

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LIXIVIADOS DE ALDICARB EN COLUMNAS DE SUELO ALTERADO

ALBERTO,⁽¹⁾ J. M., GÓMEZ DE BARREDA,⁽¹⁾ D., SAEZ,⁽²⁾ A. y MARTÍNEZ,⁽²⁾ M. I.

⁽¹⁾ Institut Valencià d'Investigacions Agràries. Generalitat Valenciana. Apartado Oficial, Moncada (Valencia).

⁽²⁾ Laboratori Agrari. Generalitat Valenciana, Pintor Goya 8, Burjassot (Valencia).

Resumen

El plaguicida aldicarb es un potente insecticida/nematicida, con alta toxicidad y varias citas de ingreso en aguas subterráneas. En el presente trabajo, se ha estudiado la composición de lixiviados obtenidos a través de columnas de suelo alterado, después de tratamientos con aldicarb a 8,7; 17,5; 35 y 70 kg/ha. Se han realizado cuatro repeticiones por cada dosis. Asimismo, se ha puesto a punto la determinación analítica, mediante HPLC, del producto madre y de dos de sus metabolitos, aldicarb sulfóxido (ASO) y aldicarb sulfona (ASN). El límite de detección fue de 5 µg/L.

Se aplicó un riego de 17,5 mm diarios en cada columna hasta la obtención de lixiviado. A continuación se tomaron lixiviados para análisis a los 11; 17; 24; 45; 60 y 90 días después del tratamiento. El compuesto madre, aldicarb se degradó rápidamente a ASO. El aldicarb sulfona apareció significativamente mucho más tarde, pero permaneció hasta 90 días después del primer riego. Se están continuando estos trabajos en columnas de suelo no alterado así como en parcelas de campo en diversas circunstancias.

Introducción

El aldicarb es un plaguicida perteneciente al grupo de los carbamatos. Su uso como insecticida y nematicida está muy extendido en todo el mundo y en gran variedad de cultivos (agrios, algodóneros, patata, remolacha, tabaco, viveros de frutales, etc). Sus cualidades como fitosanitario, formulación granular y acción sistémica hacen que el aldicarb sea un producto ideal para ciertas circunstancias patológicas. Sin embargo, en diversas zonas y países se han tenido que establecer límites en su utilización por sus características toxicológicas así como por su ingreso en las aguas subterráneas, como es el caso de diversos estados de EE.UU. (Porter y Beyer, 1977).

Se han realizado una gran variedad de estudios relacionados con su movilidad (Hornsby et al., 1983, Jones y Back, 1984, Jones 1986, Smith y Parish, 1993) y degradación (Smelt et al., 1978a, b, c, Ou et al., 1985, Kraft y Helmke, 1991).

El aldicarb en suelos generalmente se oxida rápidamente a aldicarb sulfóxido (ASO) y éste a aldicarb sulfona (ASN) (Union Carbide, 1983).

Tanto el producto madre como sus óxidos tienen propiedades biológicas y químicas semejantes (ver tabla 1). Asimismo, el aldicarb tiene otra vía de degradación por hidrólisis, que da lugar a las respectivas oximas. Estos compuestos son de menor interés debido a su escasa actividad.

	aldicarb	ASO	ASN
Solubilidad (mg/mL)	6	330	8
DL ₅₀ (mg/kg en ratas)	0,9	0,9	24

Tabla 1. Solubilidad y dosis letal 50 de aldicarb, ald. sulfóxido y ald. sulfona

Los valores de k_{oc} (tabla 2) que se pueden encontrar en bibliografía varían, como es lógico según el tipo de suelo y el pH, pero todos ellos se encuentran en un rango bastante bajo, lo cual supone un mayor riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

Aldicarb	Ald. sulfóxido	Ald. sulfona	Referencia
4,3-6,5	0-1,7	1,7-2,2	Zhong et al. (1986)
7-47	-	6-18	Hornsby et al. (1983)

Tabla 2. Valores del coef. de partición en función de la materia orgánica (k_{oc}) para aldicarb, aldicarb sulfóxido y aldicarb sulfona (Union Carbide, 1983).

