

MOVILIDAD DE ALDICARB Y DE CARBOFURANO EN COLUMNAS DE SUELO

A. Apaolaza*, F. J. Arranz** y E. Revilla***

* *Dirección de Salud de Alava, c/. Santiago 2, Vitoria-Gasteiz*

** *Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco, Vitoria-Gasteiz*

*** *Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.*

RESUMEN

Se ha estudiado en el laboratorio el desplazamiento de aldicarb y de carbofurano en tres suelos de la provincia de Alava dedicados al cultivo de patata y de remolacha azucarera, aplicando de forma continua soluciones acuosas de esos plaguicidas a columnas de suelo, determinando la concentración de aldicarb y de carbofurano en el efluente por espectrofotometría ultravioleta. Los términos de retardo $R(C)$, calculados tras determinar la adsorción de los plaguicidas por los suelos, son mayores que la unidad, lo que indica que su movilidad en los suelos estudiados es reducida. Las características de las curvas BTC obtenidas en estos experimentos sugieren que el aldicarb y el carbofurano se comportan de forma diferente en estos suelos, e indican la aparición de procesos de degradación en las condiciones de experimentación.

Palabras clave: Aldicarb. Carbamatos insecticidas. Carbofurano. Columnas de suelo. Movilidad de plaguicidas.

SUMMARY

MOBILITY OF ALDICARB AND CARBOFURAN IN SOIL COLUMNS

The movement of aldicarb and carbofuran through three agricultural soils from the province of Alava (North Spain) has been studied at laboratory level by continuously applying aqueous solutions of these pesticides to the top of soil columns, and monitoring the concentration of aldicarb and carbofuran in the effluent by UV spectroscopy. Retardation terms $R(C)$, calculated after measuring the adsorption of the pesticides by the soils, are greater than one and indicate a reduced pesticide mobility in the soils studied. Breakthrough curve (BTC) data suggest that aldicarb and carbofuran behave differently in these soils, and reveal the appearance of degradation processes under the conditions used in the experiments.

Key words: Aldicarb. Carbamate pesticides. Carbofuran. Pesticide mobility. Soil columns.

INTRODUCCION

El objetivo de nuestro trabajo ha sido conocer el desplazamiento del aldicarb (2-metil-2-(metiltio)-propionaldehído-0-metil-carbamoiloxi-ma) y del carbofurano (2, 3-dihidro-2, 2-dimetilbenzofuran-7-il-metilcarbamato) en suelos de Alava dedicados al cultivo de patata y de remolacha azucarera, en los que se aplican habitualmente estos plaguicidas al suelo para combatir plagas de nematodos y de insectos, (Apaolaza *et al.*, 1988). Las características edáficas y climáticas de la zona y la forma y época de aplicación de esos productos pueden originar que alcancen en cierta medida la capa freática, con riesgo de contaminar los mantos acuíferos de la Llanada de Vitoria, y por ello hemos considerado que el estudio de su comportamiento en columnas de suelo en condiciones de flujo continuo de una solución de un plaguicida podría ser metodológicamente adecuado para obtener información sobre los fenómenos de adsorción y de degradación que se den simultáneamente al transporte.

El movimiento de solutos en el suelo puede estudiarse en el laboratorio mediante ensayos de desplazamiento en columnas de suelo, que consisten en esencia en hacer pasar una solución acuosa concentración conocida (C_0) a través de una columna de suelo saturada de humedad, determinando en el efluente la concentración del soluto (C_E). La representación gráfica de C_E o bien del cociente C_E/C_0 frente al tiempo permite obtener unas curvas características, denominadas "break-through curves" o

curvas BTC en la literatura anglosajona, que dan información sobre varios de los procesos que sufre el soluto durante el desplazamiento en la columna. Las curvas BTC se han utilizado para estudiar el movimiento de algunos herbicidas en el suelo (Davidson *et al.*, 1968; Van Genutchen *et al.*, 1974), pero no se han aplicado para conocer el comportamiento en el suelo de carbamatos insecticidas, pese a la extensa bibliografía existente al respecto (Leistra *et al.*, 1976; Bromilow y Leistra, 1980; Bilkert y Rao, 1985; Achik y Schiavon, 1989).

