

## CONTAMINACION POR PLAGUICIDAS EN ACUIFEROS Y SUELOS EN LAS ISLAS CANARIAS. COMPARACION DE METODOS DE MUESTREO

R. MUÑOZ CARPENA<sup>1</sup>, M.C. CABRERA<sup>2</sup>, A.R. SOCORRO<sup>1</sup>  
G. GONZÁLEZ<sup>1</sup>, R. PONCELA<sup>1</sup>,  
J..M. HERNÁNDEZ MORENO<sup>3</sup>, J. BELTRÁN<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Suelos y Riegos, Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (Tenerife). <sup>2</sup> Dpto. de Física-Geología, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. <sup>3</sup> Dpto. Edafología, Universidad de La Laguna (Tenerife). <sup>4</sup> Dpto. Ciencias Experimentales, Universidad Jaume I (Castellón).

**Palabras clave:** plaguicidas, pesticidas, fitosanitarios, contaminación de acuíferos, zona-no-saturada, técnicas de muestreo, Islas Canarias.

### RESUMEN

Se estudia, desde el punto de vista analítico y de muestreo, la presencia de dos plaguicidas y sus productos de transformación (TP) en la zona no saturada y el acuífero de dos zonas agrícolas de Canarias: Valle Guerra (Tenerife) y La Aldea (Gran Canaria). Los productos seleccionados son glifosato y TP (AMPA) en Tenerife, y metribuzina y TP (MDADK, MDA y MDK) en Gran Canaria. El estudio de campo se realizó en dos parcelas experimentales: una plantación de platanera sobre suelo arcilloso en Tenerife, y un invernadero de tomates sobre suelo arenoso en Gran Canaria. Los ensayos de adsorción al suelo realizados mostraron que el glifosato y su TP son productos que se adsorben fuertemente al suelo ( $K_d=307$ ) al contrario que la metribuzina ( $K_d=1$ ). Se compararon tres métodos de muestreo del suelo: a) muestreo del suelo con barrena y extracción química de la muestra en laboratorio (M1); b) muestreo del suelo con barrena y obtención de la disolución del suelo por ultracentrifugación (M2); c) obtención de la disolución del suelo "in situ" mediante cápsulas de succión (M3). Los resultados indican que M1 da concentraciones más altas que M2 y éste a su vez superiores a M3, aunque en general se obtienen buenas correlaciones de tipo lineal entre los resultados ( $R^2=0.45-0.98$ ). El seguimiento de los datos de campo en el tiempo confirmó la contaminación de los suelos de las zonas experimentales, hasta la profundidad útil de 0.6 m, y para la metribuzina de su transporte al acuífero donde se encontraron niveles superiores a 13.5 mg/l en Noviembre de 1995 en pozos de La Aldea. En Valle Guerra el herbicida sufre un proceso de dilución con el flujo subterráneo en proporción de 25:75% antes de llegar al acuífero, por lo que su concentración cae por debajo del límite de detección. Los datos disponibles no permiten correlacionar las aplicaciones de

plaguicidas en las parcelas experimentales con los contenidos en plaguicidas de las aguas subterráneas en las áreas de estudio, debido a que éstas representan una mezcla entre el agua propia del acuífero con retornos de riego de todo el área, no sólo de la parcela.

## INTRODUCCIÓN

La disolución del suelo de la zona no saturada (ZNS) puede contener sustancias contaminantes derivadas de la actividad agrícola. El drenaje natural hacia el acuífero rige el movimiento de estas sustancias y supone un riesgo de contaminación. El muestreo de la ZNS es vital para entender el origen, la cantidad y el riesgo de la contaminación del acuífero. Sin embargo, el muestreo no es sencillo. Las cuestiones básicas son la reproducibilidad y la representatividad de la muestra. La variabilidad natural que se encuentra en los suelos, junto con las diferentes fracciones de agua del suelo (móvil e inmóvil) añaden complejidad al problema. Es necesario definir qué fracción de la disolución del suelo se pretende muestrear antes de elegir un método de muestreo. Otros factores que intervienen en la decisión son el manejo de la muestra en el laboratorio, y la dificultad y el coste de obtención de la muestra en campo.

En Canarias se han identificado varias zonas con contenidos altos en nitratos en las aguas subterráneas (300-400 mg/l), fruto de una actividad agrícola intensiva (Custodio, 1981; Custodio et al. 1989; Cabrera, 1995; Muñoz Carpena et al., 1997a, 1997b). En estas áreas, el uso de plaguicidas es muy elevado, estando Canarias en primer lugar en el ranking nacional en cuanto a dinero gastado en plaguicidas por superficie (41802 ptas/Ha) a mucha distancia de Andalucía en segundo puesto. En cuanto al análisis de plaguicidas en aguas subterráneas, solamente existe un estudio llevado a cabo en la zona de La Orotava, Tenerife (Plan Hidrológico de Tenerife, 1991), en el que se analizó las aguas subterráneas de 5 pozos de la zona. Los resultados fueron negativos en organoclorados y organofosforados en el agua del acuífero, pero el estudio no incluyó ningún estudio hidrodinámico detallado.

Los objetivos del estudio aquí presentado se enmarcaron dentro del Proyecto Europeo EV5V-CT-93-0322 (Muñoz Carpena et al, 1996). El objetivo principal del proyecto fué la evaluación mediante experimentos de campo y laboratorio de: i) distintos métodos de muestreo de la zona no saturada y el acuífero; ii) las técnicas analíticas desarrolladas en el contexto del citado proyecto; y iii) evolución del contenido de plaguicidas en el suelo y agua subterránea.

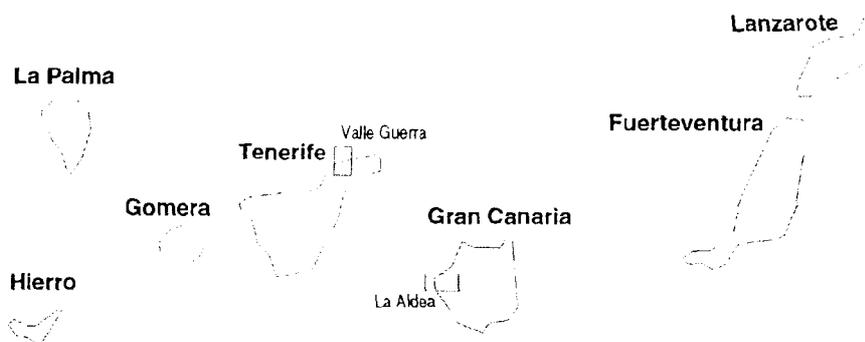
A estos objetivos generales podríamos añadir tareas específicas como: i) localización de las zonas experimentales atendiendo a su nivel de contaminación; ii) selección de fitosanitarios y productos de degradación (TP) entre aquellos que se usaran en la zona y presentaran indicios de movilidad que pudieran resultar contaminantes para el acuífero; iii) descripción hidrogeológica, edafológica y agronómica de las áreas con el fin de caracterizar las propiedades de la zona no saturada y acuífero que controlan el movimiento y transformación de los fitosanitarios.

## METODOLOGÍA Y ESTUDIOS PREVIOS

### Experimentos de campo sobre contaminación por plaguicida

#### *Selección de las áreas de estudio: situación geográfica y climatología*

Las zonas seleccionadas para llevar a cabo el estudio se encuentran situadas en Valle Guerra, al Norte de Tenerife por un lado, y en el Valle de La Aldea, al Oeste de Gran Canaria en el otro (Figura 1).



**Figura 1.** *Situación de las zonas de estudio*

La primera de las áreas de estudio fue Valle Guerra, situada en la zona Norte de Tenerife, la mayor de las islas (2034 km<sup>2</sup>). El valle tiene una precipitación media de 460 mm/año registrada en la estación meteorológica de ISAMAR (295 m.s.n.m.). La temperatura media anual es de 22.4°C y su evapotranspiración potencial media de 917 mm/año. Los cultivos principales de la zona son la platanera, las plantas ornamentales (tanto al aire libre como en cultivo protegido) y los cultivos hortícolas (invernadero). El Valle está limitado por el macizo de Anaga al Sur-Este y por acantilados de 50 m hacia el Océano Atlántico por el Norte.

La segunda zona seleccionada fue La Aldea de San Nicolás, situada en la parte occidental de Gran Canaria y asentada en un profundo barranco rodeado de altas montañas. La zona está dedicada al cultivo intensivo de tomate bajo invernadero. La precipitación media en La Aldea va desde 527 mm en la estación meteorológica más elevada (345 m sobre el nivel del mar) hasta 130 mm en la costa, concentrada en los meses de Octubre a Abril. La temperatura media es de 16.5°C en invierno y 20.4°C en verano.

