

El transporte de los plaguicidas a las aguas subterráneas

L. Candela

Dep. de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica-UPC. C/ Gran Capitán, s/n. 08034 Barcelona, (España)
Plan Nacional de I+D en Recursos Naturales
E-mail: Lucila.candela@upc.es

RESUMEN

Hasta los años 80 del siglo XX, la probabilidad de que las aguas subterráneas fueran contaminadas por plaguicidas se consideraba improbable. Posteriormente, la presencia de plaguicidas, y en especial de ciertos compuestos presumiblemente de baja movilidad, en concentraciones superiores a 0.1 µg/l, ha permitido constatar la falta de conocimientos sobre su comportamiento. La complejidad del transporte a través de la zona no saturada y la utilización de indicadores para la caracterización del lixiviado de plaguicidas, han mostrado el divorcio existente entre estimaciones y realidad. Los efectos en el transporte producidos por la histéresis y la circulación preferencial, la realización de estudios de movilidad basados en resultados de laboratorio no representativos de los procesos reales, y la utilización de datos bibliográficos pueden considerarse las principales causas.

Palabras clave: aguas subterráneas, contaminación, plaguicidas, zona no saturada

Pesticide transport to groundwater

ABSTRACT

During the 80's the probability of groundwater contamination by pesticides was considered almost impossible. However, monitoring for pesticides have revealed that some of them can exceed 0.1 µg/l in groundwater. The finding of pesticides in groundwater and the unexpected mobility of certain pesticides has indicated a lack of understanding about their behaviour and the complexity of transport through the unsaturated zone. Besides, the use of pesticide leaching indexes has introduced more confusion between reality and estimated data. The lack of understanding of transport mechanisms, in particular presence of hysteresis and preferential flow, the use of data from literature or from mobility studies based in laboratory experiments, with limited validity for the real processes, are the main factors.

Key words: groundwater, pesticides, pollution, vadose zone

Introducción

Durante el último decenio el incremento de las superficies agrícolas en el mundo ha sido notable debido a las mejoras tecnológicas, utilización de productos agroquímicos y al papel relevante que desempeñan los regadíos. El desarrollo ha sido especialmente importante en las regiones templadas del mundo donde además se producen las siguientes circunstancias: la agricultura intensiva constituye una aportación económica importante, el agua para abastecimiento normalmente procede de acuíferos profundos, los afloramientos de los acuíferos están afectados por agricultura intensiva y existe déficit de agua durante el verano.

Paralelamente, las prácticas agrícolas han originado toda una serie de impactos sobre las aguas subterráneas de escala y complejidad variable según las regiones. Las principales amenazas de la agricultura y en consecuencia, en las que se deben centrar los mayores esfuerzos, son los descensos de niveles piezométricos (causado por bombeos, drenajes, etc.), la presencia de intrusión marina en acuíferos costeros, la contaminación por agroquímicos, la afección a zonas húmedas y el aumento de la mineralización de las aguas debido al reciclaje por retorno de regadío.

Aunque las prácticas agrícolas como fuente de contaminación no se consideraron un tema prioritario hasta finales de los años 70, actualmente ya están plenamente aceptadas las afecciones a las aguas sub-

terráneas derivadas de retornos de riego; uso de plaguicidas, fertilizantes y abonos orgánicos, cambios de vegetación y regadío con aguas residuales. Las principales causas del desinterés pueden atribuirse a la lenta velocidad de transporte de los contaminantes, falta de concienciación de la importancia de las aguas subterráneas y escaso interés del sector agrícola por el problema.

Lo que ha motivado gran preocupación en un importante número de países y que ha conducido a una mayor legislación al respecto, es el problema derivado de la alteración de la calidad de las aguas subterráneas por fertilizantes y plaguicidas. La contaminación producida por la agricultura constituye probablemente la amenaza más seria, si se considera el volumen de recursos y captaciones afectadas. Su origen es debido mayoritariamente a que las principales zonas de recarga de los acuíferos también constituyen extensas zonas agrícolas; en muchos casos, sometidas a una intensificación de cultivos durante los últimos 20-30 años. Tal vez el efecto más conocido es el lixiviado de nitrato a las aguas subterráneas, resultante de las altas tasas de fertilizantes nitrogenados aplicados por la agricultura.

El problema derivado del uso de plaguicidas surge hacia los años 80, cuando empieza a detectarse la presencia de microcontaminantes orgánicos no esperados en las aguas subterráneas, en concentraciones superiores a las establecidas por las normas de calidad de agua potable ($0.1 \mu\text{g/l}$ para un plaguicida específico y $0.5 \mu\text{g/l}$ para plaguicidas totales).

Aunque los datos existentes sobre contaminación por plaguicidas son puntuales y bastante dispersos, se empieza a constatar que el número de plaguicidas y subproductos de degradación en las aguas subterráneas es cada vez más importante. La escasa información existente de su presencia en acuíferos se debe mayoritariamente a la complejidad del comportamiento de los plaguicidas en las zonas saturada y no saturada del acuífero, el gran número de aplicaciones realizadas por cultivo y el desconocimiento muchas veces del compuesto activo aplicado. Junto a la complejidad química, además existe un limitado conocimiento de los acuíferos afectados; falta de información sobre los compuestos aplicados, al considerarse información confidencial por las empresas productoras y dificultad analítica de su detección.