Van Genutchen y Cleary (1979) describen ampliamente las características de las curvas BTC e indican el tipo de información que puede extraerse de ellas. Así, si el soluto en estudio sufre adsorción, la curva BTC presenta una rama ascendente cuya pendiente decrece al aumentar la adsorción. Si se realiza una aplicación continuada de un soluto a la columna de suelo, la curva BTC alcanza un máximo cuando culmina el proceso de adsorción. Si no hay degradación, ese máximo se alcanzará para un valor de (C_E/C_0) igual a la unidad y después aparecerá una meseta, pero si se produce algún proceso degradativo, el máximo se alcanzará para un valor de (C_E/C_0) inferior a la unidad, que será tanto menor cuanto más intensa sea la degradación. Si esta sigue una cinética de orden 1, aparecerá una meseta.

La información obtenida con la curvas BTC puede completarse con el cálculo del término de retardo $R(C)$, que permite comparar la movilidad de un soluto en distintos suelos, y

que es función de la densidad aparente del suelo, del contenido volumétrico de agua en el suelo y del coeficiente de distribución K_d , que

se calcula a partir de las constantes n_f y K_f de la isoterma de adsorción de Freundlich (Davidson *et al.*, 1968; Rao y Davidson, 1979).

MATERIALES Y METODOS

Se han utilizado tres suelos de Alava dedicados al cultivo de patata o de remolacha azucarera, y cuyas principales características físicas y químicas señalan en la Tabla 1. Como puede observarse, se trata de suelos moderadamente alcalinos, de textura gruesa, con un contenido moderado o alto de caliza y de materia orgánica, y con buena capacidad de intercambio catiónico, siendo

el Ca^{2+} el catión de cambio predominante. El análisis mineralógico de la fracción arcilla, realizado con un difractómetro de rayos X Philips, modelo 1040, con tubo de Cu y filtro de Ni, indicó que en los tres suelos predominan esmectitas, en base a las tablas recogidas por Brindley y Brown (1980), tal como se indica en la Tabla 2.

El dispositivo experimental (Fig.

TABLA 1

Algunas características físicas y químicas de los suelos utilizados.

	Suelo A	Suelo B	Suelo C
Arena, % (1)	50.9	66.9	66.9
Limo, % (1)	27.3	21.3	23.3
Arcilla, % (1)	21.8	11.8	9.8
pH actual (2)	7.63	7.92	7.91
pH potencial (2)	6.86	7.07	7.02
Caliza total, % (3)	6.3	14.6	34.2
Caliza activa, % (4)	21.3	31.3	65.0
Materia orgánica, % (5)	2.01	2.18	4.49
Nitrógeno total, % (6)	0.19	0.24	0.18
C. I. C. $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (7)	31.7	22.2	34.6
Ca^{2+} cambiabile, $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (7)	14.0	10.9	16.6
Mg^{2+} cambiabile, $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (7)	1.2	1.0	1.4
K^+ cambiabile, $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (7)	0.6	0.8	0.6
Na^+ cambiabile, $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (7)	0.7	0.5	0.5
Densidad aparente, g cm^{-3} (8)	1.83	1.75	1.60

(1): Bouyoucos, 1962; (2): Comisión de Métodos Analíticos del Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología, 1973; (3): Salinity Laboratory Staff, 1954; (4): Galet, 1951; (5): Walkley, 1947; (6): Cadahía, 1973; (7): Melich, 1948; (8): Guitián y Carballas, 1976.

TABLA 2

Composición mineralógica de la fracción arcilla.

	Suelo A	Suelo B	Suelo C
Cuarzo, %	22	9	8
Calcita, %:	1	2	5
Esmectitas, %	38	48	70
Ilitas, %	31	32	13
Caolinitas, %	8	9	3

1) consistió en cada caso en un par de columnas de cloruro de polivinilo opaco, de 33 cm de longitud y 63.62 cm² de sección; 30 cm de la columna se rellenaron con suelo tamizado a 2 mm, correspondiente a la capa arable, colocando sobre este lecho 3 cm de arena sílfcea lavada a los ácidos,

para favorecer la distribución uniforme de la solución en toda la sección y para evitar su evaporación. Cada columna así preparada se encajó en un embudo Büchner, bajo el cual se colocó el matraz erlenmeyer colector. En primer lugar se hizo pasar a través de ambas columnas