#### *Selección de fitosanitarios en las zonas de estudio*

En cada una de las áreas de estudio se realizó un estudio sobre el uso de fitosanitarios entre los productores locales, con ayuda de los Servicios de Extensión Agraria (Excmos. Cabildos de Tenerife y Gran Canaria). Aunque el número total de fitosanitarios utilizados en cada una de las áreas es superior a 50, éstos cambian de año en año, lo cual es típico en una horticultura rentable e intensiva. El criterio de los agricultores para la elección de un producto fitosanitario viene dictado por el problema (malas hierbas, plaga o enfermedad), exigencias de mercado (límite de

residuo marcado por CEE), consejo del especialista de extensión, o incluso por la moda, lo que complica enormemente los estudios sobre contaminación por plaguicidas.

Los plaguicidas se ordenaron en base a la frecuencia e historial de uso, método de aplicación y movilidad potencial. A los productos con una alta frecuencia de uso, utilizados durante un número mayor de años y aplicados mediante el sistema de riego por inundación se les asignó la probabilidad de lavado más alta. Se seleccionó un pequeño grupo de mayor riesgo para el que se obtuvo de la literatura el índice de movilidad GUS (Tabla 1), donde IL es lavado improbable, TL riesgo intermedio de lavado y PL lavado probable.

Es importante reseñar que el glifosato se describe generalmente en la literatura como un producto inmóvil con una vida corta y bajo residuo en el suelo. Hay evidencias de que bajo ciertas condiciones dependientes del clima, el suelo, y el régimen de humedad, el producto podría migrar y penetrar en el suelo (Caballero, 1996; Candela et al., 1996).

**Tabla 1.** Índice de GUS para la lista corta de fitosanitarios usados en las zonas de estudio<sup>a</sup>

Uso	Materia Activa	T0.5 (días)	Koc	GUS	Clase
Nematocidas	Fenamifos	16	267	1.9	IL
	Carbofurano	50	12	5.0	PL
	Oxamilo	4	25	1.6	PL
	Etoprofos	31.5	101	3.0	PL
Herbicidas	Paraquat	1000	1000000	-6.0	IL
	Glifosato	47	24000	-0.6	IL
	Metribuzina	24	95	2.8	PL
Insecticidas	Dimetoato	16	28.9	3.1	PL

<sup>a</sup> Wauchoupe et al. (1991), Candela et al. (1994), Rao y Hornsby (1989)

Un criterio final en la selección de los plaguicidas de estudio fue la posibilidad de poner a punto técnicas analíticas para estos productos. Como resultado se siguieron dos herbicidas y sus productos de transformación durante los dos años de proyecto: glifosato (GUS de IL-PL) y TP (AMPA, ácido aminometilfosfónico) en la parcela de Tenerife y metribuzina (GUS-PL) y TP (MDADK, desaminodiketo metribuzina; MDK, diketo metribuzina; MDA, desamino metribuzina) en la de Gran Canaria.

El glifosato se usa como herbicida de contacto (total) en postemergencia, aplicado con un pulverizador manual en la platanera. La metribuzina se distribuye también manualmente mediante pulverización sobre la mala hierba en los invernaderos de tomate como un herbicida de pre/post emergencia.

Durante el primer año de proyecto se siguió también fenamifos (GUS-IL), pero no se detectó su presencia ni en el suelo ni en el agua. Fenamifos es de uso muy extendido en la platanera como nematocida e insecticida aplicándose a la piña de plátanos varias veces al año mediante un difusor portátil.

## **HIDROGEOLOGÍA DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO**

### **Valle Guerra (Tenerife)**

Esta zona constituye una plataforma lávica en la que afloran materiales basálticos cuaternarios pertenecientes a la Serie III (coladas, escorias y piroclastos), cubriendo a los Basaltos de la Serie I, visibles en el cercano Macizo de Anaga y en la costa debajo de los materiales más modernos. El contacto entre ambas series está marcado por la existencia de un **almagre**, muy impermeable, que condiciona la existencia de numerosas fuentes en la costa (Poncela, 1994).

El flujo del agua en el acuífero se canaliza por los materiales de la Serie III, mientras que la Serie I constituye el basamento impermeable. La zona no saturada tiene un espesor que supera los 70 m en general y presenta dos partes: el suelo superficial, de 1 m de espesor y materiales basálticos pertenecientes a la Serie III, situados debajo (Poncela, 1994). Los manantiales situados en la costa representan los colectores del acuífero, existiendo otros manantiales y rezumes en el escarpe costero que se producen debido a heterogeneidades en la zona no saturada. Este modelo conceptual se recoge en la figura 2.

Existen en la zona algunos pozos, situados a cotas superiores a los 200 m, aunque la mayor parte del agua de riego procede de galerías situadas fuera de la zona de estudio. De manera especial, se ha seguido la química de dos manantiales costeros: el Manantial Jurado, situado justamente en la línea de la parcela experimental y el Manantial Baja Izquierda, situado más hacia el oeste.

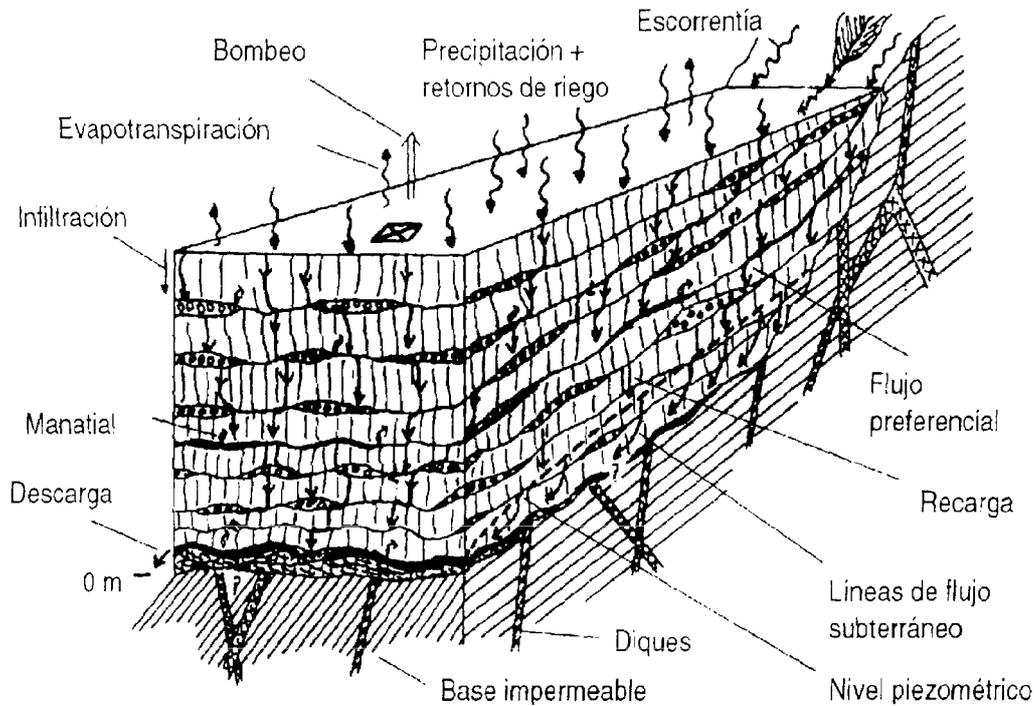
En general, el agua subterránea local es de tipo clorurada sódica, con elevadas tasas de nitratos (por encima de 250 mg/l en algunas ocasiones), apuntando a la existencia clara de retornos de riego. Las aguas de las galerías son bicarbonatadas sódicas, mientras que las aguas de los nacientes pertenecen a ambos grupos.

A partir de esta caracterización hidrogeoquímica y del estudio isotópico realizado (Poncela, 1994), se puede deducir que el agua del Manantial Jurado constituye una muestra compleja entre aguas de diferentes galerías y agua del acuífero, equivalente al agua de los pozos de la zona. El Manantial Jurado se caracteriza por una mezcla del 75-80% del acuífero y un 20-25% de las galerías del Norte. En el caso del Manantial Baja Izquierda, el porcentaje de retornos de riego sería menor.

### **La Aldea de S. Nicolás (Gran Canaria)**

El Valle de La Aldea se abre hacia el Oeste de la isla, rodeado por altas montañas. El Barranco está excavado en la Fm. Basaltos Antiguos (14.5-14.1 M.a.), que se

caracteriza por ser una sucesión de coladas y piroclastos de caída de naturaleza basáltica. En la parte superior del barranco, afloran materiales de la Fm. Traquítico-riolítica (tobas, ignimbritas y lavas), en contacto tectónico con los Basaltos. Al NE del Barranco aflora una estructura compleja de materiales sedimentarios pertenecientes a la Formación Detrítica de Las Palmas, y volcánicos del Grupo Roque Nublo y Fm. Basaltos Modernos. El Barranco presenta en su lecho una capa de conglomerados aluviales, con un espesor medio de 15-20 m



**Figura 2.** Modelo conceptual del acuífero de Valle Guerra

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

Todos los pozos explotan agua de los conglomerados aluviales, aunque algunos atraviesan también los basaltos situados debajo, sacando agua conjuntamente de ambos materiales. El flujo se produce desde el Este al Oeste, siguiendo el Barranco, de manera que en los bordes del acuífero, los materiales basálticos ceden agua a los conglomerados (figura 3a).

