

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DEL HERBICIDA GLIFOSATO A TRAVÉS DE LA ZONA NO SATURADA EN EL MARESME (BARCELONA).

CANDELA, L., CABALLERO, J., y MELO, T.

Dep. de Ingeniería del Terreno y Cartográfica.

Universidad Politécnica de Cataluña.

C/ Gran Capitán s.n., edificio D-2, 08034-Barcelona

Resumen

El herbicida glifosato es considerado actualmente como de bajo riesgo, dada su vida media y su capacidad de ser adsorbido en las capas superficiales del suelo. Por este motivo, su utilización como herbicida se ha incrementado en Europa de forma generalizada durante los últimos años. Sin embargo, en determinadas condiciones, el glifosato y su producto de degradación AMPA pueden migrar a través de la zona no saturada hasta profundidades considerables. Los resultados de evaluar el comportamiento de glifosato y AMPA durante un estudio de dos años de duración en una parcela experimental demostró su posible transporte a profundidades superiores a 0.20-0.30 m como inicialmente cabía esperar.

Introducción

La ZNS constituye una barrera natural contra la degradación de las aguas subterráneas, gracias a su potencial de atenuación del avance e intensidad del proceso contaminante. Durante la migración de los contaminantes, éstos se ven sometidos a diversos procesos que condicionan su tiempo de tránsito y producen transformaciones en su composición química. Entre los procesos que controlan la transferencia de masa en la ZNS pueden distinguirse aquellos que determinan el movimiento del soluto (transporte) y los que afectan a la concentración (procesos físico-químicos). Los mecanismos de transporte, advección, difusión molecular y dispersión son sobradamente conocidos en la literatura hidrogeológica. Los procesos físico-químicos de tipo fuente-sumidero, que pueden afectar a la concentración de un soluto son múltiples y muy variados, dependiendo de la naturaleza del soluto.

En el caso de los plaguicidas, son de especial importancia los procesos de adsorción y degradación que tienen lugar en la superficie del terreno, y en los que intervienen el tipo y contenido de arcillas del suelo (responsable fundamentalmente de la adsorción) y el contenido de materia orgánica, cuyo principal efecto es el de la degradación total del pesticida y en compuestos de menor rango o metabolitos (Candela y Varela, 1993; Rao, 1994).

La complejidad de los procesos que controlan la migración de estos compuestos orgánicos hacia la zona no saturada, así como la dificultad de su control, hacen que los estudios experimentales en el terreno no sean habituales. La clasificación de un pesticida como lixiviable o no tradicionalmente se ha realizado a partir de índices empíricos, como GUS (Gustafsson, 1988), estimaciones basadas en modelos -screen-, como CMLS (Nofzinger *et al.*, 1987) y ensayos de adsorción -batch- en laboratorio para calcular el coeficiente de adsorción.

El comportamiento de un plaguicida en el suelo depende de diversos factores como el clima (a baja temperatura del suelo disminuye la degradación y aumenta la adsorción física) propiedades del suelo y precipitación. Así es esencial conocer los procesos de adsorción en la superficie del suelo y en la matriz orgánica mediante el cálculo de su coeficiente de adsorción, k_d , y no solo a través de modelos screen. Para un mismo plaguicida, el k_d puede variar en varios órdenes de magnitud según los suelos en función de 1) propiedades físico-químicas del pesticida y del suelo 2) composición química de la solución del suelo. Por esta razón es importante la realización de ensayos de laboratorio que permitan conocer el coeficiente de adsorción de un pesticida en el suelo de la zona de estudio.

La parcela experimental en la que se desarrolló el ensayo se sitúa en la comarca del Maresme, zona costera al Norte de Barcelona en donde desde hace años se vienen desarrollando de forma continuada trabajos de investigación que abarcan diversos aspectos hidrogeológicos (CHPO-MOPU, 1985; IGME, 1986; Villarroya, 1986; Guimerá, 1992; Lanuza y Maillo, 1993). El área se caracteriza por constituir una estrecha franja que se extiende a lo largo de 100 km² entre los ríos Besós y Tordera y entre el batolito granítico de la Cordillera Litoral Catalana.

El acuífero en su conjunto está formado por abanicos aluviales y arenas de llanura litoral, de naturaleza fundamentalmente arenosa, lo que confiere al conjunto una permeabilidad del orden de 10-20 m/día. y una transmisividad que oscila entre 10-200 m²/día. La composición química del agua subterránea de la zona en ausencia de contaminación es de tipo bicarbonatada cálcica.