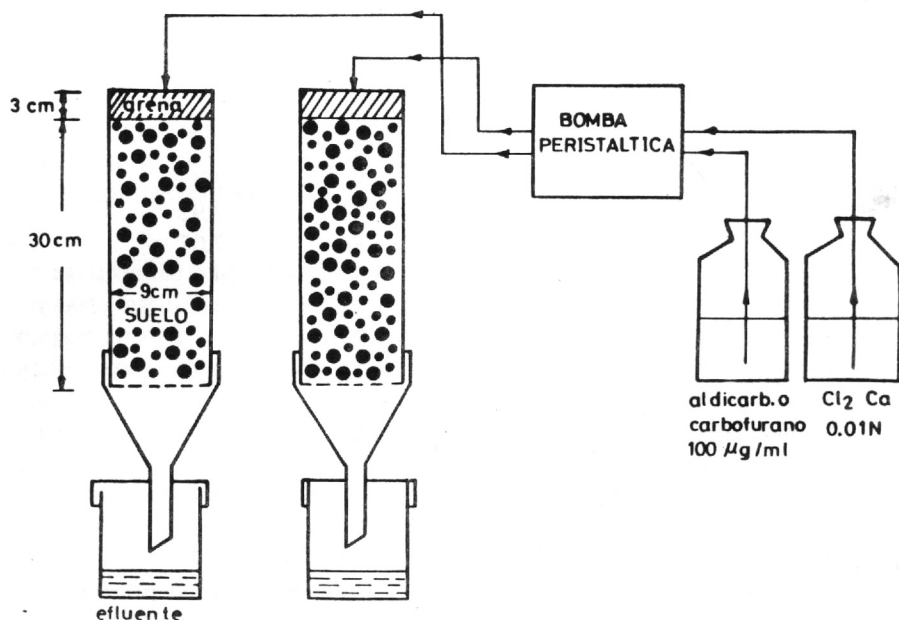


FIG. 1.—Esquema del dispositivo experimental utilizado en los ensayos de desplazamiento de aldicarb y de carbofurano en columnas de suelo.

una solución de CaCl_2 0.01 N, con el objeto de calcular el volumen de poro V_0 (Tabla 5). Posteriormente por una columna se hizo pasar, según el caso, una solución de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de aldicarb o de carbofurano en CaCl_2 0.01 N, en tanto que por la otra se bombeó CaCl_2 0.01 N. Las soluciones se introdujeron en las columnas mediante una bomba peristáltica.

La concentración de aldicarb o de carbofurano en las fracciones eluidas se determinó mediante espectrofotometría UV (máximos de absorción a 244 nm para el aldicarb y a 274.5 nm para el carbofurano), utilizando un espectrofotómetro de visible-ultravioleta Bausch and Lomb, modelo Spectronic 2000. Los efluentes obtenidos en las columnas alimentadas con CaCl_2 0.01 N se utilizaron como testigos, con el objeto de eliminar las interferencias causadas por componentes del suelo que hayan sido desplazados durante el experimento.

Para cada columna se determinaron los siguientes parámetros: velocidad de desplazamiento v (cm día^{-1}), flujo de efluente ϕ ($\text{cm}^3 \text{ día}^{-1}$), contenido volumétrico de agua θ ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), y período T

(días). Posteriormente se procedió a representar gráficamente las curvas BTC.

El término de retardo se calculó mediante la expresión:

$$R(C) = (1 + \rho \cdot K_d / \theta)$$

siendo ρ la densidad aparente del suelo, θ el contenido volumétrico de agua en el suelo y K_d el coeficiente de distribución, calculado por la expresión $K_d = K_f \cdot n_f \cdot C_e^{n_f - 1}$, donde K_f y n_f son las constantes de la isoterma de adsorción de Freundlich, y C_e la concentración en equilibrio correspondiente a C_0 . Para poder realizar el cálculo de los términos de retardo, se determinaron las isotermas de adsorción del aldicarb y del carbofurano por los tres suelos a $18 \pm 2^\circ \text{C}$, para lo que se pusieron en contacto 500 mg de suelo tamizado a 2 mm con soluciones de aldicarb (100, 200, 350 y $500 \mu\text{g mL}^{-1}$) y de carbofurano (50, 100, 175 y $250 \mu\text{g mL}^{-1}$) durante dos horas. Se centrifugó cada solución a 4000 rpm durante 10 minutos, y se determinó la concentración de cada plaguicida en el sobrenadante por espectrofotometría visible-ultravioleta, ajustando las

TABLA 5

Constantes de Freundlich correspondientes a la adsorción de carbofurano por los tres suelos estudiados, y términos de retardo.