La vida media varía mucho en función de la dosis aplicada, el tipo de suelo, la temperatura y el clima de la zona, encontrándose cifras desde 0,3 a 3,3 meses (Jones 1986). Lo mismo se puede apuntar respecto a las tasas de degradación.

El objetivo de este trabajo es poner a punto la determinación analítica de aldicarb y sus metabolitos principales en agua, así como estudiar la evolución en la concentración de estos compuestos, en los lixiviados resultantes de la simulación de riego a través de columnas de suelo alterado.

Material y métodos

Se confeccionaron un total de 16 columnas de PVC las cuales se instalaron sobre un soporte metálico para facilitar la recogida del lixiviado. Las columnas tenían una longitud de 40,0 cm y 8,5 cm de diámetro interior. En la parte inferior se situó una malla metálica para sujetar el suelo; el lixiviado salía a través de un embudo de plástico. Las columnas se rellenaron cuidadosamente con suelo, secado al aire y tamizado a 2 mm previamente, hasta una altura de 30 cm. Las características del suelo de las columnas se muestran en la tabla 3.

Materia orgánica (%)	1,0
Arena (%)	63,4
Limo (%)	24,6
Arcilla (%)	12,0
Carbonato cálcico (%)	21,1
pH (1/2,5 suelo/agua)	7,8
Contenido de agua a saturación (%)	44
Cap. intercam. cat. (mequiv. 100g ⁻¹)	13
Dens. aparente (gr/cm ³)	1,5

Tabla 3. Características del suelo de las columnas (Gómez de Barreda et al., 1993)

Se realizaron 4 tratamientos con el producto comercial Temik 10G con 4 repeticiones por tratamiento. Las dosis empleadas se detallan a continuación:

- D1:0,05g de Temik 10G ⇒ 8,7 kg/ha de aldicarb
- D1:0,10g de Temik 10G ⇒ 17,5 kg/ha de aldicarb
- D1:0,20g de Temik 10G ⇒ 35 kg/ha de aldicarb
- D1:0,40g de Temik 10G ⇒ 70 kg/ha de aldicarb

El producto se aplicó de manera homogénea en la superficie del suelo de la columna y posteriormente se cubrió con un poco de suelo para evitar pérdidas por volatilidad y movilidad en el momento de efectuar los riegos.

Los riegos de las columnas se realizaron con una solución de CaCl₂ 0,01N en agua destilada (ver tabla 4).

Conduct. eléctrica (μS/cm)	900
pH	5,5

Tabla 4. Características del agua de riego.

Se aplicaron 100 mL de disolución por columna y día (dotación de riego de 17,5 mm) hasta la obtención de suficiente agua de drenaje para realizar el análisis químico. El riego se realizaba lentamente con una pipeta de 50 mL de manera que se evitara el encharcamiento en superficie. A continuación se tapaban las columnas con papel de aluminio para evitar la evaporación.

La temperatura a lo largo de todo el experimento se mantuvo entre 19 y 22 °C.

El primer drenaje se obtuvo diez días después del tratamiento, al haber aplicado 750 mL de solución; el primer muestreo para análisis se recolectó después de 850 mL de riego (11 ddt), recogándose volúmenes de lixiviado que variaban entre 140 y 175 mL por columna. A partir de este momento sólo se regó con 150 mL de una disolución 0,01N de CaCl₂ 24 horas antes del muestreo, obteniéndose del orden de 120 a 130 mL de lixiviado.

Tras cada muestreo se medía el volumen total y se tomaban 50 mL del mismo para el análisis. Las muestras se guardaban en una cámara

oscura a 4°C hasta su análisis en laboratorio, para evitar ulteriores degradaciones.