Plaguicidas en las aguas subterráneas: la gran paradoja

La definición de plaguicida engloba a todas aquellas sustancias destinadas a destruir, atraer, repeler, o controlar cualquier plaga de especies no deseadas de

plantas o animales. El término también incluye reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes o sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de su recolección, durante su almacenamiento y transporte. Así, se denomina plaguicida a los compuestos cuya acción no es exclusivamente el exterminio de plagas, compuestos orgánicos e inorgánicos, organismos y una gran variedad de sustancias cuya aplicación no está sólo restringida a la agricultura. Su uso es conocido desde la antigüedad, como ya lo demuestra la utilización del azufre durante la época romana; sin embargo, es a partir de los años 70 cuando se produce la llegada masiva de los compuestos orgánicos. Su clasificación puede atender a diversos objetivos: según su acción específica se denominan insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, etc; desde el punto de vista de su estructura química se clasifican en organofosforados, carbamatos, organosulfurados, triazinas, piretroides, aminas, entre otros (Ware, 1983).

Una vez aplicados, los plaguicidas pueden ser transformados por una gran variedad de procesos en otros compuestos químicos, denominados metabolitos. Los metabolitos tienen comportamiento ambiental y toxicidad diferente del plaguicida del que se originaron. Se debe mencionar, que un plaguicida considerado de poco impacto sobre las aguas subterráneas por no ser persistente o por ser inmóvil puede dar origen a metabolitos con mayor persistencia, toxicidad y movilidad que el compuesto inicial. Actualmente, se desconocen muchos de los subproductos de degradación de los compuestos activos aplicados.

Hasta los años 80, la contaminación de las aguas subterráneas por plaguicidas no era considerada una amenaza. Los expertos defendían que el elevado peso molecular de la mayoría de los compuestos aplicados facilitaría su adsorción en el suelo y para aquellos con peso molecular bajo, la volatilización sería el mecanismo predominante de su degradación. Por otro lado, dado que en suelos fértiles la persistencia (o semi-vida, $t_{1/2}$) de la mayoría de los compuestos activos es inferior a un año, los residuos adsorbidos en el suelo se eliminarían por biodegradación anaerobia o hidrólisis.

Sin embargo, la presencia de plaguicidas en las aguas subterráneas en concentraciones superiores a $0.1 \mu\text{g/L}$ demuestra la debilidad de esta hipótesis. Los datos procedentes de acuíferos, revelan que muchos de los plaguicidas detectados en las aguas subterráneas (aldrin, metil y etil azinfos, captan y heptaclor, por ejemplo) no debían haberse encontrado, al ser poco persistentes y altamente degradables; en consecuencia no lixiviables.

Actualmente está totalmente aceptado que los plaguicidas que logran sobrevivir a los procesos de degradación química e hidroquímica pueden desplazarse a lo largo de la zona no saturada de los acuíferos (o vadosa) para alcanzar las aguas subterráneas. Desde el punto de vista de afección a las aguas subterráneas se considera a la zona no saturada (ZNS) y en especial al suelo, como el principal receptor del material contaminante; la cantidad de lixiviado que puede llegar al acuífero depende del tiempo de tránsito a través de la ZNS y de la capacidad asimilativa del suelo. El desconocimiento existente sobre el comportamiento de los plaguicidas, especialmente en la ZNS, es una de las principales causas de la discrepancia existente entre observaciones en campo y el cálculo del riesgo de contaminación por un determinado compuesto mediante índices o parámetros.

El transporte de plaguicidas a través de la zona no saturada

La presencia de un plaguicida en las aguas subterráneas está condicionada fundamentalmente por factores climáticos (específicos del ámbito geográfico), características de los plaguicidas (solubilidad, volatilidad), tipo de aplicación (foliar, fertirrigación, etc.), naturaleza del suelo y procesos que en ellos se desarrollen. Sin embargo, desde el punto de vista de los procesos que tienen lugar después de su aplicación, dos son los aspectos a considerar: los mecanismos que condicionan el flujo y transporte a través de la ZNS y los procesos de adsorción y degradación del compuesto.

Flujo en la ZNS

Como es ya sabido, la ZNS es un medio en el que coexisten tres fases: agua, fase mineral y aire. El flujo del agua en el terreno está regido por fuerzas adhesión-atracción que actúan en sentido contrario a las fuerzas de la gravedad y con menor presión, por lo que el agua está bajo succión (Tindall y Kunkel, 1999). De acuerdo con los fundamentos teóricos que condicionan el flujo, cuando el suelo presenta condiciones óptimas de saturación, el agua existente constituye un frente continuo que puede moverse por gravedad. El transporte del plaguicida se puede producir de formas muy diversas, incluida la migración con agua en forma disuelta o suspendida, adsorbido en partículas del suelo o volatilizado en estado vapor. En las aguas subterráneas, el transporte por advección (suspendido o disuelto), por capilaridad o gravedad y por dispersión son los principales mecanismos.