Se trata de un medio de doble permeabilidad, en el que la Fm. Basaltos Antiguos funciona como un acuitardo frente a los conglomerados, que constituyen el acuífero principal (Cabrera et al, 1996; Muñoz et al, 1996).

El agua subterránea en la zona es clorurada-magnésica, con conductividades que oscilan entre los 0.4 y los 7 dS/m. El estudio hidrogeoquímico detallado ha permitido determinar la existencia de tres causas de contaminación del agua subterránea: intrusión marina en la costa; retornos de riego en el área central del Barranco (con contenidos en nitratos que superan los 300 mg/l) y otro proceso que da lugar a aguas con una salinidad muy alta (más de 7 dS/m de conductividad eléctrica) al NE y SEE del Barranco, cuyo origen es desconocido y que está actualmente en estudio (Figura 3b).

### **Parcelas de ensayo**

Se seleccionaron dos parcelas que se consideraban representativas de la horticultura intensiva de gran interés para la economía de las islas. Cada una de estas parcelas se eligió por su representatividad en la zona (cultivos, aplicaciones de fitosanitarios y prácticas culturales).

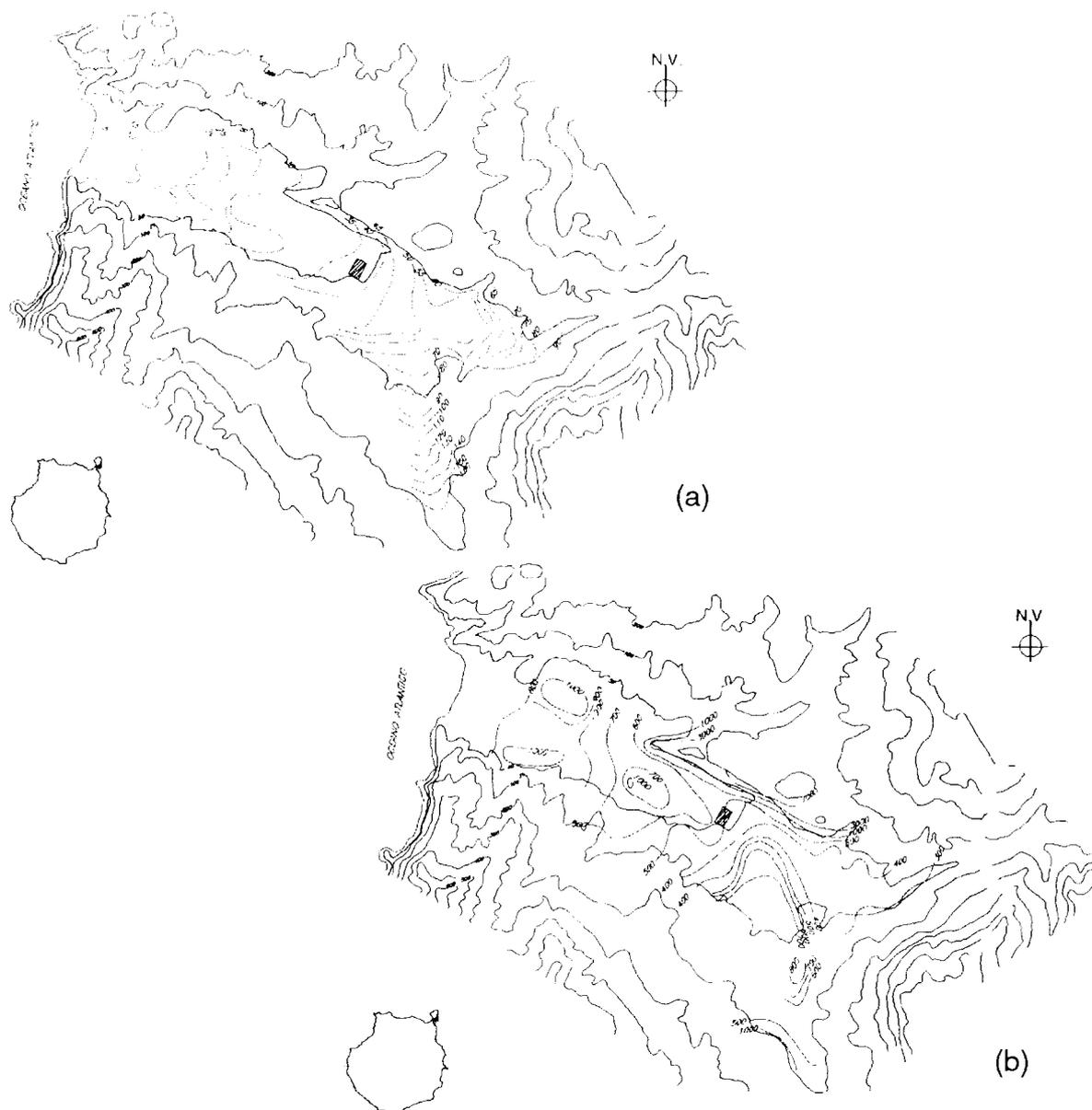
En la zona de Valle Guerra se eligió una parcela de 4800 m<sup>2</sup> dentro de una finca de 42 Ha. de plátano (Las Cuevas) perteneciente a la compañía agrícola CATESA. La finca limita al Norte con los acantilados basálticos donde afloran los nacientes muestreados en el estudio. La platanera se fertirriega con un sistema de aspersión bajo gran caudal en dosis de 20 mm/riego y hasta 2 riegos por semana en el mes de mayor demanda.

En la zona de La Aldea se seleccionó un invernadero de 8200 m<sup>2</sup> de tomate perteneciente a un agricultor local que se explota en régimen familiar. El invernadero se fertirriega por goteo con varias aplicaciones al día en el mes de mayor demanda. En la finca se localiza un pozo utilizado para muestreo en el estudio.

### *Caracterización de los suelos*

Debido al paisaje de ladera y la ausencia de suelo agrícola en las partes bajas de la isla, el método tradicional es el cultivo en terrazas de poco espesor de suelo (50-70 cm), llamadas “sorribas”, sobre la roca basáltica fracturada. La principal característica de estas sorribas es que su suelo no es de origen local, sino que en la mayoría de los casos se ha transportado desde zonas altas de la isla donde las condiciones de humedad y temperatura permiten la formación de suelos de textura fina.

En Junio de 1994 se excavaron 11 calicatas en las parcelas para hacer un estudio de las características del perfil del suelo (Soil Survey Staff, 1978) y tomar unas 80 muestras (alteradas e inalteradas) de suelo para la determinación de las propiedades químicas, físicas e hidráulicas siguiendo métodos estándar (Klute, 1986). Las tablas 2 y 3 resumen las propiedades del suelo y la figura 5 muestra la localización de los puntos de muestreo.



**Figura 3.** Piezometría (a) y distribución espacial de los contenidos de cloruros (b) del acuífero de La Aldea (elaborado a partir de datos del PHI-1992)

Los análisis mostraron la existencia de dos tipos de suelos bien diferenciados en el invernadero de Gran Canaria, arcilloso y arenoso (A y B), correspondientes a dos parcelas sorribadas (aterrazadas) en distinto momento. La sorriba de platanera en Tenerife es de tipo arcilloso, con caracteres ándicos. Estudios de difracción de rayos-X mostraron una mineralogía con materiales amorfos y arcillas 1:1 con carga dependiente del pH (haloisita) y 2:1 (nontronita). La elevada concentración de óxihidróxidos de hierro de alta actividad encontrados podría relacionarse con el desarrollo de una buena estructura y elevada conductividad hidráulica si tenemos en cuenta su contenido en arcilla.

Las curvas características del suelo (retención de humedad) se obtuvieron sobre muestra inalterada utilizando un sistema de células tipo Tempe (Klute, 1986). Los valores experimentales obtenidos para las curvas se ajustaron al modelo de van

Genuchten (van Genuchten, 1980) usado en modelos de transporte de contaminantes (figura 4). Los altos valores de arcilla en parte de los suelos se traducen en una mayor capacidad de retención para las capas más superficiales. En el caso del suelo de invernadero se distinguen claramente los dos suelos arcilloso y arenoso por su mayor y menor retención de humedad, respectivamente. El contraste de estos resultados con los altos valores de conductividad hidráulica saturada medida sobre muestra inalterada para estos suelos indican la existencia de una importante agregación natural conferida por sus propiedades ándicas y al flujo preferencial alrededor de raíces y material grueso.