En el laboratorio se filtraba el lixiviado a través de filtros Millipore (Millex-HV) de 0,45 µm. A continuación se rellenaban los biales para su análisis por HPLC con derivatización postcolumna. El sistema HPLC consta de los siguientes módulos: muestreador automático WATERS modelo 715 Ultrawisp, bomba cuaternaria con sistema de control modelo 600E (WATERS) con adición postcolumna, detector de fluorescencia Waters modelo 474, sistema de bombeo postcolumna modelo PCRS (WATERS) y horno de columna y controlador (WATERS modelo PCM). El sistema de manejo de datos es MILENIUM 2.2.

El límite de detección era de 0,005 ppm para los tres compuestos estudiados.

Resultados y discusión

Los primeros lixiviados se obtuvieron 11 días después del primer riego, y a partir de esa fecha se tomaron muestras los días 17, 24, 45, 60 y 90 después del tratamiento. Las concentraciones obtenidas en los diferentes muestreos quedan reflejadas en la tabla 5.

días después del tratamiento	dosis	aldicarb (ppm)	sulfóxido (ppm)	sulfona (ppm)
11 ddt	1	0,67±0,50 (74,7)	2,35±0,27 (11,5)	0,05±0,02 (31,5)
	2	4,48±2,49 (55,6)	5,91±1,75 (29,7)	0,12±0,03 (48,33)
	3	7,61±6,37 (83,7)	6,25±2,34 (37,5)	0,12±0,03 (22,82)
	4	35,66±19,30 (54,1)	13,93±3,25 (23,3)	0,18±0,02 (12,0)
17 ddt	1	0,47±0,22 (46,9)	4,14±0,65 (15,6)	0,18±0,03 (15,1)
	2	5,51±3,67 (66,5)	10,46±1,19 (11,4)	0,26±0,1 (38,9)
	3	8,8±2,97 (33,7)	12,42±2,33 (18,7)	0,30±0,04 (15,1)
	4	34,17±14,99 (43,9)	22,82±4,29 (18,8)	0,44±0,05 (12,7)
24 ddt	1	0,07±0,05 (49,7)	4,33±0,22 (5,2)	0,31±0,05 (16,4)
	2	1,08±0,94 (87,3)	7,94±0,98 (12,4)	0,44±0,13 (29,2)
	3	1,99±0,68 (34,4)	14,43±2,01 (13,9)	0,58±0,04 (7,8)
	4	7,27±3,28 (45,1)	23,01±6,38 (27,7)	0,75±0,14 (18,4)
45 ddt	1	0,01±0,001 (16,8)	2,62±0,20 (7,8)	0,57±0,13 (23,7)
	2	0,02±0,009 (56,4)	4,15±0,45 (10,7)	0,65±0,32 (49,6)
	3	0,07±0,04 (61,7)	13,06±1,33 (16,1)	1,59±0,46 (28,9)
	4	0,15±0,05 (36,7)	20,30±5,67 (27,9)	2,06±0,62 (30,4)
60 ddt	1	<0,005	0,66±0,04 (6,6)	0,22±0,05 (23,8)
	2	<0,005	0,68±0,10 (18,4)	0,16±0,14 (83,2)
	3	0,01±0,006 (46,7)	3,27±0,74 (22,7)	0,34±0,12 (30,0)
	4	0,03±0,007 (27,1)	5,23±2,68 (51,2)	0,58±0,34 (58,8)
90 ddt	1	<0,005	0,13±0,03 (24,8)	0,08±0,02 (24,7)
	2	<0,005	0,14±0,03 (21,3)	0,06±0,02 (40,4)
	3	<0,005	0,94±0,10 (11,2)	0,33±0,07 (20,9)
	4	<0,005	1,32±0,90 (69,5)	0,34±0,24 (71,9)

Tabla 5. Concentraciones obtenidas de aldicarb y sus dos metabolitos en los distintos muestreos (media (n=4) ± desv. típica (coef. de variación en %))

Es importante destacar la desaparición del producto madre (aldicarb) a los 60 días después del tratamiento en las dosis 1 y 2, encontrándose valores muy bajos ya a los 45 ddt, mientras que se siguen encontrando concentraciones apreciables de ASO y ASN 90 ddt, donde el aldicarb ha desaparecido en todas las dosis.