El área está sometida a una intensa actividad agrícola, fundamentalmente de tipo hortícola. La producción de más de un cultivo por año es habitual, siendo el fresón, las hortalizas y la floricultura los cultivos más frecuentes. Esta actividad agrícola está favorecida entre otros factores por el clima de la zona, las reducidas dimensiones de las explotaciones, tecnificación creciente de la agricultura, especialmente por la difusión del uso de invernadero y nuevas técnicas de cultivo. La intensificación de los cultivos, la repetición del cultivo sobre un mismo substrato junto con la necesidad de conseguir un incremento de producción ha llevado a un consumo generalizado de fertilizantes y de

productos fitosanitarios con el fin de controlar las diferentes plagas y asegurar un buen estado sanitario de las plantas.

Si bien existe importante información sobre el uso de fertilizantes en la zona y su impacto en el acuífero, la documentación disponible referente a plaguicidas es vaga y dispersa. Datos procedentes de encuestas realizadas en la zona por el Servei de Protecció dels Vegetals indican que es habitual la aplicación simultánea de un mínimo de 2-3 compuestos por cultivo. Se calcula que para la zona de estudio el promedio por ha y año de uso de plaguicidas es de 3.3 fungicidas, 1.08 herbicidas, 0.22 acaricidas y 3.68 insecticidas.

Entre los plaguicidas de mayor consumo y con una tendencia importante de crecimiento futuro tanto en el número de tratamientos como en las dosis de aplicación, se encuentra el glifosato, herbicida de post-emergencia no selectivo. Además, es de destacar su importante uso en Europa y la presencia de AMPA en aguas subterráneas de Alemania y Holanda, por lo que constituye un candidato ideal para la investigación llevada a cabo.

Este trabajo tiene como objetivo fundamental presentar los resultados procedentes de caracterizar la movilidad a través de la zona no saturada del glifosato y evaluar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas del acuífero del Maresme.

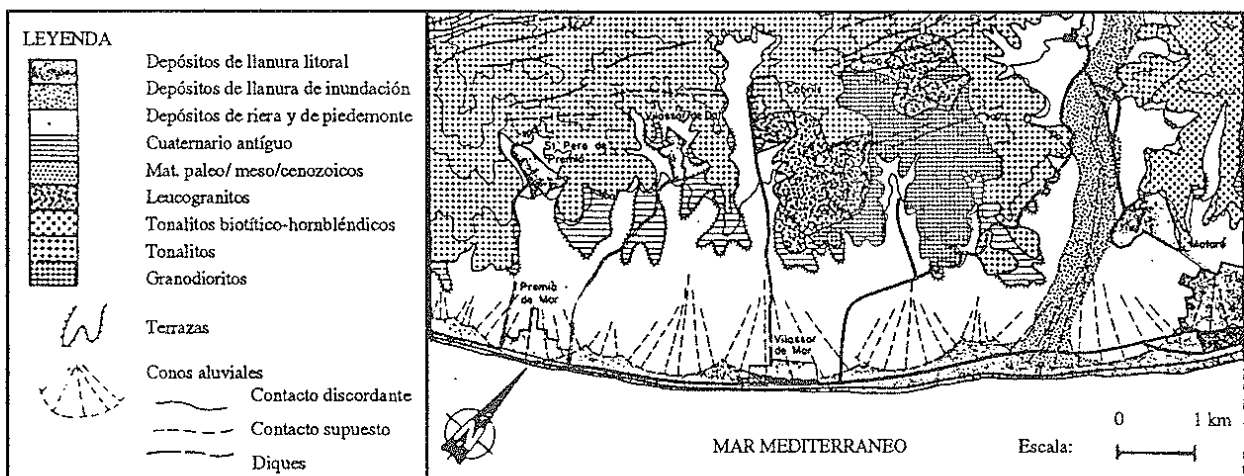


Figura 1. Situación de la zona de estudio

Parcela experimental. Caracterización e instrumentación

La parcela seleccionada se encuentra situada en el área de Cabrils (figura 1) en terrenos pertenecientes al Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentaria (IRTA). La parcela tan solo había estado sometida a cultivo de cereales para protección del suelo, y nunca había sido objeto de practicas agrícolas o de investigación por el IRTA.