**Tabla 2.** Propiedades físicas de los suelos de las parcelas experimentales

Suelo	Prof. (cm)	Ks (cm/h)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	P (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
TF	15	13.0 ±3.77	2.51±0.19	1.09±0.06	0.55±0.02
	30	8.38 ±2.08	2.49±0.06	1.18±0.06	0.52±0.03
	60	7.65 ±2.18	2.34±0.20	1.09±0.10	0.49±0.03
GC-A	15	6.13±1.08	2.50±0.13	1.22±0.16	0.52±0.04
	30	0.63±4.24	2.39±0.15	1.16±0.24	0.52±0.08
	60	0.49±3.96	2.33±0.20	1.27±0.29	0.46±0.11
GC-B	15	5.07±1.08	2.62±0.13	1.45±0.16	0.45±0.04
	30	15.9±4.24	2.44±0.15	1.61±0.24	0.35±0.08
	60	9.21±3.96	2.05±0.20	1.32±0.30	0.31±0.11

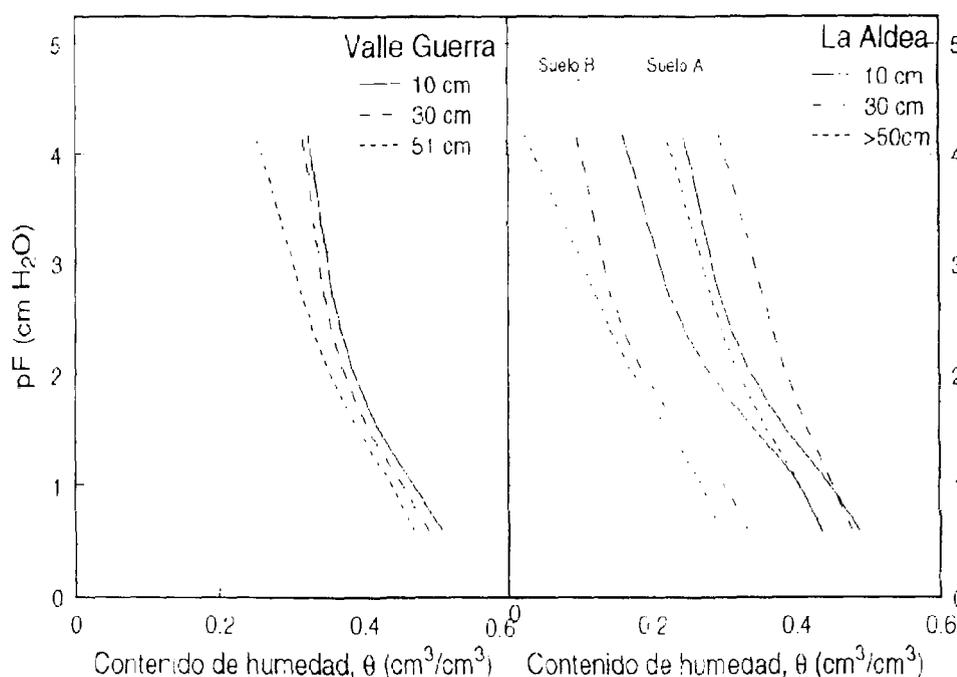
Parámetros de van Genuchten				
Suelo	$\alpha$	n	$\theta_r$	(USDA) <sup>a</sup>
TF	0.28 ±0.04	1.38±0.05	0.32±0.03	Ac
	0.22 ±0.04	1.41±0.05	0.31±0.03	Ac
	0.19 ±0.04	1.29±0.05	0.25±0.03	Ac-F
GC-A	0.16± 0.12	1.38±0.08	0.24±0.01	Ar-Ac-F
	0.43 ±0.12	1.18±0.08	0.25±0.01	Ac
	0.19 ±0.12	1.30±0.08	0.22±0.01	Ac-F
GC-B	0.09± 0.01	1.39±0.07	0.16±0.06	Ar-F
	0.11± 0.01	1.41±0.07	0.10±0.06	F-Ar
	0.11± 0.01	1.26±0.07	0.02±0.05	Ar

a. Ac=Arcilla; Ar=Arena; F=Franco

En la finca de platanera los valores de pH y CE<sub>25</sub> varían poco a lo largo del perfil (cerca de pH 7 y 1.5 dS/m respectivamente). La materia orgánica es elevada en superficie, debido a los abundantes residuos que deja la platanera, y decrece con la profundidad. El suelo presenta altas concentraciones de nitratos (>60 ppm N-NO<sub>3</sub>), típico de la horticultura intensiva de la zona.

Los suelos del invernadero son más salinos, especialmente el B (valor máx. de  $CE_{25}=6$  dS/m). El pH es neutro a lo largo del perfil en ambos suelos. Los contenidos de nitratos en estos suelos son muy elevados ( $>100$  ppm N- $NO_3$ ).

Paralelamente se obtuvieron los contenidos iniciales de fitosanitarios usando los métodos analíticos desarrollados en el Laboratorio de Medio Ambiente de la Universidad Jaume I en el contexto del proyecto.



**Figura 4.** Curvas de succión para los suelos de las parcelas experimentales

#### Diseño experimental

Se preparó un dispositivo experimental destinado a la obtención de muestras de suelo y disolución del suelo en la zona no saturada, muestreo de pozos y manantiales para seguimiento del acuífero, monitorización de las características hidrológicas en la parcela (balance de agua en el suelo) y registro de prácticas culturales (figura 5).

Se implementó un protocolo de muestreo de agua y suelo con el objeto de probar las nuevas técnicas analíticas desarrolladas en el proyecto, comparar los métodos de muestreo y monitorizar la contaminación del acuífero. El protocolo incluye los siguientes tipos de muestreos: i) suelo a tres profundidades (15, 13 y 60 cm) en seis puntos de cada parcela experimental; ii) disolución del suelo tomada por medio de cápsulas de succión en puntos cercanos a los de toma de muestras del suelo; iii) pozos en La Aldea; iv) manantiales en Valle Guerra. En total se recogieron y analizaron 277 muestras a lo largo del periodo experimental repartidas en seis fechas de muestreo durante los años 1994 y 1995.

Las aplicaciones de plaguicidas fueron hechas por los propietarios de las fincas siguiendo su calendario habitual de tratamiento, ya que interesaba evaluar el impacto de dichas prácticas sobre el suelo y agua. Como excepción, antes del muestreo de

Mayo de 1995 se realizó una aplicación de fitosanitarios en ambas parcelas a dosis muy superiores a las habituales. El propósito era probar la respuesta de los métodos analíticos a los cambios esperados en el contenido de fitosanitarios en ambas fases, suelo y agua.

**Tabla 3.** *Propiedades químicas de los suelos de las parcelas experimentales*

	Prof. (cm)	MO (%)	CE25 (dS/m)	pH	CIC (mc/100g)
TF	15	2.32±0.79	1.49±0.25	6.44±0.62	37.1±3.40
	30	1.70±0.63	1.34±0.39	6.33±0.59	33.7±2.24
	60	1.03±0.24	1.47±0.26	7.27±0.17	32.0±2.75
GC-A	15	2.7±0.8	5.1±2.2	7.2±0.2	40.0±0.90
	30	0.5±0.3	3.1±1.2	7.4±0.1	40.0±1.90
	60	0.7±0.5	1.9±0.3	7.5±0.1	32.1±0.20
GC-B	15	5.1±1.6	5.5±0.8	7.1±0.1	35.7±6.40
	30	2.3±0.7	4.9±2.3	6.4±0.2	20.7±3.60
	60	1.6±0.5	4.5±0.0	7.0±0.1	17.2±1.00

	Constante de adsorción, <b>K<sub>d</sub></b> ( <b>K<sub>oc</sub></b> )			
	Metribuzina	Glifosato	Fenam.	N-NH <sub>4</sub>
TF				10.1±2.8
	1.4 (118)	307(25965)	27 (2284)	13.3±3.6
				18.9±4.1
GC-A				---
	1.0 (64)	216(13857)	23 (1475)	---
GC-B				---
				---
				---

El agua del acuífero en Valle Guerra se muestreó a través de los dos manantiales situados bajo la Finca Las Cuevas, identificados como puntos de descarga del mismo. En La Aldea se obtuvo el agua de dos pozos anejos a la parcela. Para que las muestras fueran representativas, se tomaron en los pozos después de un bombeo mínimo de 1 hora, mientras que en los manantiales se muestreó directamente recogiendo el agua con un tubo de goma. En ambos casos, el agua se tomó en botellas de cristal ámbar, que inmediatamente se refrigeraron en campo (5°C) para luego ser trasladadas al laboratorio.

En la parcela de platanera se instaló además una estación micrometeorológica para estimar la evapotranspiración del cultivo basándonos en los datos climatológicos

(humedad relativa, radiación solar, temperatura del aire, temperatura del suelo, velocidad del viento y pluviometría). Se midió el contenido de humedad del suelo mediante un sistema tipo TDR (Time Domain Reflectometry) con el objeto de registrar los cambios diarios. Los sensores de TDR se emplazaron junto a los lisímetros de succión a las mismas tres profundidades (15, 30 y 60 cm) y en seis puntos del campo (Figura 5). Estos datos hidrológicos se emplearon en la elección de los tiempos de muestreo e interpretación de los resultados analíticos.