Se aprecia, también, concentraciones relativamente elevadas de sulfóxido el primer día de muestreo, con el primer lixiviado, provenientes de la rápida degradación del producto madre. Asimismo, se observan valores de sulfona, aunque muy bajos, en todas las dosis en el primer muestreo, lo que implica una degradación incipiente del aldicarb sulfóxido.

Respecto a las desviaciones típicas y coeficientes de variación, cabe mencionar que son relativamente altos para los valores de aldicarb debido fundamentalmente a los procesos degradativos que le afectan y la propia variabilidad en el flujo del agua al atravesar la columna de suelo por la posible creación de macroporos y flujos preferenciales.

En la figura 1 se representa la evolución temporal de las concentraciones del total de residuos de carbamatos (TRC) expresados como ppm de aldicarb. Se observa como a nivel de todas las dosis las tendencias en los valores de las concentraciones a lo largo del tiempo son semejantes, encontrándose los máximos a los 17 días después del tratamiento. A continuación se observa un descenso gradual y paulatino de las concentraciones hasta los 90 ddt, aminorándose las diferencias entre las distintas dosis a medida que pasa el tiempo. Destacar que después de 3 meses de la aplicación del plaguicida se siguen encontrando valores de concentraciones de carbamatos apreciables: de 0,2 ppm en la dosis más baja (8,7 kg/ha) a 1,5 ppm en la dosis más alta (70 kg/ha). Estas concentraciones son las provenientes del sulfóxido y la sulfona, con un proceso degradativo mucho más lento que el del aldicarb. Este hecho se aprecia mucho mejor en las figuras que se exponen a continuación, donde se muestra la evolución temporal de los contenidos de aldicarb, aldicarb sulfóxido y aldicarb sulfona por separado.

En la figura 2 se plasma la evolución temporal del producto madre, aldicarb, en los cuatro tratamientos efectuados; se observa como el aldicarb prácticamente se ha disipado en los lixiviados de la dosis baja, mientras que aparece de forma evidente en las dosis más elevadas, hasta 24 ddt. Se debe destacar que las máximas concentraciones siempre se presentan en los dos primeros muestreos (11 y 17 ddt) y que luego desaparece drásticamente a partir del tercer muestreo (24 ddt). Este fenómeno se puede explicar por una rápida degradación del producto madre que dará lugar a un aumento de las concentraciones de sulfóxido principalmente, y de sulfona posteriormente, siendo éste el último producto de la vía degradativa por oxidación.