	Suelo A	Suelo B	Suelo C
n_f	0.82	0.76	0.68
K_f	7.15	10.55	21.04
$R(C)$	13.97	13.12	15.72

isotermas a la ecuación de adsorción de Freundlich.

Los reactivos utilizados fueron en todos los casos de calidad R. A. Los patrones de aldicarb y de carbofurano con que se prepararon todas las soluciones utilizadas se obtuvieron por extracción de la materia activa de las formulaciones granulares Temik 10G y Furadan 5G, realizando

recristalizaciones sucesivas en acetona. La pureza de los patrones se comprobó por análisis elemental, utilizando un analizador elemental Perkin Elmer, modelo 240C, y en base al porcentaje de carbono, puede evaluarse en 99.9 % para el aldicarb y en 99.7 % para el carbofurano.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 3 se indican algunos parámetros característicos de las columnas de suelo utilizadas en los ensayos de desplazamiento de aldicarb. Como puede observarse, el comportamiento es semejante en los tres casos, siendo muy similares los valores del flujo en el caso de los suelos B y C, en tanto que los suelos A y C presentan una porosidad similar, como lo indican los valores de volumen de poro y de contenido volumétrico de agua. Sin embargo, los valores de los parámetros v y T son más dispares. Los suelos B y C, con mayor contenido de esmectitas en la fracción arcilla, presentan valores más elevados del término de retardo R (C) y del coeficiente de adsorción de Freundlich K_f (Tabla 4). En los tres casos, la adsorción no es lineal, y los valores de n_f son inferiores a la unidad.

En la figura 2 se representan las curvas BTC correspondientes al aldicarb en cada uno de los casos. La forma de estas curvas es similar, alcanzándose un máximo para un número de volúmenes de poro entre 2 y 3, si bien la pendiente de la rama ascendente parece más pro-

nunciada en los suelos B y C, con textura más gruesa y con valores más elevados del término de retardo R (C) y del coeficiente de adsorción de Freundlich K_f . Hay que señalar que en todos los casos la concentración de aldicarb en el efluente (C_E) es inferior a la concentración de alimentación (C_0), lo que da lugar a que el valor de $(C_E/C_0 \times 100)$ sea menor que 100. Así, cuando culmina el proceso de adsorción, los valores de este parámetro son 78 para el suelo A, 90 para el suelo B y 82 para el suelo C. En los tres casos aparece una rama descendente, siendo los valores de $(C_E/C_0 \times 100)$ paulatinamente menores, aunque parece alcanzarse una meseta para un número de volúmenes de poro superior a 5. El comportamiento de los suelos B y C es cualitativamente similar en este tramo de la curva, y sólo para un número de volúmenes de poro próximo a 7 parece alcanzarse una meseta, en tanto que en el suelo A esto sucede para un volumen de poro próximo a 5. Este último suelo, como ya se indicó, presenta textura más fina que los suelos B y C, y contiene menores cantidades de caliza