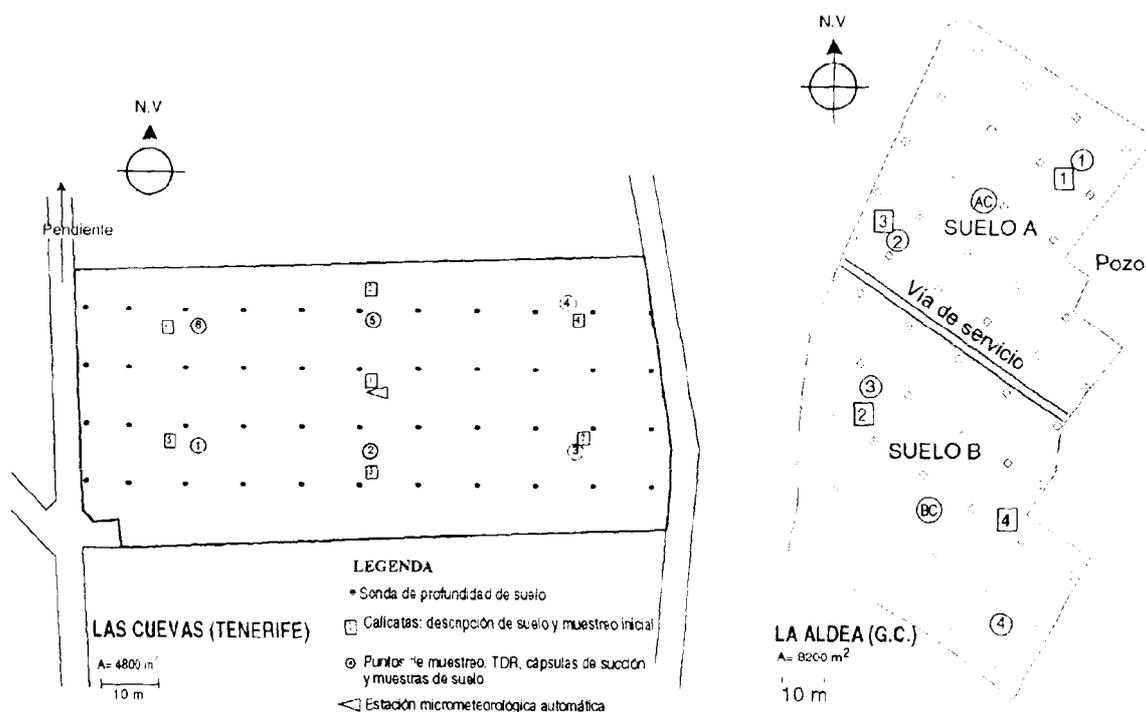


Figura 5. Montaje experimental de las parcelas de ensayo

## COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE MUESTREO EN LA PARTE SUPERIOR DE LA ZONA NO SATURADA

Se compararon tres métodos de muestreo de la zona no saturada:

- Muestreo del suelo con barrena y extracción química de la muestra en laboratorio (M1)
- Muestreo del suelo con barrena y obtención de la disolución del suelo por ultracentrifugación (M2).
- Obtención de la disolución del suelo “in situ” mediante cápsulas de succión.

De cada muestra de suelo recogida en las distintas campañas de muestreo se separó una mitad para la determinación según M1 y la otra mitad según M2. En la misma fecha de muestreo se obtuvieron muestras de las cápsulas de succión para su determinación analítica. Las concentraciones de plaguicida obtenidas en cada tipo de muestra sirvieron de base para la comparación entre los métodos.

Existen limitaciones al uso de cada uno de los métodos basadas en la interacción del contaminante con el dispositivo de muestreo, las propiedades físicas del suelo o el distinto tratamiento de la muestra que se haga en el laboratorio. A continuación se detallan los métodos y se tratan algunas de las consideraciones preliminares que es necesario tener en cuenta de cara a la interpretación de los resultados de las muestras obtenidas y a la aplicabilidad de los métodos.

### **Extracción química de muestras de suelo (M1)**

Consiste en obtener con la ayuda de una barrena una porción del material de la zona no saturada o del acuífero y posteriormente procesar la muestra en el laboratorio. Este proceso incluye el secado y extracción del fitosanitario de la matriz del suelo en una disolución líquida como paso previo a la aplicación de la técnica analítica (Aubin y Smith, 1992; Beltrán et al., 1993).

Las características de adsorción del suelo ayudan a identificar el reparto entre los resultados de suelo y el contenido actual de fitosanitario en la disolución del suelo.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción en laboratorio para obtener información sobre el comportamiento de los contaminantes en el suelo. Desde el punto de vista medioambiental es de gran importancia tener conocimiento de la adsorción del fitosanitario al suelo ya que este fenómeno afecta a otros procesos que determinan el destino final de los compuestos, como la descomposición química, fotoquímica y microbiológica, la volatilización, la extracción por plantas superiores y la difusión, así como el lavado y la contaminación de las aguas subterráneas.

La adsorción del suelo fue estudiada mediante experimentos tipo "batch" (Glass, 1987; Beltrán et al, 1993). Los fitosanitarios estudiados fueron fenamifos, metribuzina y glifosato. Para el caso del glifosato se trataron 20 g de muestra de suelo con 50 ml de disolución acuosa que contenía diferentes concentraciones (desde 200 hasta 1000 mg/l) de la mezcla de fitosanitarios, se agitó mecánicamente entre 5 min. y 7 días, y entonces se tomó 1 ml del sobrenadante y se filtró y analizó mediante HPLC con detector de fluorescencia tras ser derivada por FMOC. El procedimiento se aplicó con modificaciones para los otros plaguicidas (Muñoz Carpena et al, 1996). Las constantes de adsorción se obtuvieron como la pendiente de la parte lineal del ajuste de las isothermas de adsorción al modelo de Freundlich. Los datos para glifosato indican que este herbicida es fuertemente adsorbido por el suelo (valores elevados de  $K_d$ , tabla 3), y con gran dependencia del contenido de arcilla más que de materia orgánica. La adsorción del glifosato está condicionada por la presencia de un grupo fosfato en su molécula y la gran afinidad por el fosfato documentada en suelos de carácter ándico, así como a la elevada proporción de oxihidróxidos asociados a la fracción fina de este suelo. McConnell y Hossner (1985) han señalado que suelos con alto contenido en oxihidróxidos, sobre todo los de hierro (goetita y hematites), son los más activos en la adsorción de glifosato. En el caso de las arcillas la nontronita, con alto contenido en hierro, sería la más activa en la adsorción de este compuesto.

## Obtención de la disolución del suelo por ultracentrifugación de muestras del suelo (M2)

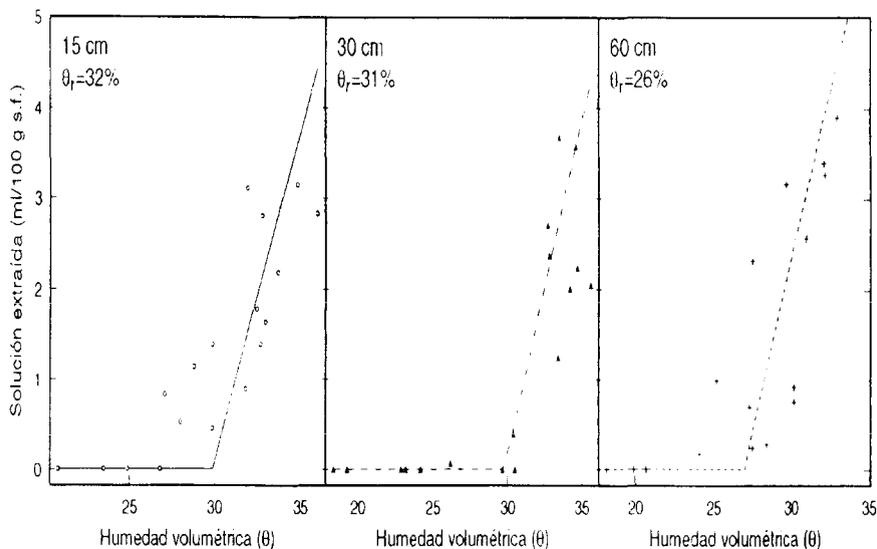
El método de centrifugación de suelo ha sido empleado en física de suelos desde principios de siglo para la obtención del agua del suelo y determinación del contenido de humedad a diferentes fuerzas centrífugas para obtener la curva de humedad del suelo (Russel y Richards, 1938). El método se utilizó posteriormente como alternativa a la extracción química del suelo al proporcionar directamente una disolución acuosa limpia susceptible de análisis por cromatografía.

De los muestreos de suelo efectuados se separó una porción de cada muestra (500 g) en condiciones de humedad natural, se centrifugó en tubos de 560 ml (15000 rpm, RCF=20800 g, 10-14°C, 30 min) y el sobrenadante se recogió para su análisis.

La cantidad de disolución obtenida fue baja (4 ml/100 g de suelo fresco) y dependía de la humedad y textura del suelo. No se obtuvo disolución en las centrifugaciones de muestras con un contenido de humedad volumétrica inferior a un umbral,  $\theta_r$  (Figura 6).