Prof. (cm)	Análisis Granulométrico, % (según clasificación ASTM)				Clasif.	Características Físico-Químicas										Hum. Grav. (g/g)	Materia Orgánica (%)
	Grava	Arena	Limo	Arcilla		pH	Cond. µS/cm	Ca ²⁺ µg/g	Mg ²⁺ µg/g	Na ⁺ µg/g	K ⁺ µg/g	Cl ⁻ µg/g	NO ₃ ⁻ µg/g	NO ₂ ⁻ µg/g	Br ⁻ µg/g		
0-20	17	73	5	5	Arena Media	7.29	326	38	15	37	14	107	16	1.77	0.1	0.021	1.1
20-40	15	72	9	4	Arena Media	7.10	85	12	4.6	22	8	35	6.4	0.37	0.1	0.026	0.6
40-60	18	72	7	3	Arena Media	6.89	77	1.8	8.2	30	17	16	3.7	0.21	0.1	0.027	0.2
60-80	18	73	6	3	Arena Media	7.36	226	39	15	41	6.6	44	20	1.03	0.1	0.014	0.09
80-100	16	76	5	3	Arena Media	7.39	109	7.4	4.4	22	12	11	6.6	0.27	0.1	0.025	0.08
140-160	32	62	4	2	Arena Gruesa	7.46	69	2.0	5.4	21	15	15	5.7	0.19	0.1	0.051	0.09
180-200	15	79	4	2	Arena Media	7.61	140	5.4	4.2	23	2.2	24	6.8	0.27	0.1	0.061	n.d.
240-260	20	69	7	4	Arena Media	8.11	110	12	5.6	23	1.4	22	8.9	0.31	0.1	0.054	n.d.
280-300	29	63	5	3	Arena Media	7.61	131	1.0	3.2	27	11	12	14	0.33	0.1	0.11	n.d.
340-360	13	74	9	4	Arena Media	7.55	119	6.6	2.8	28	1.8	15	14	0.35	0.1	0.064	n.d.
380-400	18	57	21	4	Arena Gruesa	7.68	327	18	6.8	37	2.0	24	11	-	0.1	0.056	n.d.
440-460	29	63	7	1	Arena Gruesa	7.89	175	50	1.8	28	3.6	42	11	0.34	0.1	0.079	n.d.

Tabla 1. Características fisicoquímicas y texturales de la ZNS.

Por lo que respecta a la piezometría del entorno, no ha presentado fluctuaciones importantes durante el periodo en que se realizó el experimento. El nivel se sitúa en torno a los 5 m, medida efectuada en un pozo situado a unos 30 m de la parcela.

La instrumentación utilizada consistió en la instalación de 7 tensiómetros a profundidades entre 0.30 y 1.20 m y 8 tomamuestras de succión a igual profundidad que los tensiómetros. La instrumentación se hizo por duplicado, excepto para 1.20 m, como previsión de cualquier eventualidad. La instalación de una caja lisimétrica que permitiera calcular la infiltración neta en el suelo completó la instrumentación en la propia parcela.

Para la realización del balance hidrometeorológico, se utilizó la información procedente de la estación meteorológica del IRTA situada a 500 m de la parcela. A partir de los datos facilitados se calculó la infiltración de agua en el suelo durante el periodo en el que se desarrolló el estudio.

La caracterización físico-química del medio en el que se debía realizar el experimento así como su variabilidad en profundidad se hizo mediante muestreo destructivo con percutor eléctrico. Se efectuaron 3 sondeos a lo largo de la ZNS de 5 m de profundidad con toma de muestras inalteradas a intervalos regulares para identificación y clasificación del suelo y para ensayos en laboratorio. Las determinaciones realizadas consistieron fundamentalmente en: análisis granulométrico, clasificación textural, mineralogía del perfil, humedad gravimétrica del suelo, porosidad total, densidad aparente, análisis químico de cationes y aniones del perfil del suelo, pH y contenido de materia orgánica. El resumen de los análisis realizados y valores obtenidos se ha reflejado en la tabla 1. Como se puede observar, el perfil del suelo muestra un bajo contenido en minerales arcillosos y materia orgánica, factores de gran importancia en los procesos de transporte y degradación del plaguicida, como se ha mencionado anteriormente.

En base a los distintos resultados obtenidos, se puede clasificar el suelo como Typic Xernortent, compuesto por arena media a gruesa con un bajo contenido en materia orgánica.

Realización del ensayo

Una idea orientativa, previa a la realización de un experimento largo y costoso del comportamiento de un plaguicida, puede obtenerse a través de la realización de ensayos de laboratorio. Estos ensayos, si bien de gran utilidad, no son en absoluto concluyentes del proceso de adsorción y degradación del plaguicida analizado como se verá posteriormente. Solo el estudio en el terreno puede aportar datos reales de los procesos de transporte y degradación de un plaguicida.