En el medio no saturado las condiciones de aplicación de la ley de Darcy presentan una mayor complejidad que en régimen saturado. La aplicación de la teoría del flujo no saturado, requiere el conocimiento de la relación entre la conductividad hidráulica del suelo $[k(q)]$ y las características de las relaciones agua-suelo (θ). En la ZNS, la conductividad hidráulica $[k(q)]$ depende del grado de saturación del suelo (θ), dado que los poros vacíos (con aire) no participan del proceso de flujo. Al iniciarse el drenaje en el suelo se produce un vaciado de los macroporos y a continuación los microporos. Durante el proceso de flujo se produce una reducción del medio poroso y en consecuencia, de la conductividad hidráulica. Este proceso es muy importante para el movimiento de solutos en la ZNS.

Uno de los aspectos a destacar es el de la importancia de la circulación preferencial de la ZNS. El flujo preferencial, aunque cabría hablar más de transporte preferente, permite al agua y a los contaminantes atravesar mayores distancias que las que se alcanzarían en suelos homogéneos. Aunque los macroporos representen una fracción muy pequeña de la porosidad total, si su orden de magnitud es varias veces superior a los microporos, en un suelo húmedo el flujo puede producirse predominantemente a través de los macroporos. Sin embargo, en un medio poroso no saturado, la permeabilidad es mucho menor al actuar los macroporos como barreras del flujo. El flujo a través de macroporos, también puede presentarse en suelos secos cuando se produce una lluvia intensa.

La presencia de macroporos tiende a acelerar el movimiento de contaminantes por advección, pero según se mueve en el perfil del suelo también está sometido a procesos de difusión y dispersión. Un soluto aplicado sobre la superficie del suelo, se transporta rápidamente en profundidad por esta combinación de mecanismos tal como aparece en la figura 1.

En la ZNS la relación entre succión del suelo y contenido de humedad del terreno no es única, sino que muestra efectos de histéresis. En la práctica, la obtención de la curva de succión sólo se suele realizar durante el secado de la muestra; no suele ser habitual el obtener también la curva de humedecimiento debido al tiempo necesario para la obtención de las dos ramas y el coste asociado. En consecuencia, es obvio que la simulación de los procesos de infiltración calculados con sólo una de las ramas de la curva no son representativos de la realidad, aunque también debe mencionarse que la inclusión del proceso no es trivial. En general el efecto de la histéresis es el de retardar el movimiento del agua, afectando al tiempo de residencia del agua y solutos en la zona no saturada

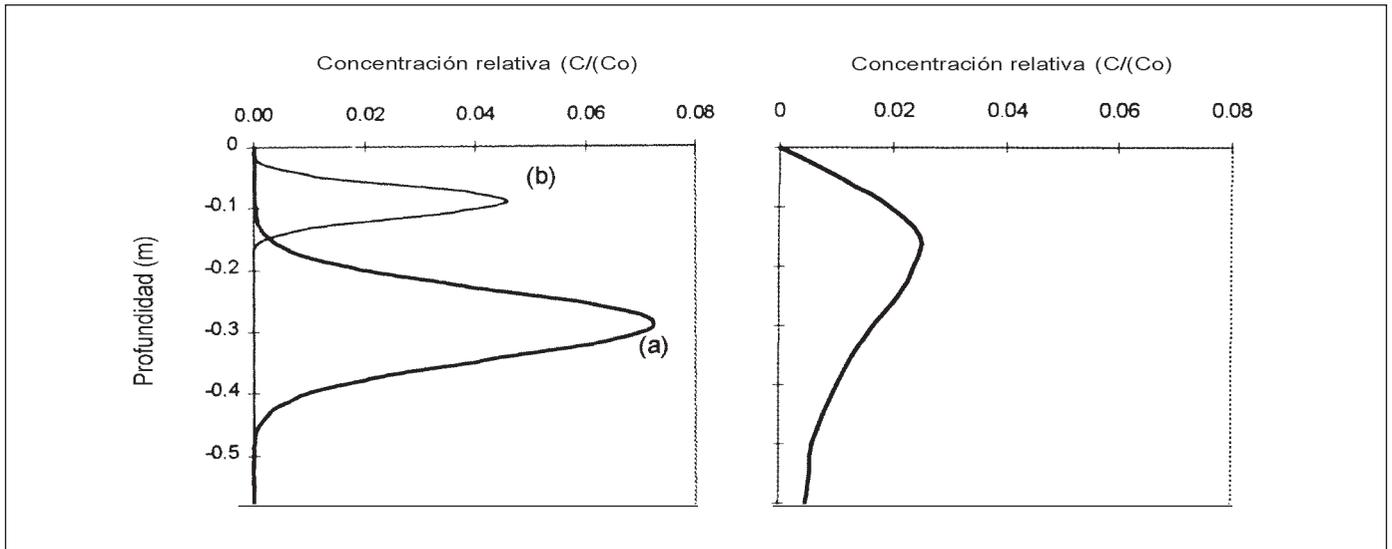


Fig. 1. Perfiles de concentración de soluto en la ZNS correspondiente a un tiempo t posterior a la aplicación sobre el terreno a) compuesto no reactivo -transporte dispersivo-; b) compuesto reactivo -transporte dispersivo-. La figura de la derecha presenta el perfil de concentración de un soluto en profundidad en presencia de macroporos (modificado de Leeds-Harrison, 1995)

Fig. 1. Soil profiles of solute concentration after their application a) non-reactive compound-dispersive transport b)reactive compound-dispersive transport. On the wright hand side transport in the presence of macropores has been represented (modified from Leeds-Harrison, 1995)

(Hopmans *et al.*, 1991). Cabe esperar efectos de histéresis, que afectan directamente a la infiltración, en zonas con regadío donde se originan encharcamientos y se alternan los ciclos humedecimiento/secado de forma continua.