Los volúmenes obtenidos frente a la muestra se compararon con el modelo lineal:

$$\text{Volumen} = \begin{cases} 0; \theta < \theta_r \\ \theta - \theta_r; \theta \geq \theta_r \end{cases}$$



**Figura 6.** Rendimiento de la disolución extraída por centrifugación

La explicación para este modelo reside en el hecho de que durante la centrifugación se aplica una fuerza sobre el suelo. Esta fuerza se transforma en una presión dada sobre la matriz del suelo que provoca una salida de la disolución del suelo hasta alcanzar un valor de equilibrio de fuerzas existentes en el suelo durante la centrifugación (centrífuga y de succión) que para nuestras condiciones se puede calcular (Russel y Richards, 1938) en  $\psi=858$  m de succión ( $pF=4.9$ ), lo que corresponde a humedades residuales distintas para cada curva

de succión (fig. 4 y 6). Para suelos con un contenido inicial de humedad inferior a  $q_r$  no se obtiene disolución del suelo.

### **Obtención de la disolución del suelo “in situ” mediante cápsulas de succión (M3)**

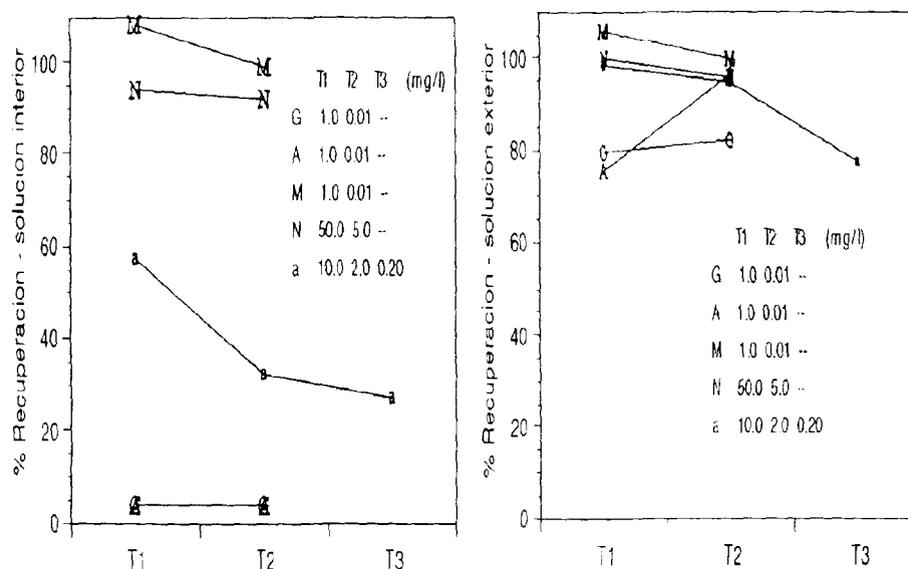
Se emplearon un total de 36 cápsulas de porcelana porosa con un diámetro exterior de 4.83 cm, y una presión de burbujeo de 2 bar, siendo el tubo del muestreador de PVC con longitudes de 15-61 cm (Soil Moisture Inc.). Los muestreadores se instalaron a 3 profundidades: 15, 30 y 60 cm. En el cuello de los tubos se colocó un anillo de bentonita para minimizar los efectos del desplazamiento de agua por las paredes hacia la cápsula. Para la obtención de la muestra se realizó una succión de 60 cb unas 2 horas después del riego y se recogieron unas 48 h después en botellas de vidrio de color ámbar, procediéndose a su inmediata refrigeración en campo y congelación a la llegada al laboratorio. Las muestras se analizaron dentro de los 30 días siguientes a su congelación. Los volúmenes obtenidos variaron con la profundidad con una media de 27, 37 y 55 ml para cada profundidad, respectivamente, aunque con gran variabilidad entre muestras.

Las cápsulas cerámicas de succión se utilizan frecuentemente como un método in situ, no destructivo, para obtener la disolución del suelo (Litaor, 1988; Muñoz Carpena et al, 1995). El método es muy utilizado para el seguimiento de niveles de contaminación dentro de la zona no saturada debido a su simplicidad y bajo coste, aunque tiene importantes limitaciones.

La principal dificultad para su uso radica en la diferente adsorción de cada plaguicida a la cápsula. Es esencial conocer este comportamiento antes del uso de este método ya que afecta a los resultados obtenidos. Las características de adsorción de las cápsulas de succión se estudiaron en laboratorio según Beltrán et al. (1994). Los índices de recuperación para los distintos fitosanitarios se midieron sumergiendo los lisímetros de succión en una disolución estándar de concentración conocida, aplicando vacío (60 cbar), dejando actuar durante 12 horas en la oscuridad y a una temperatura ambiente constante para las concentraciones de las soluciones interior y exterior al lisímetro después de este intervalo de tiempo. Se utilizaron distintas concentraciones para cada uno de los contaminantes estudiados (T1-T3 en figura 7).

El comportamiento de otros contaminantes agrícolas como  $N-NO_3$  y  $N-NH_4$  es bien conocido. El nitrato se mueve libremente a través de la cápsula (casi 100% de recuperación), mientras que el amonio es parcialmente retenido por la misma. La metribuzina se comporta de forma similar al nitrato, por lo que no habría limitación en el uso de este método para muestrear este contaminante en la disolución del suelo. Sin embargo, este método no se recomienda para glifosato y AMPA ya que éstos se adsorben a la cápsula (con un índice de recuperación del 4%).

Otro de los inconvenientes del método es la dificultad para identificar qué fracción del agua del suelo (móvil o inmóvil) ha sido muestreada, hecho muy importante desde el punto de vista de la contaminación del acuífero.



**Figura 7.** Ensayos de adsorción de pesticidas a cápsulas de succión (G=glifosato, A=AMPA, M=metribuzina, N=nitrato, a=amonio) (de Muñoz Carpena et al., 1995)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Transporte del plaguicida en la zona no saturada y contaminación del acuífero

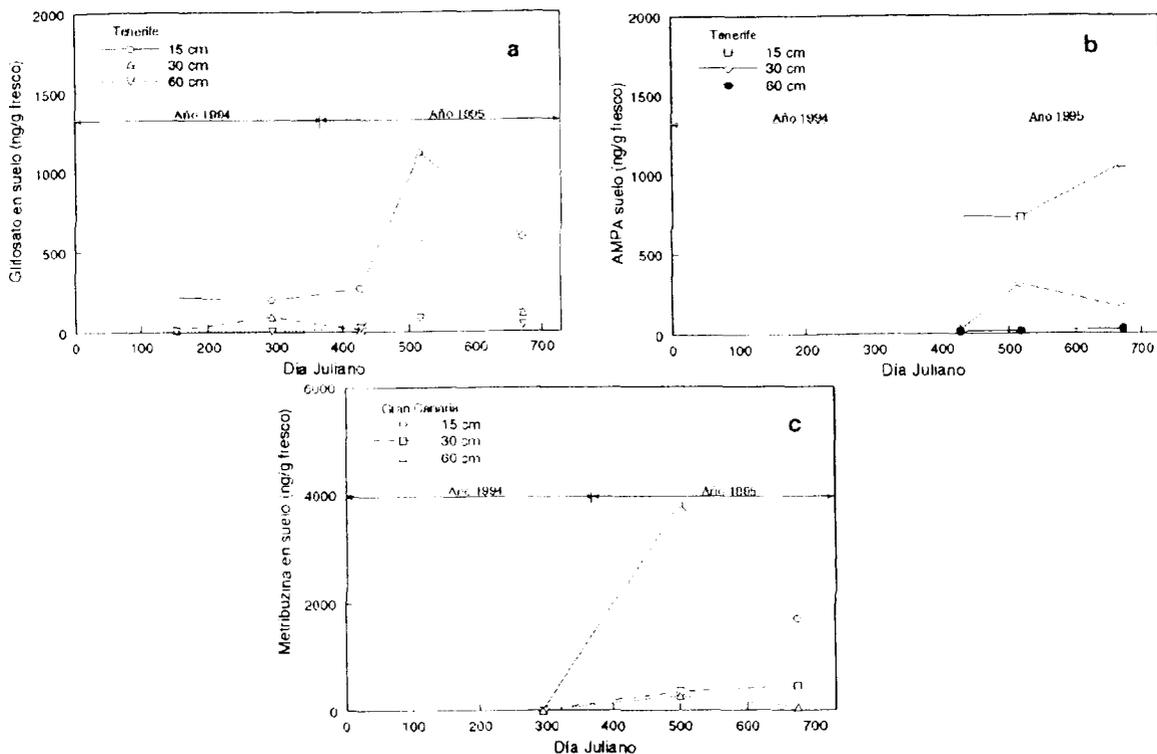
#### Zona no saturada

El contenido medio de fitosanitarios estudiados en los suelos de las parcelas experimentales se muestra en las figuras 8a-c. Cada punto en el gráfico representa el contenido medio en fitosanitarios por profundidades de suelo para cada fecha de muestreo disponible, lo que supone seis valores de las estaciones de muestreo por cada profundidad. El aumento en el contenido de fitosanitarios en Mayo de 1995 (fecha juliana 500-525) corresponde con una aplicación a gran concentración en los meses anteriores para evaluar la sensibilidad de los métodos analíticos aplicados.