El objetivo del ensayo fue el análisis del comportamiento del glifosato. Este herbicida organofosforado de post-emergencia actúa de forma no selectiva sobre la mayor parte de la vegetación anual y perianual. Se incorpora a la planta a partir del follaje y se desplaza hasta las raíces y otras partes de la planta. Resultados de estudios iniciales han revelado que es adsorbido por el suelo, y que tiende a formar complejos por reacción con metales pesados, especialmente aluminio y hierro. Es prácticamente hidrofílico y tiene una vida media de unos 47 días.

La realización del ensayo se basó en una fase inicial de laboratorio inicial, en la que se efectuaron ensayos batch con la finalidad de obtener el coeficiente de adsorción en suelo, K_d , y el control de la infiltración del glifosato a través de la zona no saturada en la parcela experimental. Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio de Medio Ambiente de la Universitat Jaume I de Castellón mediante cromatografía líquida de alta resolución (Sancho *et al.*, 1994).

Ensayo batch

El ensayo de adsorción en laboratorio se realizó con el objeto de obtener una primera evaluación de la movilidad y comportamiento del glifosato previamente a ser aplicado al suelo en condiciones naturales.

La adsorción juega un papel muy importante en el transporte de plaguicidas en la zona no saturada, ya que si bien no disminuye la cantidad de plaguicida en el suelo, si disminuye la cantidad disponible para el transporte y en consecuencia, el riesgo de que el plaguicida sea lixiviado.

Según los resultados obtenidos, el glifosato es fuertemente adsorbido por el suelo ($k_d \gg 5$) pareciendo depender esta adsorción más del contenido en arcillas que de la materia orgánica del suelo.

A partir de los factores de retardo calculados según el K_d se deduce que el glifosato se infiltraría a través de la capa superficial del suelo (0-0.10m) con una velocidad 250 veces más lenta que el agua de infiltración del suelo, e incluso inferior en los horizontes más profundos. En suma se podría concluir que no cabe esperar ningún movimiento por debajo de la capa más superficial del terreno para las condiciones del ensayo (Melo *et al.*, 1995).

Es de destacar que este tipo de ensayos normalmente se realiza en condiciones muy distintas a las existentes en medios reales (mayor concentración de plaguicida, agitación mecánica, etc.) por lo que los resultados obtenidos deben ser considerados como observaciones previas.

Ensayo experimental en la parcela.

El ensayo consistió en la aplicación sobre el suelo de la parcela de una solución comercial de Glifosato-36% junto con un trazador conservativo

(Br), y su control a través de la zona no saturada durante los meses de Septiembre a Diciembre de 1994 (100 días aproximadamente). La concentración de glifosato es similar a la utilizada por los agricultores de la zona 5.07 mmol/m² y el método de dosificación fue mediante pulverizador estándar.

Esta aplicación se realizó a los 8 días de efectuar los sondeos de identificación fisico-química de la zona no saturada de la parcela.

Posteriormente a la pulverización del glifosato se realizaron 5 muestreos destructivos del suelo con toma de muestras inalteradas que fueron congeladas y enviadas inmediatamente para el análisis de la concentración de glifosato. Duplicados de estas muestras se utilizaron asimismo para la determinación de las características fisico-químicas del suelo descritas anteriormente. Los muestreos tanto del suelo como del agua procedente del las cápsulas de succión tuvieron lugar después de cada periodo intenso de lluvias, y generalmente cada 15 días (figura 2).

El seguimiento del herbicida (y del trazador) se hizo a partir del muestreo de la zona no saturada a distintas profundidades, siendo el muestreo más profundo a 4.5 m, correspondiente al final de la experiencia (muestreo M5 del 12-12-94).