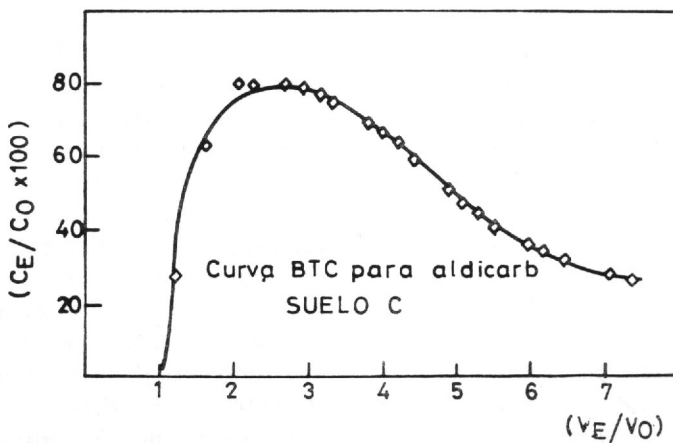
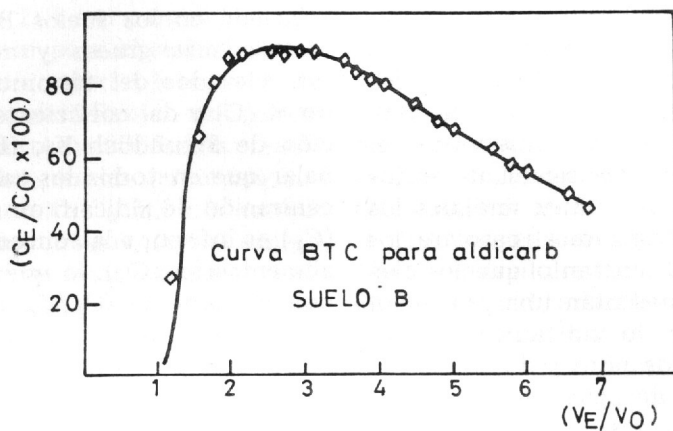
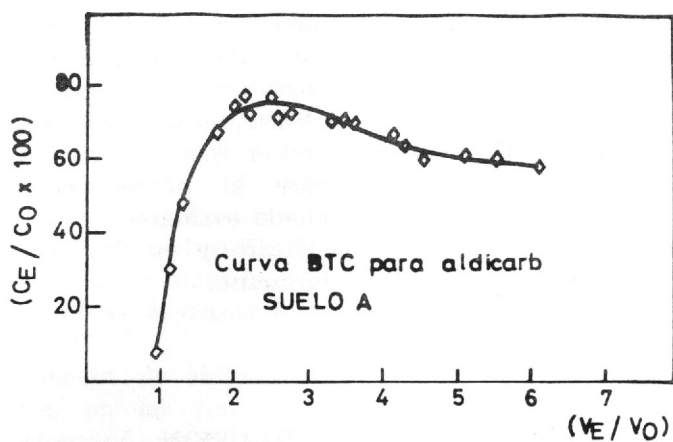


FIG. 2.—Curvas BTC obtenidas en los ensayos con aldicarb.

total, de caliza activa y de calcita.

En experimentos como los realizados, en los que la columna se ha alimentado continuamente con aldicarb, las curvas BTC debieran presentar una rama ascendente, de forma que se alcanzaría un máximo al culminar la adsorción para un valor de $(C_E/C_0 \times 100)$ igual a 100, apareciendo a continuación una meseta. Dado que esta situación no tiene lugar, hay que suponer que se esté produciendo algún proceso degradativo como consecuencia de las características del medio poroso y de las propias del plaguicida.

De acuerdo con la bibliografía, los principales productos de degradación del aldicarb en los suelos son, de una parte, su sulfóxido y su sulfona, formados por reacciones de oxidación (Bromilow y Leistra, 1980), y de otra su oxima, que aparece como consecuencia de la hidrólisis del aldicarb a pH alcalino (Bromilow *et al.*, 1986). En las condiciones de experimentación cabe destacar la formación de productos de oxidación del aldicarb como su sulfóxido y su sulfona, que además presentan a 244 nm coeficientes de extinción molar superiores al del aldicarb (Sparacino y Hines, 1976), por lo que su presencia daría lugar a que, contrariamente a lo observado, los valores de $(C_E/C_0 \times 100)$ fuesen superiores a 100. Nuestras condiciones de experimentación parecen óptimas para que el aldicarb se degrade por vía hidrolítica a su oxima, como han demostrado Bromilow *et al.* (1986) en experimentos en medio alcalino y en condiciones reductoras, si bien estos autores señalan que los iones Fe^{2+} juegan un papel muy importante en el pro-

ceso. Carecemos de valores bibliográficos del coeficiente de extinción molar de la oxima del aldicarb a 244 nm y no ha sido posible determinarlo, aunque el hecho de que la oxima del aldicarb disponga de un cromóforo menos que el aldicarb podría suponer que su coeficiente de extinción molar a 244 nm fuese inferior al del aldicarb. Si esto fuera así, se podría explicar por qué los valores de $(C_E/C_0 \times 100)$ son inferiores a 100 tras alcanzarse el máximo de la curva, y también el que esos valores sean menores en el suelo C que en el B y en éste que en el A, puesto que el suelo C es el más rico en caliza total, en caliza activa y en calcita.