Efectos importantes de histéresis y flujo preferencial suelen producirse durante procesos de infiltración en suelos secos, produciendo efectos contrapuestos. En la Fig. 2 se han simulado los perfiles de contenido en agua en el suelo esperados al aplicar a un suelo seco 300 mm de agua (Van Dam *et al.*, 1996). Al incluirse el efecto de la histéresis, el frente producido presenta mayor pendiente y se mueve con menor velocidad que el frente de referencia (para producir un mismo flujo de agua se necesita un mayor gradiente dh/dz). El movimiento del frente de infiltración debido a flujo preferencial avanza más rápidamente aunque el contenido de humedad es inferior, en comparación con el frente de referencia.

Adsorción/desorción

Por lo que respecta a la capacidad asimilativa del suelo, los procesos fundamentales que intervienen son la volatilización, degradación (química o bioquímica), sorción, y evidentemente la solubilidad del compuesto. La volatilización supone uno de los mecanismos de pérdida de masa hacia la atmósfera y

es muy importante para los compuestos con alta presión de vapor.

La degradación química es originada por reacciones de oxidación-reducción, hidrólisis, o por eliminación de grupos funcionales cuya fase final son solutos en la fase acuosa, o en forma adsorbida sobre la superficie sólida; está condicionada por el pH, temperatura y fuerza iónica. La biodegradación constituye una transformación del compuesto original inducida biológicamente, pero con procesos similares a los químicos.

La cuantificación de los procesos de degradación habitualmente se realiza mediante modelos, siendo el más común el modelo cinético de primer orden

$$r = dC/dt = -K_t C$$

siendo r = degradación (mg/g día), C (concentración del plaguicida (mg/g), t (días) y K_t el coeficiente de degradación (1/día). También suele ser habitual la utilización de la semi-vida ($t_{1/2} = 0.693/ K_t$ días), como parámetro para cuantificar la degradación. En general, para un determinado plaguicida este valor puede obtenerse a partir de referencias publicadas. El valor de la semi-vida constituye un índice de la persistencia del plaguicida.

De todos los procesos que controlan el transporte de los plaguicidas, se supone que los mecanismos de adsorción-desorción tienen un papel fundamental en

el control y magnitud de los procesos que tienen lugar en el suelo, como son el lixiviado, volatilización, biodegradación e incluso extracción por las plantas. El fundamento teórico es que los procesos de sorción en el medio sólido controlan las concentraciones de los plaguicidas en las fases acuosa y gaseosa y el resto de los procesos tienen lugar en, o a través de esas dos fases fluidas.

La mayor o menor capacidad de ser adsorbido por la fracción sólida del suelo (esencialmente minerales arcillosos y materia orgánica), determina la movilidad del plaguicida en la solución intersticial y es expresado mediante el coeficiente de reparto (k_d). Para describir los procesos de adsorción se utilizan las isotermas de adsorción, indicativas del reparto o distribución del plaguicida entre la fase líquida y la fase mineral del suelo a distintas concentraciones. Aunque existen diversos tipos de isotermas, generalmente por simplicidad se utiliza la isoterma lineal, donde se supone que la concentración de la fase adsorbida (S , mg/kg) presenta correlación lineal con la concentración en la fase acuosa (C , mg/L). Sin embargo, uno de los problemas asociados a este tipo de isotermas es que en muchas ocasiones, este fraccionamiento no es lineal, la adsorción es variable a lo largo del tiempo y a veces no es reversible. Esta simplificación puede conducir a estimaciones muy erróneas sobre el comportamiento de un determinado plaguicida (Brusseau y Rao, 1989).

Dado que la mayoría de los plaguicidas son compuestos orgánicos, la retención o adsorción de un compuesto en el suelo suele definirse también mediante el coeficiente de adsorción relativo al carbono orgánico.

$$k_{oc} = K_d/f_{oc}$$

siendo k_{oc} el coeficiente de reparto del plaguicida respecto al contenido en carbono orgánico, y f_{oc} el contenido en carbono orgánico del suelo. La ventaja de utilizar el k_{oc} reside en la posibilidad de obtener el valor de un determinado compuesto a partir de bases de datos. Sin embargo, esta aproximación no es muy apropiada para compuestos inorgánicos o plaguicidas polares, cuando el proceso de adsorción está condicionado por la presencia de minerales arcillosos, o cuando el contenido en materia orgánica es muy bajo.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, se puede decir que un plaguicida que resista los procesos de degradación y además no se evapora, será muy persistente, tendrá un período de semi-vida muy largo y un alto potencial para contaminar las aguas subterráneas. Esto es especialmente importante si el plaguicida es muy soluble en agua y no permanece adsorbido en el suelo. En general, plaguicidas con semi-vida superior a 2-3 semanas deben ser cuidadosamente evaluados en relación con la posible contaminación de acuíferos.

La figura 3 muestra una representación esquemática de la profundidad de movimiento de un plaguicida fuertemente adsorbido (glifosato), moderadamente adsorbido (atrazina) y débilmente adsorbido (aldicarb). Se supone que el contenido de agua en el suelo es el óptimo para que se produzca el movimiento de los compuestos químicos.

