bougies poreuses pour extraire la solution du sol dans le ried central de Ill en Alsace, *Bulletin du G.F.H.N.* 20: 73-85.
- BRIGGS, G.G. (1981). Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor, *J. Agric. Food Chem.* 29: 1050-1059.
- BRIGGS, L.J., MCCALL, A.G. (1984). An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture, *Science* 20: 566-569.
- CAQUET, T., THYBAUD, E., LEBRAS, S., JONOT, O., RAMADE, F. (1992). Fate and biological effects of lindane and deltamethrin in freshwater mesocosms, *Aquatic Toxicology* 23: 261-78.
- CHEVERRY, C. (1983). L'extraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses, *Bulletin du G.F.H.N.* 14: 47-71.
- FRANK, R., BRAUN, H.E., CHAPMAN N. y BURCHAT, C. (1991). Degradation of parent compounds of nine organophosphorus insecticides in Ontario surface and groundwaters under controlled conditions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47: 374-80.
- GRANDE, J.A., GONZALEZ, A. y SANCHIS, E. (1994). Contaminación por nitratos en zona no saturada del sector occidental del acuífero Ayamonte-Huelva, en *Investigación en zona no saturada*, ed. I. Morell.

- GREEN, R.E. y KARICKHOFF, S.W. (1990). Sorption estimates for modeling, en *The soil environment, SSSA Book Series, no 2, Soil Science Society of America, Madison*, pp 79-101.
- HANSEN, E.A. y HARRIS, A.R. (1975). Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 528-36.
- KANAZAWA, J. (1989). Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties, *Environ. Toxicol. and Chemistry* 7: 474-84.
- KOSKINEN, W.C. y HARPER, S.S. (1990). The retention process: mechanisms, in *Pesticides en the soil environment, SSSA Book Series, no 2, Soil Science Society of America, Madison*, pp 51-77.
- LAFRANCE, P., AIT-SSI, L., BANTON, O., CAMPBELL, P.G.C. y VILLENEUVE, J.P. (1988). Sorption of the pesticide aldicarb in soil: its mobility through a saturated medium in the presence of dissolved organic matter, *Water Poll. Res. J. Canada* 23 (2) 253-69.
- MERSIE, W. y FOY, C.L. (1985). Phytotoxicity and adsorption of chlorosulfuron as affected by soil properties, *Weed Science* 33: 564-68.
- MORELL, I., ESTELLER, M.V. y DURAN, A. (1994). Efecto depurador de la zona no saturada sobre efluentes urbanos utilizados para riego, en *Investigación en zona no saturada, ed. I. Morell*.
- PERRIN-GANIER, C., SCHIAVON, M., PORTAL, J.M., BREUZIN, C. y BABUT, M. (1993). Porous cups for pesticides monitoring in soil solution laboratory tests, *Chemosphere* 26: 2231-2239.
- REDDY, K.S. y GAMBRELL, R.P. (1987). Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 18: 231-241.
- SANCHEZ-PÉREZ, J.M., ANTIGÜEDAD, I., ARRATE I., RUIZ M., MORELL I. (1994). La zona no saturada y la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (País Vasco), en *Investigación en zona no saturada, ed. I. Morell*.
- SANTOS-BUELGA, M.D., SANCHEZ-MARTIN, M.J. y SANCHEZ-CAMAZANO, M. (1992). Effect of dissolved organic matter on the adsorption of ethofumesate by soil and their components, *Chemosphere* 25(5) 727-734.