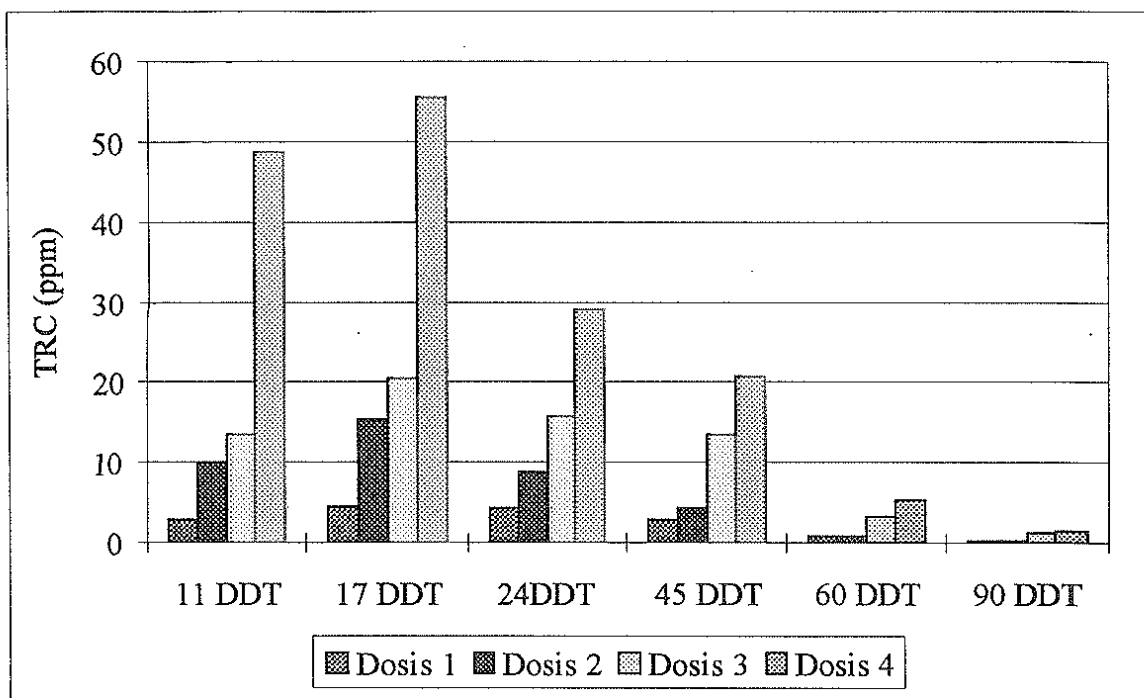


Figura 1. Evolución del total de residuos de carbamatos (TRC) expresado en ppm de aldicarb.

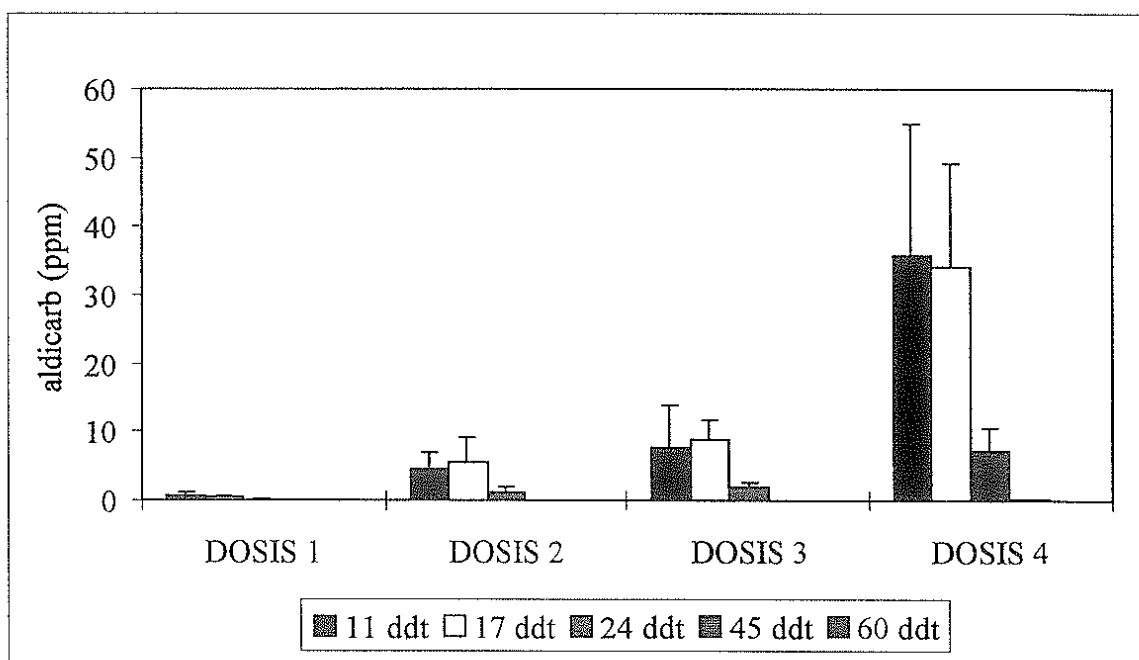


Figura 2. Evolución temporal del aldicarb (ppm + desv. típica).