Se encontró glifosato en las tres profundidades del suelo, incluso antes de la aplicación de Mayo de 1995. Esto confirma la idea de que bajo las condiciones de la parcela experimental de Tenerife, el glifosato migra a través de los primeros 60 cm de suelo, lo que contradice las especificaciones del producto y los altos valores de  $K_{OC}$  determinados para este suelo (tabla 3). La explicación a la movilidad del glifosato en estos suelos podría encontrarse en transporte particulado (no en disolución), asociado a la peptización de óxidos de hierro libres o asociados a partículas finas de arcillas. Este transporte estaría favorecido por la fuerte estructura (agregación) natural de estos suelos.

No se tienen datos sobre su producto de transformación AMPA durante 1994 al no estar disponible la técnica analítica. Los datos de 1995 muestran altos contenidos de AMPA en el suelo y se mantienen en ascenso después de la aplicación de Mayo de

1995 (no detectable hasta el muestreo de Noviembre de 1995). Bajo las condiciones experimentales que se dan en la parcela de estudio, el AMPA podría no degradarse (o migrar como el glifosato) y permanecer fuertemente adsorbido en el suelo durante períodos largos de tiempo. La migración parece relativamente baja como lo demuestran las cantidades constantes encontradas a 60 cm (parte inferior del suelo de la "sorriba"). Comparando las gráficas de glifosato y AMPA se observa un retraso entre los picos de ambos, lo que puede significar que parte del glifosato que desaparece del suelo se transforma en AMPA.



**Figura 8.** Evolución del contenido de plaguicidas en el suelo de las parcelas experimentales

No se encontró metribuzina antes del muestreo de Noviembre de 1994. Esto es debido a que no se aplicó el producto en la parcela durante los dos años anteriores (pero sí con anterioridad a este periodo). Los resultados obtenidos en Noviembre de 1994 reflejan la aplicación que tuvo lugar en Octubre de 1994. Se encuentra una respuesta acusada después de la aplicación de Abril de 1995 (Fig. 8c, día juliano 500). El incremento de concentración que se produce a los 60 cm indica que hay lixiviación del producto hacia el acuífero.

Los datos disponibles en las dos áreas de estudio no permiten correlacionar el contenido en plaguicidas en el agua subterránea con los contenidos en el suelo, en la disolución del suelo, ni con la aplicación de los plaguicidas en las parcelas experimentales. Este hecho se explica teniendo en cuenta que se ha estudiado con detalle la parte superficial de la zona no saturada (el suelo), pero no se ha llevado a cabo el seguimiento de estos productos en toda la columna de zona no saturada. En el caso de Valle Guerra, se trata de casi 70 m de lavas basálticas y en el caso de La Aldea, 10-15 m de aluviales y/o lavas basálticas con dificultades obvias para llevar a cabo el muestreo.

## *Acuífero*

En la parcela de Valle Guerra, la cantidad media de glifosato en el borde inferior del suelo (60 cm), en contacto con el basalto fracturado, oscila entre el límite de detección (5 ng/g-suelo fresco) en Mayo y en Octubre de 1994, y 80 ng/g-suelo fresco en Junio de 1995. Ello indica que una parte del contaminante llega al acuífero, especialmente si se asume el modelo hidrogeológico de flujos preferenciales. El agua subterránea analizada en la zona de Valle Guerra muestra que el glifosato se encuentra bajo el límite de detección (1 mg/l) en todas las muestras. Los análisis de glifosato en la disolución del suelo obtenidos por centrifugación muestran un valor máximo de 8 mg/l. Dado que los manantiales muestreados representan la descarga del acuífero, en la que solamente el 25% proviene de los retornos de riego, y si se utilizan los datos obtenidos de la centrifugación, el agua subterránea que alcanza el manantial debería tener <3.5mg/l, valor superior al obtenido en el estudio. El agua recogida en el Manantial representa en realidad los retornos de riego de todo el área además de la circulación del agua subterránea. Por lo tanto no existe una correlación directa entre las muestras recogidas en la zona no saturada y el contenido en plaguicidas del agua del acuífero. Un hecho que confirma esta hipótesis es la presencia de metribuzina en el Manantial Baja Izquierda en Agosto de 1994. Este compuesto no ha sido utilizado en la Finca Las Cuevas durante ese año, por lo proviene de otras fincas de la zona.

En Gran Canaria (La Aldea), el agua de los dos pozos muestreados (Las Rosas y Paquito Juan), situados junto a la parcela experimental ha sido analizada en varias ocasiones (Agosto, Octubre y Noviembre de 1994 y Noviembre de 1995). Los resultados muestran que los contenidos en metribuzina están bajo el límite de detección en 1994, pero alcanzan los 0.2-13.5 mg/l en metribuzina y 0-0.3 mg/l en MDADK en 1995. Ello significa que la contaminación por metribuzina es un problema real en la zona en estas fechas.

La metribuzina no había sido aplicada en la finca en los dos años anteriores a Abril de 1994. El lapso de tiempo transcurrido entre la aplicación de la metribuzina y el muestreo de agua subterránea (7 meses) y la pequeña concentración encontrada, si se compara con la aplicación normal, apunta a una fuente diferente de metribuzina en Noviembre de 1995. No es posible confirmar que la metribuzina encontrada en los pozos ha tenido el mismo origen, aún cuando la metribuzina sigue el mismo modelo de flujo. Este hecho se confirma por el examen detectado en el pozo Las Rosas en Agosto de 1994, teniendo en cuenta que ese plaguicida no había sido aplicado anteriormente en la parcela experimental, sino 10 días después.

## **COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MUESTREO**

En cada campaña de muestreo se calculó la media y desviación estándar de las concentraciones para cada profundidad del suelo (15, 30 y 30 cm) de los 6 valores obtenidos en cada parcela (uno por punto de muestreo). Este proceso se repitió para cada tipo de muestra (M1, M2 y M3).

Los coeficientes de variabilidad obtenidos para todos los tipos de muestra (tabla 4) muestran una gran dispersión entre las muestras dependiente de la baja uniformidad del método de aplicación (pulverizador portátil) y la alta variabilidad intrínseca del suelo. Esto apunta a la necesidad de tomar un número elevado de muestras en cada muestreo para reducir dicha variabilidad, lo que no siempre es posible, tanto por limitaciones físicas como económicas.

Con los valores de concentración medios, expresados en mg/l para muestras líquidas (M2, M3) y ng/g suelo-fresco para las M1, se compararon los diferentes métodos mediante regresiones lineales según se resume en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados de la comparación entre tipos de muestra

Plaguicida	Comparación: X(CV) vs. Y(CV) <sup>c</sup>	<sup>a</sup> A	<sup>a</sup> B	<sup>b</sup> R <sup>2</sup>
Glifosato	Extracto ( 73%) vs. succión (105%)	0.10	0.04	0.72
Glifosato	Extracto ( 73%) vs. centrifugación (96%)	0.15	0.004	0.98
AMPA	Extracto ( 76%) vs. succión (53%)	0.31	0.002	0.67
Metribuzina	Extracto (135%) vs. succión (108%)	30.6	0.06	0.45
Metribuzina	Extracto (135%) vs. centrifugación (66%)	69.6	0.21	0.81

<sup>a</sup>Coeficientes del modelo:  $Y=A+Bx$ ; <sup>b</sup>  $R^2$  = coeficiente regresión

<sup>c</sup> Coeficiente variabilidad

Los contenidos de glifosato en extracto de suelo se correlacionan bien con los de la disolución obtenida por centrifugación ( $R^2=0.98$ ). Es interesante resaltar que el inverso de la pendiente de la recta se corresponde con el coeficiente de distribución  $K_d$ , discutido anteriormente (Tabla 3), correspondiente al equilibrio entre las fases líquida y sólida. Este resultado implica se puede obtener una buena aproximación de M1 a partir de M2 conociendo el  $K_d$  del glifosato para un suelo dado. La centrifugación de las muestras de suelo es un paso sencillo que puede simplificar el manejo en laboratorio de las mismas ya que las muestras acuosas son más fáciles de analizar que una matriz compleja como es el suelo. Los resultados de esta comparación para la metribuzina son también buenos pero la pendiente es algo mayor que la obtenida en los ensayos de adsorción tipo “batch”.

Los resultados de la comparación entre M1 y M3 para glifosato, AMPA y metribuzina muestran menor correlación que entre M1 y M2. Es difícil explicar el contenido de glifosato y AMPA en la cápsula porosa. Los valores están enmascarados por la adsorción del producto a la cápsula por una parte y por otra, ésta sólo extrae una parte de la disolución del suelo (la que ocupa los poros más grandes) mientras que la extracción de suelo ofrece el total del plaguicida presente en el suelo. La metribuzina muestra un comportamiento similar al del glifosato y AMPA, aunque su concentración en las cápsulas está más próxima a la obtenida para el extracto debido al hecho de que no se adsorbe producto a la cápsula y a un menor  $K_d$  del suelo.