Algunos de los parámetros de las columnas de suelo utilizadas en los ensayos de desplazamiento de carbofurano se indican en la Tabla 3. Los valores del flujo son muy similares en el caso de los suelos B y C, en tanto que los suelos A y C presentan valores de volumen de poro y de contenido volumétrico de agua muy similares, lo que indica que poseen una porosidad similar; siendo los valores más dispares los de los parámetros v y T. Los términos de retardo (Tabla 5) son más elevados que en el caso del aldicarb, e indican que la movilidad del carbofurano en estos suelos está condicionada por la adsorción que sufra, siendo el suelo C, con mayor contenido de esmectitas en la fracción arcilla y de materia orgánica, el que presenta un valor más elevado del término de retardo y del coeficiente de adsorción de Freundlich K_f . En los tres casos, la adsorción no es lineal, y los valores de n_f son inferiores a la unidad.

Las curvas BTC obtenidas en los

ensayos de desplazamiento de carbofurano se representan en la figura 3. Como puede observarse, el suelo A presenta un comportamiento diferente al de los suelos B y C. Así, en los suelos B y C la concentración de carbofurano en el efluente parece aumentar paulatinamente, alcanzándose virtualmente una meseta, con valores de $(C_E/C_O \times 100)$ cercanos a 100, pero sin alcanzar nunca esta cifra. Por el contrario, la curva BTC del suelo A es similar a las observadas en el caso del aldicarb, con un descenso paulatino de los valores de $(C_E/C_O \times 100)$ tras culminar la adsorción.

Parece difícil explicar los dos tipos de comportamiento observados en base a las características de los suelos. Si bien los suelos B y C son bastante similares entre sí con relación al suelo A, pues son más ricos en caliza total, en caliza activa y en calcita y poseen mayor contenido de esmectitas en la fracción arcilla, los valores de los términos de retardo difieren bastante, dándose el caso que el del suelo B es más cercano al del suelo A. En lo que respecta a la constante de adsorción de Freundlich K_f , difiere bastante de un suelo a otro, y es más elevada en el suelo C.

Como en el caso del aldicarb, la metodología seguida en los ensayos de desplazamiento en columnas de suelo debería conducir a que finalmente apareciera una meseta con valores de $(C_E/C_O \times 100)$ iguales a 100. Como se ha indicado, esto no sucede, y la única explicación que cabe es que se haya producido algún proceso de degradación que conduzca a la formación de otra u otras moléculas cuyos coeficientes de

extinción molar a 274.5 nm sean inferiores al del carbofurano.

Existen pocos datos bibliográficos sobre la degradación del carbofurano en los suelos. Según Venkatesworlu y Sethunathan (1978), el carbofurano sufre una degradación hidrolítica en suelos de arrozales sometidos a anaerobiosis, con formación de 2, 3-dihidro-2, 2-dimetil-7-hidroxibenzofurano, que es tanto más rápida cuanto más elevado es el pH del suelo. Desafortunadamente desconocemos cuál es el coeficiente de extinción molar de este producto de degradación del carbofurano a 274.5 nm, si bien es cierto que posee menos cromóforos que el carbofurano, por lo que quizás el valor de dicho parámetro a 274.5 nm sea inferior al del carbofurano. De ser así, se podría explicar lo observado, aunque parcialmente, pues lo cierto es que el suelo A, que es el que posee menor contenido de calcita, de caliza total y de caliza activa, es al mismo tiempo el que presenta valores más bajos de $(C_E/C_O \times 100)$ tras culminar la adsorción.

Quizás sean otras las razones que conduzcan a la degradación del carbofurano en los suelos estudiados. Así, ciertos carbamatos insecticidas como el aldicarb, el metomilo y el oxamilo sufren degradación por el ión Fe^{2+} y por los óxidos de hierro amorfos presentes en el suelo (Bromilow *et al.*, 1986; Revilla *et al.*, 1991). Recientemente, hemos comprobado que el carbofurano también se degrada en suelos ricos en esos constituyentes (Mora y Revilla, datos sin publicar), aunque desconocemos aún la naturaleza del producto de degradación. Otro factor a tener en cuenta para tratar de explicar el