Valoración de la tendencia al lixiviado de un plaguicida

Si se exceptúa la utilización de complejos modelos matemáticos de simulación, basados en transporte advectivo-dispersivo y cinética de degradación, la tendencia al lixiviado es habitualmente estimada mediante índices o indicadores. Los índices son aproximaciones más o menos empíricas del comportamiento de un compuesto, no aplicables a muchas situaciones reales, cuya finalidad es establecer dos categorías de plaguicidas: lixiviables y no lixiviables. Se podría resumir diciendo que los índices son tan sólo herramientas para clasificar los plaguicidas en función de su relativa capacidad de contaminación.

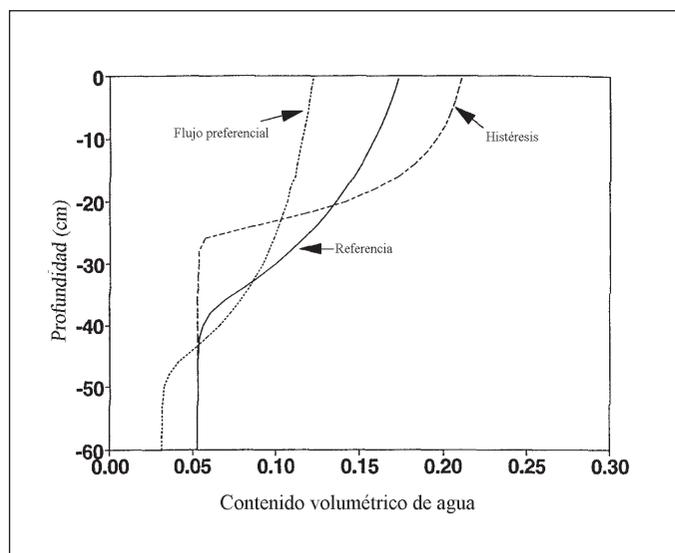


Fig. 2. Simulación de los perfiles de humedad del suelo para un suelo seco al que se le aplicaron 30 mm de agua (ver texto). Modificado de van Dam *et al.* (1996)

Fig. 2. Simulated water content profiles of a soil in which the initial dry soil received 30 mm water (see text). Modified from van Dam *et al.* (1996)

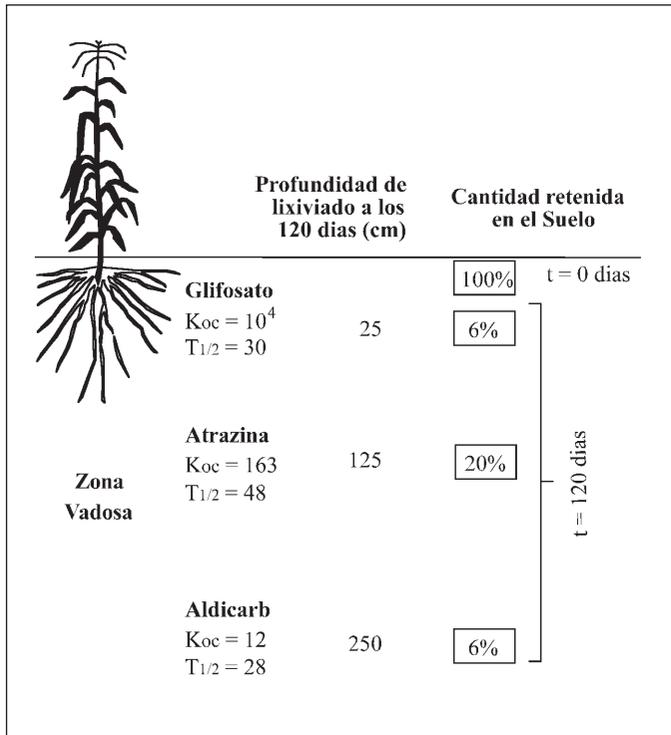


Fig. 3. Movimiento relativo y persistencia de plaguicidas en el suelo después de 120 días de su aplicación. Resultados para un plaguicida fuertemente absorbido (glifosato), moderado (atrazina) y muy móvil (aldicarb), según valores de k_{oc} y $t_{1/2}$ obtenidos a partir de datos bibliográficos (modificado de Pepper *et al.*, 1996)

Fig. 3. Relative movement and persistence of pesticides in soil after 120 days of application. The degree of adsorption increases in the order aldicarb, atrazine, glyphosate according to k_{oc} and $t_{1/2}$ published data (modified from Pepper *et al.*, 1996)

Con el objeto de valorar rápidamente la peligrosidad de un determinado plaguicida, a partir de los años 80 se empiezan a desarrollar índices o indicadores de fácil aplicación y resultados inmediatos. Estos índices suelen ser habitualmente utilizados como criterio previo (en algunos casos único) para la selección de compuestos respetuosos con el medio ambiente. De entre todos los parámetros mencionados, las características de la ZNS y las propiedades físico-químicas del plaguicida constituyen la base primordial de los índices establecidos con el objeto de evaluar el análisis del riesgo de contaminación (Jury *et al.*, 1987). La tendencia al lixiviado o capacidad de contaminación de las aguas subterráneas por un plaguicida se suele estimar mediante modelos simples basados en parámetros físico-generalmente en dos conceptos: aproximaciones empíricas, como por ejemplo el Groundwater Ubiquity Score-GUS (Gustafsson, 1989) o en simples modelos matemáticos, como el Factor de Retardo-RF (Rao *et al.*, 1985).