En todos los casos las concentraciones referidas a la disolución del suelo para M1 son superiores a las de M2 y éstas a su vez superiores a las de M3. Estos resultados coinciden con los presentados por Kluger et al. (1989) cuando compararon las concentraciones de un soluto no adsorbible al suelo (N-NO<sub>3</sub>) obtenidas para los tres métodos. Los autores concluyen que estas diferencias no son sólo explicables en términos de variabilidad espacial sino que están relacionadas con las diferentes fracciones de agua del suelo muestreadas por cada método y demostraron que existían diferencias de concentración de N-NO<sub>3</sub> en el agua contenida en poros de distinto tamaño, observando que las concentraciones aumentaban en las fracciones de agua correspondientes a los poros del suelo de menor tamaño (agua de renovación lenta).

## CONCLUSIONES DEL ESTUDIO

Se ha detectado contaminación por plaguicidas en el agua subterránea en ambas zonas de estudio. En La Aldea (Gran Canaria), el contenido en metribuzina alcanzó los 13.5 mg/l en Noviembre de 1995, muy por encima del nivel aceptable de 1 mg/l. No se encontró una correlación directa entre las aplicaciones de plaguicidas en las parcelas experimentales y las concentraciones encontradas en las aguas subterráneas en las dos zonas de estudio. Los estudios hidrogeológicos de las áreas muestran que el agua subterránea representa una mezcla entre el agua del acuífero y los retornos de riego, no solamente de las parcelas experimentales sino de toda la zona. Los plaguicidas alcanzan el acuífero, pero la dilución causada por los procesos de mezcla (retornos de riego más agua del acuífero) es responsable de los valores por debajo del límite de detección.

La comparación de los métodos de muestreo mostró que las concentraciones de plaguicidas obtenidas en el extracto de suelo son siempre mayores que las obtenidas por centrifugación y éstas a su vez superiores a las obtenidas en cápsulas porosas. La metribuzina da valores más próximos entre los tres tipos de muestras que el glifosato y AMPA. La gran variabilidad entre las concentraciones de plaguicida encontrada para muestras de suelo dentro de cada campaña de muestreo apunta a la necesidad en este tipo de estudios de obtener el mayor número de muestras posible en distintos puntos a la misma profundidad.

La centrifugación de las muestras de suelo para obtener la disolución del suelo sería ventajosa desde el punto de vista del manejo de las muestras en el laboratorio ya que obtenemos una muestra acuosa y es además posible correlacionar los resultados con el extracto de suelo. Un método como el uso de cápsulas de succión sería ideal para llevar a cabo estudios de seguimiento a largo plazo debido a ser una técnica in-situ y no destructiva, pero está limitado por la posible adsorción del producto a la cápsula y la dificultad de la interpretación de los resultados.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por el personal al servicio de las siguientes entidades: Dirección General de Aguas y Servicio de Protección Vegetal (Gobierno de Canarias), Servicios de Extensión Agraria (Cabildos de Tenerife y Gran Canaria), CATESA y Finca Paquito Juan.

## REFERENCIAS

- Aubin, A.J. y A.E. Smith. 1992. Extraction of [14C] glyphosate from Saskatchewan soils. *J. Agric. Food. Chem.* 40:1163-1165.
- Beltrán, J., F. Hernández, F.J. López, e I. Morell. 1994. Study of sorption processes of selected pesticides on soils and ceramic porous cups used for soil-solution sampling. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*
- Beltrán, J., F.J. López, y F. Hernández. 1993. Solid-phase extraction of pesticide residues in groundwater: a comparison between C18 cartridges and extraction disks", *Anal. Chem. Acta* 283, 297-303.
- Caballero, J. 1996. Movilidad del herbicida glifosato a través de la zona no saturada. Tesis de Master. Barcelona: Univ. Politécnica de Cataluña (no publicada).
- Cabrera, M.C. 1995. Caracterización y funcionamiento hidrogeológico del acuífero costero de Telde (Gran Canaria). *Tesis Doctoral. Univ. Salamanca. 363 pp + Apéndices.*
- Cabrera, M.C., R. Muñoz-Carpena, R. Poncela, A.R. Socorro, G. González, y F. Hernández. 1996. Metodología y estudio de la contaminación por pesticidas en acuíferos de Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias). *GeoGaceta*, 20(6):1288-1290
- Cabrera, M.C., R. Muñoz Carpena, R. Poncela, G. González y A.R. Socorro. 1997. Estudio de la contaminación por pesticidas en la zona no saturada y el acuífero de Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias). Jornadas sobre las aguas subterráneas en la planificación hidrológica en las Islas Canarias. AIH: Madrid pp : 211-217
- Candela, L., S. Rao, M. Margiotta y A. Rebouças. 1994. Groundwater Pollution from Agricultural Activities. *UNESCO Series of Learning Materials in Engineering Sciences. UNESCO:París.*
- Candela, L., J. Caballero, J., T. Melo, G. Galarza, y L. Torres. 1996. Development of analytical and sampling methods for priority pesticides and relevant transformation products in aquifers. EC contract EV5CT93-032293. Unión Europea.
- Custodio, E. 1981. Consideraciones sobre la contaminación agrícola de las aguas subterráneas en Canarias. *Jorn. Anal. Evol. Cont. Aguas Subt. España*, 1, 119-124.
- Custodio, E., J.L. Guerra, J. Jiménez, J.A. Medina y C. Soler. 1989. The effects of agriculture in the volcanic aquifers of Canary Islands (Spain). *Environ. Geol.*, 5, 4, 225-231.
- Glass, R.L. 1987. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *J. Agric. Food. Chem.* 35:497-500.
- Klute, A. (ed). 1986. Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2nd. Ed. *Agronomy monograph no.9. Madison:ASA-SSSA.*

- Kugler J., F. Gras, C. Schenck, y L. Zilliox. 1989. Centrifugation of soil samples at various speeds: an original technique to measure the NO<sub>3</sub> concentration. En: *Contaminant Transport in Ground Water*. p. 453-454.
- Litaor, M.I. 1988. Review of soil samplers. *Water. Resour. Res.* 24(5):727-733.
- McConnell, J.S. y L. R. Hossner. 1985. pH-dependent adsorption of glyphosate. *J. Agric. Food. Chem.* 33: 1075-1078.
- Muñoz Carpena, R., A.R. Socorro Monzón, J. Beltrán Arandes, G. González Tamargo, y N. Pérez Pérez. 1995. Evaluación de métodos de muestreo de la zona no saturada para algunos contaminantes agrícolas. En: *Avances en la Investigación de la Zona No Saturada*. p. 49-61. *Scio. Pub. Gobierno Vasco: Vitoria*.
- Muñoz Carpena, R., M.C. Cabrera, F. Hernández, A.R. Socorro. 1996. Development of Analytical and Sampling Methods for Priority Pesticides and Relevant Transformation Products in Aquifers. *Final EU Project Report EV5V-CT93-0322. ICIA: La Laguna (sin publicar)*.
- Muñoz Carpena, R., A.R. Socorro, G. González, N. Pérez y R. Poncela. 1997a. Field monitoring of nitrogen evolution and fate in a Canary Islands (Spain) sprinkler fertigated banana plot. *Paper of ASAE no. 97-2108. ASAE: St. Joseph*.
- Muñoz Carpena, R., A.R. Socorro, A. Pérez, G. González, N. Pérez y R. Poncela. 1997. Aspectos hidrológicos de la contaminación de suelos y aguas por el riego del banano en las Islas Canarias (España). En: *Brevé, M. (ed.). Riego y Drenaje de Banano. Actas del Simp. Int. Riego y Drenaje en Banano. 19-22 Agosto. EARTH: San José (Costa Rica)*.
- Plan hidrológico de Gran Canaria. 1992. Inventario de captaciones de agua subterránea, Zona Oeste (*sin publicar*).
- Poncela, R. 1994. Estudio hidrogeológico de la zona de Valle Guerra (Isla de Tenerife, España), con énfasis en la hidrogeología e hidrogeoquímica en el entorno de la Finca "Catesa-Las Cuevas", y zonas adyacentes. *Informe interno EU Contract EV5V-CT93-0322- Group 4 (sin publicar)*.
- Rao, P.S.C y A.G. Hornsby, A.G. 1989. Behaviour of pesticides in soils and water. *Soil Science Fact Sheet SL40. Florida Coop. Ext. Serv. University of Florida*.
- Russel, M.B. y L.A. Richards. 1938. The determination of soil moisture energy relations by centrifugation. *SSSA Proc.* 42:65-69.
- Soil Survey Staff. 1978. Keys to Soil Taxonomy. *US Dept. of Agr: Washington*.
- van Genuchten, M.T. 1980. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *SSSA Proc.* 44:892-898.
- Wachoupe, R., T. Buttler, A. Hornsby, P. Augustijn-Beckers y J. Burt. 1991. The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision making. *Rev. Environ. Toxicol.*