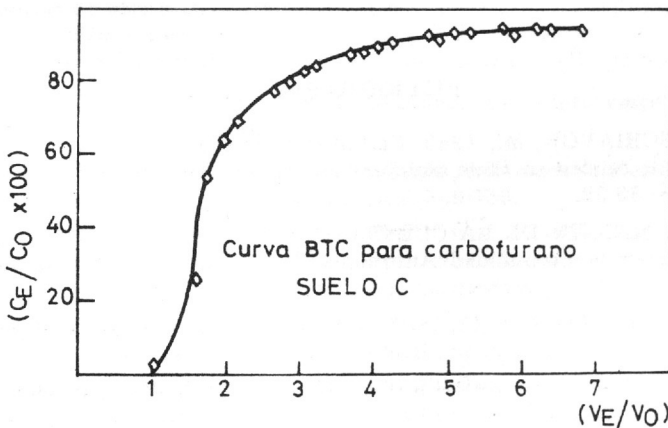
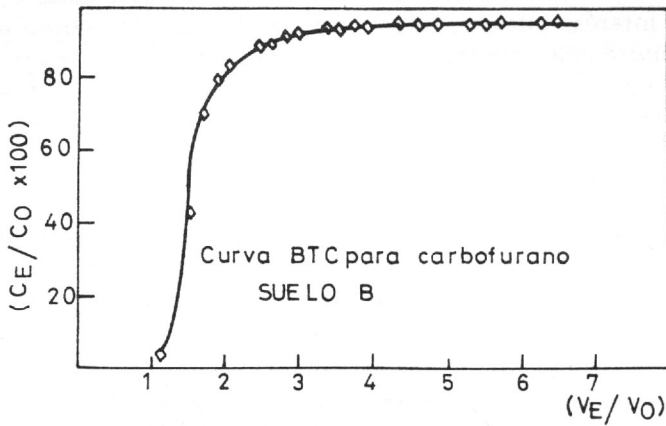
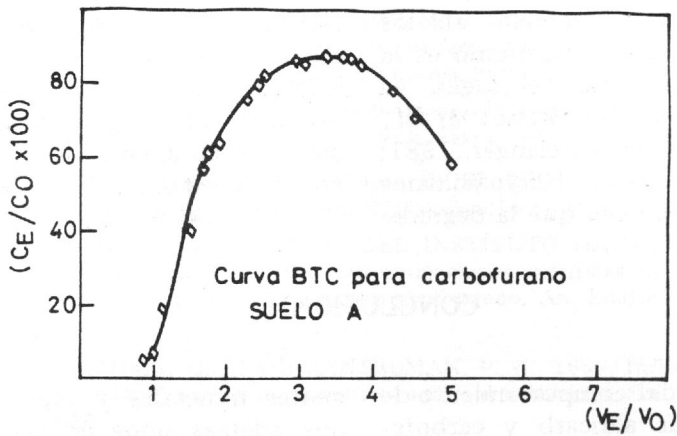


FIG. 3.—Curvas BTC obtenidas en los ensayos con carbofurano.

comportamiento observado en los experimentos con carbofurano es la actividad microbiana del suelo, ya que ciertos autores (Felsot *et al.*, 1981; Greenhalgh y Belanger, 1981; Venkateswarlu *et al.*, 1977; Williams *et al.*, 1976) indican que la degrada-

ción del carbofurano en los suelos puede estar muy relacionada con la actividad de los microorganismos presentes, si bien carecemos de datos experimentales que apoyen esta explicación.

CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento de los plaguicidas aldicarb y carbofurano en columnas de suelo mediante la metodología descrita anteriormente parece de interés, pues no sólo permiten estimar cualitativamente la distinta movilidad de uno y otro plaguicida en los suelos y su distinto grado de adsorción por sus compo-

nentes minerales y orgánicos, sino que además pone de manifiesto la existencia de procesos degradativos que pueden afectar tanto a la eficacia de los tratamientos como a la contaminación de los mantos acuíferos por esos plaguicidas o por sus productos de degradación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco (Plan de Formación de Personal de Investigación) y la de la Universidad Autónoma de

Madrid (Fondo de Grupos Precompetitivos de Investigación). Así mismo, dan las gracias al Dr. José Luis Martín de Vidales Villar por su inestimable ayuda en la realización de los diagramas de difracción de rayos X.

BIBLIOGRAFIA

- ACHIK, J. and SCHIAVON, M., 1989. Carbofuran transfer and persistence in drained agricultural soils related to their structure and adsorption properties. *Ecotox. Environ. Safety*, 18: 83-92.
- APAOLAZA, A., MARTIN DE LA CUESTA, F. y MARZANA, I., 1988. Situación de los plaguicidas en la Comunidad Autónoma Vasca. Servicio Vasco de Salud-Osakidetza, Vitoria.
- BILKERT, J. R. and RAO, P. S. C., 1985. Sorption and leaching of three nonfumigant nematicides in soils. *J. Environ. Sci. Health B*, 20: 1-26.
- BOYOUCOS, G. L., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.*, 54: 464-465.
- BRINDLEY, G. W. and BROWN, G., 1980. Clay Minerals and their X-ray Diffraction Identification. Mineralogical Society Monograph n^o 5.