El índice GUS utiliza una función empírica obteni-

da a partir de concentraciones de plaguicidas detectados en las aguas subterráneas. El índice GUS clasifica a los plaguicidas en lixiviables $GUS > 2.8$; no lixiviables $GUS < 1.8$ y de transición los comprendidos entre ambos valores. Es tal vez el más utilizado y se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$GUS = [\log t_{1/2}] [4 - \log k_{oc}]$$

Valores del índice GUS para alguno de los compuestos más utilizados habitualmente en la agricultura se pueden observar en la tabla 1. De acuerdo con esta tabla y la figura 3, atrazina y aldicarb se clasifican como lixiviables y glifosato como de transición.

El Factor de Retardo, RF, está basado en el retardo producido entre el transporte de un trazador no adsorbido por la matriz mineral del suelo y un determinado plaguicida, para una determinada profundidad. El concepto utilizado es indicativo del tiempo que tardaría a llegar a contaminar el acuífero.

$$RF = 1 + [(\rho_b f_{oc} k_{oc}) / \theta_{fc}]$$

siendo ρ_b la densidad natural del terreno y θ su contenido de humedad.

En general, para el cálculo de ambos índices los valores del k_{oc} y $t_{1/2}$ utilizados suelen proceder de referencias bibliográficas, obtenidos mayoritariamente a partir de ensayos de laboratorio realizados en condiciones óptimas o en condiciones de temperatura y humedad específica y para una actividad microbiana óptima. En consecuencia, los parámetros K_{oc} y $t_{1/2}$ constituyen una simplificación del tiempo de residencia y de la degradación de plaguicidas en acuíferos.

Por otro lado, la elección del valor apropiado y representativo de unas condiciones reales determina-

PLAGUICIDA	$t_{1/2}$ días	k_{oc} cm ³ /g	GUS
Aldicarb*	2.4	7.99	1.18
Atracina*	50	124.1	3.24
Captan	1	127.5	0
Clorpirifos	94	498.1	2.57
2,4D (pH<5)	8	391	1.27
Glifosato*	38	166.6	2.81
Metolaclor	101	175.1	3.52
Simacina	59	115.6	3.43
Terbutilacina	114	306	3.11
Ziram	40	10.4	4.78

Tabla 1. Índice GUS para plaguicidas seleccionados (Fielding *et al.*, 1992)

Table 1. GUS index calculation for selected pesticides (Fielding *et al.*, 1992)

das puede entrañar una cierta dificultad, como se puede observar en la tabla 2. La variación de $t_{1/2}$ para algunos compuestos, como por ejemplo los carbamatos, puede ser de varios órdenes de magnitud.

Se debe añadir que el parámetro K_{oc} hace referencia exclusivamente a la presencia de materia orgánica en el suelo. Es un hecho conocido que los plaguicidas lixiviados en la zona no saturada a partir de suelos permeables, entran en un medio con mucha menor proporción de arcilla y materia orgánica y además donde existe una mayor reducción de bacterias. En consecuencia, la movilidad y persistencia de los plaguicidas debería ser muchas veces superior en la zona vadosa que en cualquier suelo agrícola.

Estudios de movilidad de plaguicidas: laboratorio versus realidad

Como se ha visto anteriormente, el movimiento de un plaguicida a través de la zona vadosa es complejo. Dicha complejidad es la que ha conducido al divorcio existente entre valores de lixiviado estimados a partir de ensayos o modelos de simulación y los observados en condiciones reales.

Los estudios de movilidad de un plaguicida suelen ser abordados bajo dos aspectos: parcelas experimentales de campo y estudios de laboratorio. Los estudios de laboratorio (*batch*, cinéticos) sobre adsor-

ción, degradación y transporte han dilucidado muchos de los principios básicos involucrados en la determinación del comportamiento de los plaguicidas en condiciones reales. Los ensayos *batch*, o en lotes, tienen como objetivo la evaluación de la capacidad de adsorción de un suelo mediante la obtención del K_d , pero al realizarse en un sistema cerrado, su validez para definir los procesos de transporte es bastante limitado. En algunos casos se produce un incremento de la adsorción del plaguicida para un incremento de la concentración solución. En otros casos las reacciones de adsorción no alcanzan la condición de equilibrio al requerirse un tiempo bastante superior al habitual utilizado en los ensayos de *batch* (24 horas), o en la realización del ensayo no se tienen en cuenta los efectos del pH y de la temperatura (Melo, 1996).