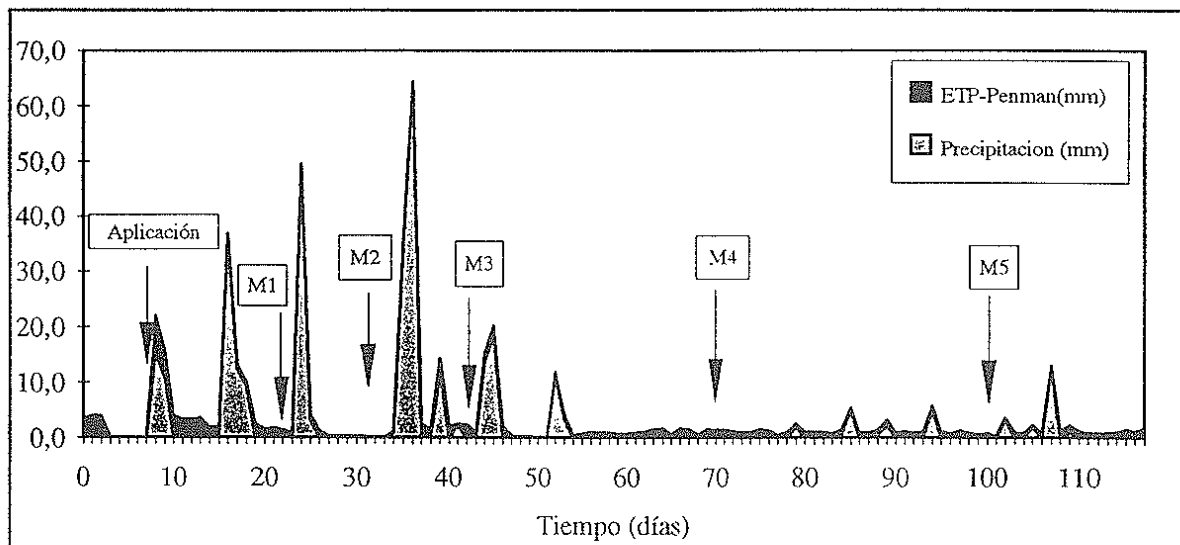


Figura 2. Distribución de la precipitación, evapotranspiración y muestreos (M1 a M5) durante el periodo de estudio.

Evolución de la concentración de glifosato en la ZNS

En la figura 3 se ha representado la evolución en profundidad de las concentraciones de glifosato a lo largo del periodo de muestreo. Para el glifosato y tal como había sido pronosticado a partir de los ensayos batch, las concentraciones se sitúan en la capa más superficial del terreno, como consecuencia de la capacidad de adsorción del suelo, para pasar posteriormente a una rápida disminución de la concentración a lo largo del

perfil. Sin embargo, con una observación más detallada de la gráfica se observa la presencia de pesticida en niveles profundos de la ZNS. En el muestreo efectuado en fecha 17-10 (M3) el glifosato se detectó a una profundidad de 1.90 m.

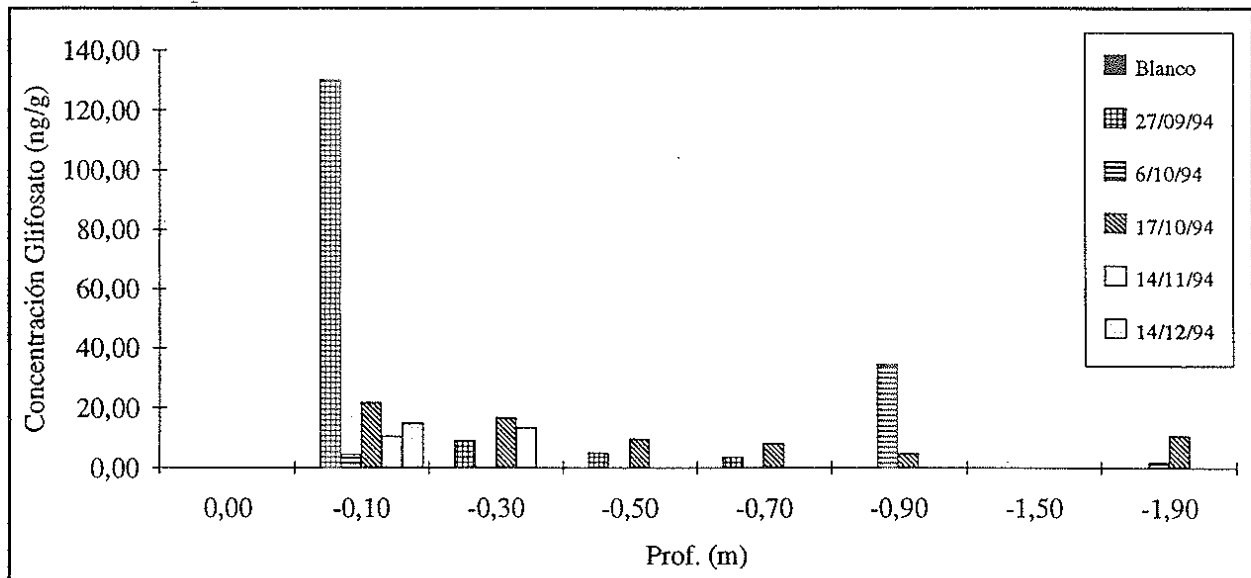


Figura 3. Evolución del contenido en glifosato en la parcela experimental.