La figura 3 indica la evolución del aldicarb sulfóxido. Existe un claro efecto dosis. Se observa que su degradación es mucho más lenta que en el caso del aldicarb. Asimismo, se aprecia que los máximos de concentración se dan en el segundo y tercer muestreo (17 y 24 ddt), a diferencia del

aldicarb que se daban en el primero y segundo. Este hecho apoya claramente el efecto de degradación del producto madre a su primer metabolito (aldicarb sulfóxido). Noventa días después del tratamiento, únicamente existen concentraciones significativas en los drenados de las dosis más altas.

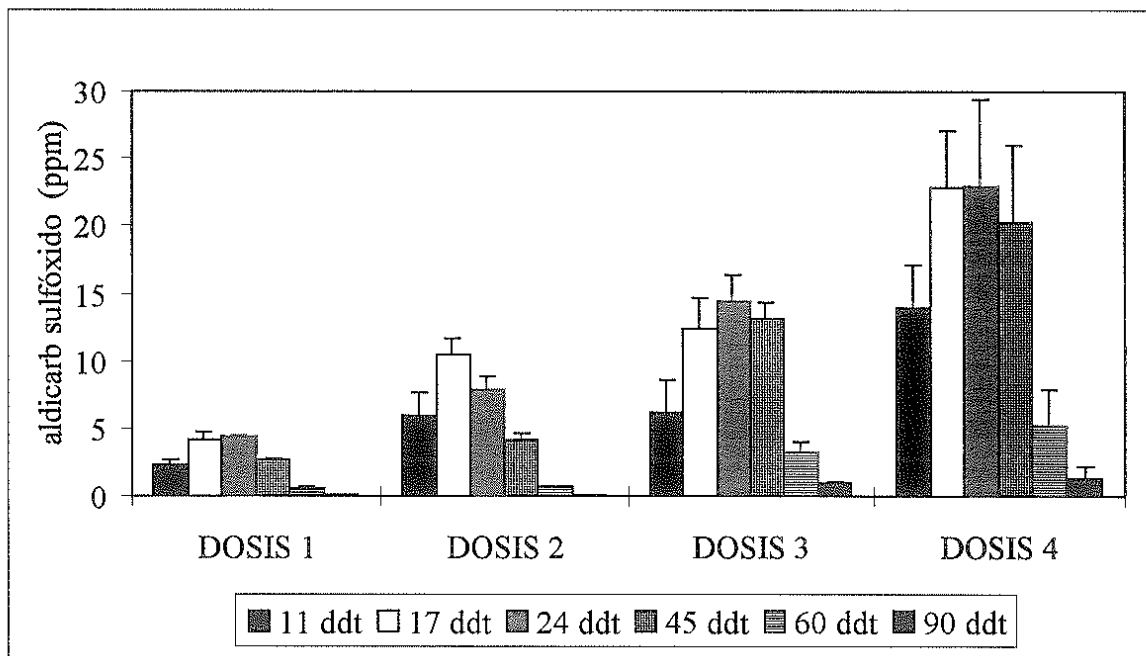


Figura 3. Evolución temporal del aldicarb sulfóxido (ppm + desv. típica).