Mayor aceptación ha tenido los ensayos denominados cinéticos. Este tipo de ensayos se basa en la utilización en laboratorio de columnas de material poroso uniformemente empaquetado, con el fin de aproximarse a los procesos reales que tienen lugar en campo. Como el suelo no es ni homogéneo ni está uniformemente empaquetado, los resultados obtenidos constituyen una mera aproximación de la cinética de adsorción que tiene lugar en un suelo en condiciones reales. Muchas veces la adsorción de un compuesto es función de la velocidad del flujo aplicado y del tiempo de residencia con las partículas del

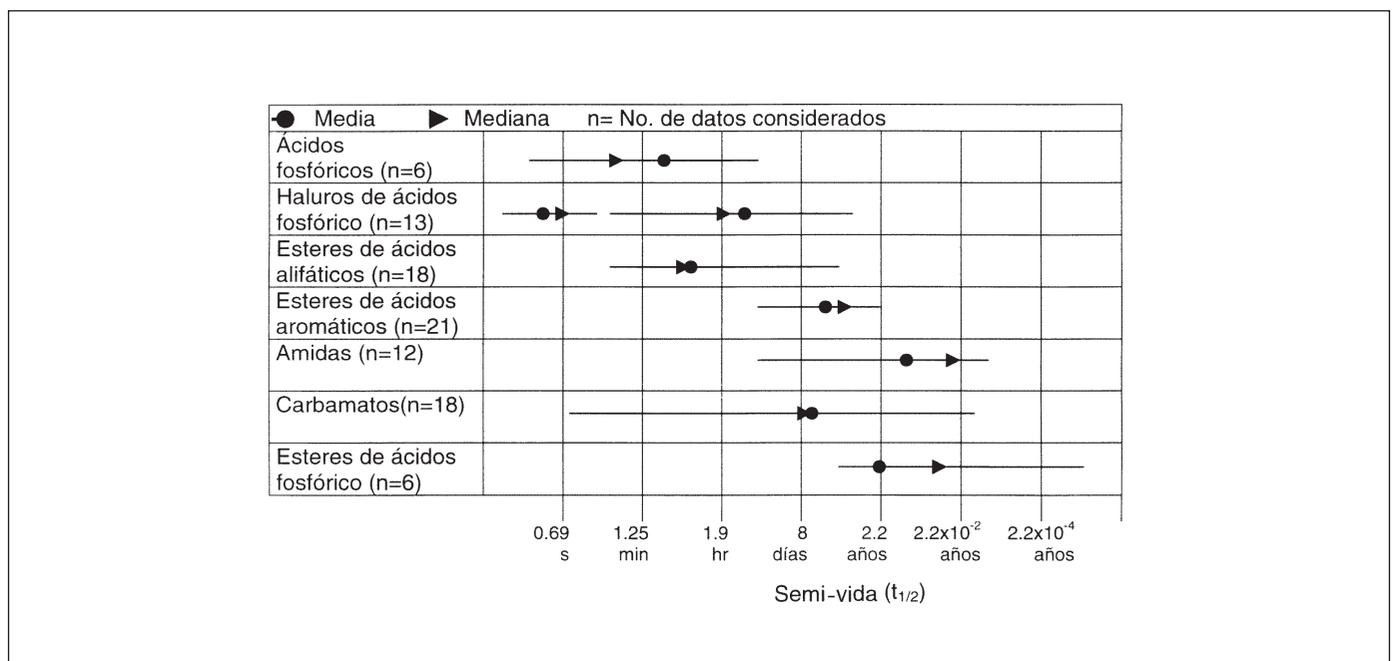


Tabla 2. Valores de $t_{1/2}$ referenciados en bibliografía para algunos plaguicidas conocidos (Candela *et al.*, 1994)
 Table 2. Half-life values, $t_{1/2}$, from literature for some selected pesticides (Candela *et al.*, 1994)

suelo. Sin embargo, se debe decir a su favor que estos métodos muchas veces constituyen la mejor o única herramienta que nos permite obtener estimaciones de parámetros hidrogeológicos (como por ejemplo la dispersividad).

En general los ensayos de laboratorio además de no representar la realidad, como por otra parte cabía esperar, han fallado en la descripción de la variabilidad espacial o el transporte preferencial del agua y contaminantes. La presencia de flujo preferencial en situaciones reales, e inexistencia de equilibrio, es una de las razones más importante del porqué los estudios de laboratorio son de un uso limitado para describir los procesos de transporte a escala real.

Estudios de circulación preferencial han sido realizados en laboratorio mediante el uso de columnas de suelo inalteradas. La finalidad ha sido variada: analizar el efecto de la recarga, estado de humedad del suelo, flujo no estacionario y transporte químico (Jorgensen *et al.*, 1998; Rodríguez *et al.*, 1998). Sin embargo, no debe olvidarse que las columnas constituyen una simplificación de los procesos producidos en condiciones reales. Los estudios de columnas pueden ser útiles para caracterizar la fracción de un compuesto químico que se desplaza preferentemente a través de la matriz del suelo pero nunca describirá la interacción entre flujo matricial y flujo preferencial.

Los estudios de movilidad de plaguicidas en parcelas experimentales de campo constituyen una mejor aproximación problema, al realizarse según las prácticas agrícolas habituales y en un medio real. Se debe apuntar, que los resultados obtenidos a partir de estudios experimentales de campo permiten confirmar la importancia de la variabilidad espacial del terreno. En suelos estructurados y suelos conteniendo raíces, fisuras, variaciones granulométricas y otros tipos de poros, estas irregularidades actúan como caminos preferenciales; en otras ocasiones, la existencia de zonas de mayor permeabilidad actúan produciendo el mismo efecto.