Las fuertes lluvias ocurridas durante el periodo inicial del muestreo, que impidieron la adsorción de glifosato en las capas más superficiales del suelo, junto a la posible existencia de discontinuidades en el terreno, fueron probablemente las causantes del lixiviado,

Si se consideran los factores de retardo calculados a partir de los ensayos batch, se deduce que el plaguicida observado por debajo de la capa superficial debe ser consecuencia de la existencia de vías de flujo preferencial. Hecho difícilmente comprobable mediante los ensayos de laboratorio.

CONCLUSIONES

El estudio y control del movimiento de glifosato a través de la ZNS ha permitido elaborar las siguientes conclusiones:

- Los ensayos efectuados en laboratorio, permiten sugerir que el glifosato es fuertemente adsorbido en el suelo, fundamentalmente por la fracción arcillosa, dado el escaso contenido de materia orgánica.
- Los datos de campo indican que la mayoría del glifosato aplicado queda adsorbido en los 40 cm. iniciales del suelo. Sin embargo en condiciones reales, parte del herbicida no presentó adsorción en fase sólida estacionaria, lo que condujo al movimiento del plaguicida por debajo de esta profundidad.

- La comparación de los resultados obtenidos en campo y en laboratorio muestran que las propiedades de un plaguicida obtenidas a partir de ensayos batch no son indicadores fiables de su comportamiento real. La posibilidad de que el frente de concentración de un plaguicida migre por debajo de la zona biológicamente activa en un corto espacio de tiempo no es reproducible en laboratorio, por lo que los parámetros obtenidos deben considerarse como una mera aproximación de la realidad.

Referencias

- CANDELA, L; VARELA, M. (Eds). (1993). *La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos*. CIMNE.
- CHPO-MOPU (1995). *Plan Hidrológico del Pirineo Oriental*. Informe no publicado.
- EU (1995). *Economic analysis concerning the Drinking Water directive (80/778/EEC)*. INFU-CEE, DG-XI. Documento Interno.
- GUIMERA, J. (1992). Contaminación por actividades agrícolas en el litoral mediterráneo. Estudio de la zona no saturada del acuífero del Maresme con parcelas experimentales. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*. XVI, p 113-127.
- GUSTAFSSON, D.I. (1988). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Env. Toxicol. and Chemistry*, 8, p 339-357.
- IGME. (1986). *Estudio hidrogeológico del Maresme, Barcelona (Subsistema 71/5)*. Informe Interno.
- LANUZA, E; MAILLO, T. (1993). Caracterización de la contaminación del Maresme Sur. *XXVII CIHS*. Barcelona. Informe interno.
- MELO, T; CABALLERO, J; CANDELA, L. (1995). Interpretation of environmental fate of glyphosate and bromide in unsaturated soil under natural conditions. *Annales Geophysicae*, Part II, Vol 13.
- NOFZINGER, D; HORNSBY, A. (1987). *Chemical Movement in layered soils: User's manual*. Oklahoma State University and University of Florida.
- RAO, O. (1994). Pesticide behaviour in soil, in: *Soil and Groundwater Pollution from Agricultural Activities*. Candela, L.(Ed). UNESCO. p (4-34)-(4-54).
- SANCHO, J; LOPEZ, F; HERNANDEZ, F; HOGENDOORN, E; VAN ZONEN, P. (1994). Rapid determination of glifusinate in environmental water samples using 9-fluorenylmethoxycarbonyl precolumn derivatization, large-volume injection and coupled-column liquid chromatography. *J. Chromatography*, 678, p 59-67.
- VILLARROYA, M. (1986). *Estudio hidrogeológico del acuífero costero del Maresme Sur. Tesis Doctoral*. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.
- WALKER, A; ALLEN, R; BAILEY, S.(Ed). (1995). *Pesticide movement to water*. Monograph 62, BCPC, Surrey, UK.
- WILSON, J; ENFIELD, C; DUNLAP, W; COSBY, R; FOSTER, D; BASKIN, L. (1981). Transport and fate of selected organic pollutants in sandy soil. *J. Envir. Qual.* 10(4)501-506.