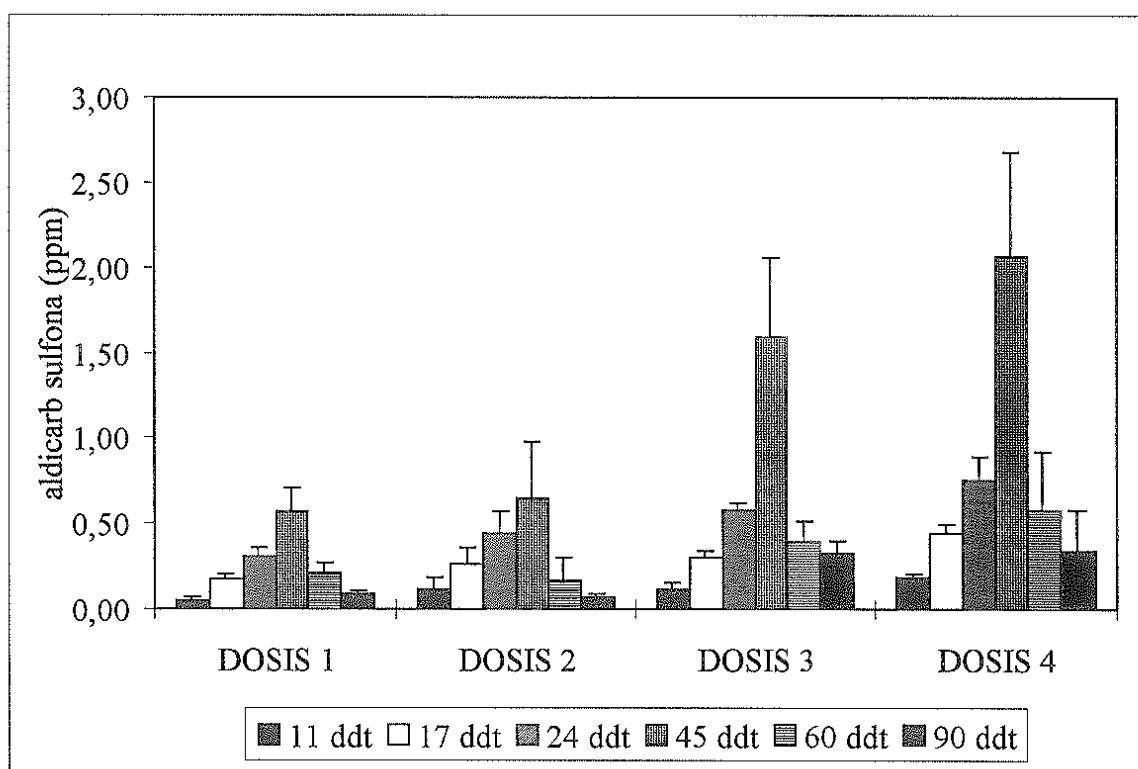


Figura 4. Evolución temporal del aldicarb sulfona (ppm + desv. típica).

Respecto a la variación con el tiempo de las concentraciones de aldicarb sulfona (figura 4), se tiene que mencionar que el rango de valores es mucho más bajo que en los otros productos, ya que éste es el último metabolito de degradación y él mismo se puede ir degradando a medida que se va formando. Además hay que tener en cuenta que los compuestos anteriores también se pueden ir degradando por la vía hidrolítica, la cual evita la formación de sulfona en cantidades equivalentes. Por último conviene destacar que la sulfona aparece en los primeros lixiviados, los obtenidos a los 11 ddt, aunque con valores muy bajos, incluso en la dosis menor. Se aprecia como los máximos en todas las concentraciones se presentan invariablemente en el cuarto muestreo (45 ddt), con posterioridad a los máximos de sulfóxido, lo que pone de manifiesto la vía degradativa: aldicarb⇒aldicarb sulfóxido⇒aldicarb sulfona.

Conclusiones

En primer lugar, se debe comentar que si bien este tipo de experimentos con suelo alterado pueden estar sometidos a ciertas críticas, han servido para estimar, a priori, el proceso degradativo del aldicarb a través de columnas de suelo alterado.

Interesa destacar la velocidad de degradación del producto madre, aldicarb, así como el hecho de que a pesar que las dosis 3 y 4 (35 y 70 kg/ha) son más elevadas que las dosis de tratamientos comerciales, no aparece producto madre a partir de los 24 días de tratamiento.

También se debe mencionar la rápida aparición de aldicarb sulfóxido, en concentraciones relativamente elevadas, pues está ya presente en el primer muestreo.

Respecto al aldicarb sulfona, concluir que se da en concentraciones mucho menores, pero que al ser el último metabolito de la vía degradativa por oxidación del aldicarb, permanece en el medio incluso 90 días después del tratamiento.

Es importante recalcar la presencia de carbamatos, 3 meses después del tratamiento, en concentraciones apreciables: de 0,2 ppm en la dosis menor (8,7 kg/ha) a 1,5 ppm en la dosis más alta (70 kg/ha).