Algunas consideraciones finales

El actual conocimiento de los mecanismos básicos del transporte de plaguicidas y su transformación en la ZNS no es suficiente para predecir de forma cuantitativa su presencia en las aguas subterráneas dada la complejidad de procesos que tienen lugar. Para poder valorar correctamente el potencial contaminador de un plaguicida es necesario conocer su movilidad a partir de las propiedades de adsorción, persistencia, etc., en condiciones reales. La utilización de índices puede conducir a valoraciones erróneas de un

determinado compuesto, en especial cuando su aplicación se realiza en suelos arenosos con escasa presencia de materia orgánica. La presencia de glifosato y su metabolito AMPA, supuestamente no lixiviables, se ha podido detectar a profundidades superiores a los 2 m (Heinz, 1995). En otras ocasiones, las propias prácticas agrícolas pueden invalidar su aplicación. Se sabe que la aplicación de nitrato amoniacal al suelo puede producir cambios de pH e inestabilidad del plaguicida, hecho difícilmente valorable con la utilización de índices.

La mayoría de las críticas realizadas a los estudios experimentales se basan en la escala de trabajo utilizada para analizar el transporte, variabilidad espacial de los parámetros hidrológicos del medio real y las condiciones en las que se lleva a cabo la experimentación. Sin embargo, no existe ninguna duda sobre la necesidad de realizar estos ensayos, dado que permiten caracterizar y obtener parámetros de transporte en condiciones controladas, difícilmente obtenibles en condiciones reales.

Los problemas de calidad de las aguas subterráneas relacionados con la presencia de plaguicidas deben ser enfocados desde un punto de vista holístico de la investigación y las prácticas agrícolas. A pesar de las limitaciones planteadas, los estudios experimentales de laboratorio y de campo en condiciones reales y la aplicación de prácticas agrícolas que incluyan una mejor gestión de los productos químicos, son la mejor respuesta a la problemática generada por los plaguicidas en las aguas subterráneas

Referencias

- Brusseau, M.L. y Rao, P.S.C. 1989. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Critical Reviews in Environ. Control*. 19: 33-99
- Candela, L., Rao, P.S.C., Margiotta, M. y Rebouças, A. 1994. *Soil an groundwater pollution from agricultural activities*. Series of learning material. UNESCO. 300 pp.
- Candela, L. 1999. La contaminación de las aguas subterráneas por las actividades agrarias en España: visión sobre la investigación. En: *La contaminación de las aguas subterráneas en España, un problema pendiente*. Samper, Sahuquillo, Capilla y Gómez-Hernández (Eds). AIH. 53-63.
- Fielding, M. (Ed). 1992. *Pesticides in ground and drinking water*. Water Pollution Research Report 27. Commission of the European Communities. 135 pp.
- Gustafsson, D.I. 1989. Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Sci. Technol.* 8: 339-357.
- Heinz, I. 1995. *Economic Analysis Concerning the Drinking Water Directive (80/778/EEC). The Parameter for Pesticide and Related Products*. EU-project B4-3040/941000223/MAR/B1. Final Report. Brussels, 1995.

- Honeycutt, R. y Schabacker, D. 1994. *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*. Lewis Publishers. 189 pp.
- Hopmans, J.W., Roy, K.C. y Wallender, W.W. 1991. Irrigation water management and soil-water hysteresis-a computer modeling study with stochastic soil hydraulic properties. *Transactions of the ASAE*, 34: 449-459.
- Jorgensen, P., McKay, L. y Spliid, N. 1998. Evaluation of chloride and pesticide transport in a fractured clayey till using large undisturbed columns and numerical modeling. *Water Resour. Res.* 34(4):539-553.
- Jury, W.A., Focht, D. y Farmer, W. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *Journ. Env. Qual.* 16(4): 422-428.
- Leeds-Harrison, P.B. 1995. The movement of water and solutes to surface and groundwaters. En: *Pesticide movement to water*. Walker, Allen, Bailey, Blair, Brown, Günther, Leake y Nicholls (Eds). BCPC, Monograph 62, 3-12.
- Melo, T. 1996. *Laboratory studies of glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme Region (Barcelona, Spain)*. Memoria de Master. UPC. 181 pp.
- Pepper, I.L., Gerba, C.P. y Brusseau, M.L. 1999. *Pollution Science*. Academic Press. 397 pp.
- Rao, P.S.C., Hornsby, A. y Jessup, R. 1985. Indices for ranking the potential for pesticides contamination of groundwater. *Soil Crop. Sci. Soc. Florida. Proc.* 44: 1-8.
- Rodríguez-Pacheco, R., Candela, L., Lloret, T y Ledesma, A. 1998. Importancia del transporte preferencial en la zona no saturada (ZNS) y la formación de fisuras en residuos mineros. En: *Progresos en la investigación en zona no saturada*. González, A., Orihuela, L., Romero, E. y Garrido, R. (Eds). Universidad de Huelva. 251-264
- Tindall, J.A. y Kunkel, J.R. 1999. *Unsaturated Zone Hydrology for Scientist and Engineers*. Prentice Hall. 624 pp.
- Van Dam, J.C., Wösten, J.H. y Nemes, A. 1996. Unsaturated soil water movement in hysteretic and water repellent field soils. *Journ of Hydrol.* 184, 153-173.
- Ware, G.W. 1983. *Pesticides, theory and application*. W.H. Freeman and Co. S. Francisco.

Recibido: Mayo 2002
Aceptado: Enero 2003