- BROMILOW, R. H., BRIGGS, G. G., WILLIAMS, M. R., SMELT, J. M., TUIWSTRA, L. G. M. Th. and TRAAG, E. A., 1986. The role of ferrous ions in the rapid degradation of oxamyl, methomyl and aldicarb in anaerobic soils. *Pestic. Sci.*, 17: 535-547.
- BROMILOW, R. H. and LEISTRA, M., 1980. Measured and simulated behaviour of aldicarb and its oxidation products in fallow soils. *Pestic. Sci.*, 11: 389-395.
- CADAHIA, C., 1973. Determinación simultánea de nitrógeno y fósforo en suelos y plantas con un sistema autoanalizador. *An. Edafol. Agrobiol.*, 32: 479-488.
- COMISION DE METODOS ANALITICOS DEL INSTITUTO NACIONAL DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA, 1973. Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. I. pH, materia orgánica y nitrógeno. *An. Edafol. Agrobiol.*, 32: 1153-1172.
- DAVIDSON, J. M., RIECK, C. E. and SANTELMAN, P. W., 1968. Influence of water flux and porous material on the movement of selected herbicides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32: 629-633.
- FELSOT, A., MADDOX, J. V. and BRUCE, W., 1981. Enhanced microbial degradation of carbofuran in soils with histories of Furadan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 26: 781-785.
- GALET, M. P., 1951. Le dosage du calcaire actif et l'appréciation du pouvoir clorosant des sols. *Progres Agric. Vitic.*, 136: 277-282.
- GREENHALGH, R. and BELANGER, A., 1981. Persistence and uptake of carbofuran in a humic mesisol and the effects of drying and storing soil samples on residue levels. *J. Agric. Food Chem.*, 29: 231-236.
- GUITIAN, F. y CARBALLAS, T., 1976. Técnicas de análisis de suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- LEISTRA, M., SMELT, J. H. and LEXMOND, T. M., 1976. Conversion and leaching of aldicarb in soil columns. *Pestic. Sci.*, 7: 471-482.
- MELICH, A., 1948. Determination of cation and anion exchange properties of soils. *Soil Sci.*, 66: 429-445.
- RAO, P. S. C. and DAVIDSON, J. M., 1979. Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soil. *Water Res.*, 13: 375-380.
- REVILLA, E., MARCOS, J. M. y RODRIGUEZ-FONTOA, B., 1991. Influencia de las formas amorfas de hierro en el comportamiento del oxamilo y del metomilo en algunos sustratos utilizados en enarenados. *Actas del VII Simposio Internacional de Plaguicidas en Suelos y Plantas-II European Pesticide Workshop.* (En prensa).
- SALINITY LABORATORY STAFF, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. U. S. D. A. Handbook n.º 60.
- SPARACINO, C. M. and HINES, J. W., 1976. High-performance liquid chromatography of carbamate pesticides. *J. Chromatogr. Sci.*, 14: 549-556.
- VAN GENUTCHEN, M. Th. and CLEARY, R. W., 1979. Movement of solutes in soils. Computer-simulated and laboratory results. In: "Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models", 349-386, Ed. por G. H. Bolt. Elsevier, Amsterdam.
- VAN GENUTCHEN, M. Th., DAVIDSON, J. M. and WIERENGA, P. J., 1974. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 29-35.
- VENKATESWARLU, K., GONDA, T. K. S. and SETHUNATHAN, N., 1977. Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils. *J. Agric. Food. Chem.*, 25: 533-536.
- VENKATESWARLU, K. and SETHUNATHAN, N., 1978. Degradation of carbofuran

in rice soils as influenced by repeated applications and exposure to aerobic conditions following anaerobiosis. *J. Agric. Food. Chem.*, 26: 1148-1151.

WALKEY, A. A., 1947. Critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils. Effects of variations and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.*, 63: 261-264.

WILLIAMS, I. H., PEPIN, H. S. and BROWN, M. J., 1976. Degradation of carbofuran by soil microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 15: 244-249.

Recibido: 4-3-91.

Aceptado: 2-1-92.