Finalmente, en próximos trabajos, se pretende aportar datos sobre las concentraciones de aldicarb y sus metabolitos a diversos niveles de profundidad en estas columnas. Se piensa también realizar experimentos similares en columnas de suelo no alterado, en las que, naturalmente, influirían más los procesos degradativos microbiológicos tan importantes en la degradación de este compuesto.

Es evidente que tendrán que realizarse estudios en condiciones de campo, que se piensan abordar en varias épocas del año y diversos suelos.

Todos estos trabajos pretenden ser la base de la tesis doctoral del primer autor.

Agradecimientos

Los autores muestran su gratitud al Laboratori Agrari por las facilidades analíticas y la ayuda eficaz de su personal, así como a la empresa Rhône Poulenc por la cesión del producto comercial Temik 10G.

Agradecer a E. Lorenzo su colaboración y asesoramiento en la confección de las columnas de suelo alterado.

Referencias

- GÓMEZ DE BARREDA, D., GAMÓN, M., LORENZO, E., SAEZ, A. (1993). Residual herbicide movement in soil columns. *The Science of the Total Environment*, 132: 155-165.
- HORNSBY, A. G., RAO, P.S.C., WHEELER, W.B., NKEDI-KIZZA, P., JONES, R.L. (1983). Fate of aldicarb in Florida citrus soils: 1. Field and laboratory studies. In *Nielson DM, Curl M (eds), Proceedings of the NWWA/USEPA Conference on Characterization and Monitoring of the Vadose Zone. Natl Water Well Assoc, Worthington, OH*, pp: 936-958.
- JONES, R.L. (1986). Field, laboratory and modelling studies on degradation and transport of aldicarb residues in soil and ground water. In *Garner WY, Honeycutt RC, Nigg HN (eds) Evaluation of pesticides in ground water. ACS symposium series No. 315, Am Chem. Soc. Washington, DC*, pp: 197-218
- JONES, R.L., BACK, R.C. (1984). Monitoring aldicarb residues in Florida soil and water. *Environ. Toxicol. Chem.* 3: 9-20
- KRAFT, G.J. y HELMKE, P.A. (1991). Aldicarb residue degradation rates at three depths of a Wisconsin Central Sand Plain aquifer. *Pestic. Sci.* 33: 47-55
- OU, L.T., EDVARDSSON, K.S.V., RAO, P.S.C. (1985). Aerobic and anaerobic degradation of aldicarb in solis. *J. Agric. Food Chem.* 33: 72-78
- PORTER, K. S. y BEYER, N. (1977). Review of the literature on the potential hazard of aldicarb due to leaching. *Suffolk County Cooperative Extension Assoc., Riverhead, N.Y.*
- SMELT, J.H., LEISTRA, M., HOUX, N.W.H., DEKKER, A. (1978a). Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. I. aldicarb sulfone. *Pestic. Sci.* 9: 279-285
- SMELT, J.H., LEISTRA, M., HOUX, N.W.H., DEKKER, A. (1978b). Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. I. aldicarb sulfoxide. *Pestic. Sci.* 9: 286-292
- SMELT, J.H., LEISTRA, M., HOUX, N.W.H., DEKKER, A.(1978c). Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. I. aldicarb. *Pestic. Sci.* 9: 293-300
- SMITH, C.N. y PARRISH, R.S. (1993). A field study to evaluate leaching of aldicarb, metolachlor, and bromide in a sandy loamy soil. *J. Environ. Qual.* 22: 562-597
- UNION CARBIDE (1983). Temik aldicarb pesticide: a scientific assesment. Union Carbide Agri. Pro. Com., Research Triangle Park, NC

ZHONG, W.Z., LEMLEY, A.T., WAGENET, R.J. (1986). Quantifying pesticide adsorption and degradation during transport through soil to ground water. *In: Garner WY, Honeycutt RC, Nigg HN (eds) Evaluation of pesticides in ground water. ACS symposium series No. 315, Am Chem. Soc. Washington, DC, pp: 61-77.*