

UCH-FC
Q. Ambiental
G 643
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS -ESCUELA DE PREGRADO

**“Determinación del coeficiente de distribución de plaguicidas
en suelo y su potencial movilidad hacia cuerpos de agua,
utilizando técnicas isotópicas”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de
los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

MARCELA ANGÉLICA GONZÁLEZ MORENO

Director del Seminario de Título:

Dra. Adriana Nario Mouat

Profesor Patrocinante:

M. Cs. Sylvia Violeta Copaja

Enero 2015

Santiago - Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el Sr(ta).

Marcela González Moreno

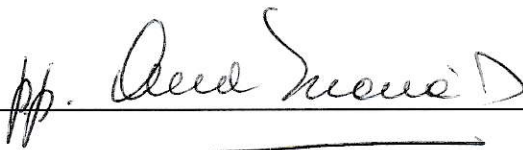
“Determinación del coeficiente de distribución de plaguicidas en suelo, utilizando técnicas isotópicas y su potencial movilidad hacia cuerpos de agua”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dra. Adriana Nario Mouat

Director Seminario de Título




M. Cs. Sylvia Violeta Copaja

Profesor Patrocinante




M. Cs. Héctor Bravo

Presidente



Dra. Marcia Cazanga

Corrector



Santiago de Chile, 09/03/15

Agradezco a mi madre y hermanos por apoyarme incondicionalmente.

A mi familia por inculcar en mí el desafío de superación.

A Cristian W. por su constante entrega de tiempo y apoyo.

A mis amigos Alicia y Jonás por hacer de estos 5 años una etapa inolvidable.

Agradecimientos

Agradezco profundamente el apoyo entregado por el Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, en especial a la profesora Sylvia C. por entregar su apoyo constante y motivación en el proceso de formación académica.

Agradezco también a la Sección de Agricultura de la Comisión Chilena de Energía Nuclear por su acogida, tiempo y paciencia entregada a lo largo del desarrollo del seminario de título. Estaré siempre agradecida de Adriana, Ana María y Ximena por entregarme esta oportunidad tanto de equivocarme como aprender de lo académico y lo emocional.

Ambos laboratorios y sus equipos con una calidad humana excepcional lograron cambiar mi pensamiento acerca del trabajo de laboratorio, ahora puedo decir, que éste es el camino que por ahora quiero seguir.

INDICE DE CONTENIDOS

I	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Antecedentes generales	1
1.1.1	Plaguicidas	1
1.1.2	Clasificación de los plaguicidas	2
1.1.3	Problemática ambiental	3
1.1.4	Plaguicidas en Chile	4
1.2	Evolución de los plaguicidas en el suelo	7
1.2.1	Adsorción de los plaguicidas en el suelo	9
1.2.2	Factores que influyen en la adsorción del plaguicida	11
1.3	Modelo de la adsorción de plaguicidas.....	13
1.3.1	Isotermas de adsorción	13
1.3.2	Isoterma de Freundlich	14
1.3.3	Constante de adsorción de Freundlich (Kf)	15
1.3.4	PIRI (Pesticide impact rating index).....	17
1.4	Técnicas isotópicas	19
1.4.1	Isótopos y Radioactividad	19
1.4.2	Aplicación en agricultura.....	20
1.4.3	Contador de centelleo líquido (CCL)	21
1.5	Plaguicidas en estudio.....	23

1.5.1	Atrazina.....	23
1.5.2	Carbaril	25
1.5.3	Clorpirifos.....	27
1.5.4	Diazinón.....	29
1.5.5	Glifosato.....	31
1.5.6	Tebuconazol	33
1.6	Hipótesis	36
1.7	Objetivos.....	36
1.7.1	Objetivo general.....	36
1.7.2	Objetivos específicos.....	36
II	MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1	Materiales	37
2.2	Procedimiento experimental	39
2.2.1	Recolección de la muestra	39
2.2.2	Plaguicidas estudiados	42
2.2.3	Caracterización físico-química de las 4 profundidades del suelo .	46
2.2.4	Preparación de soluciones de plaguicidas	47
2.2.5	Determinación de curvas de adsorción	49
2.2.6	Determinación del límite de detección y cuantificación del equipo	
CCL	56
2.3	Evaluación por PIRI.....	57

2.3.1	Parámetros utilizados en PIRI	57
III	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
3.1	Parámetros físicos y químicos del suelo Traiguén	62
3.2	Isotermas de adsorción	64
3.2.1	Atrazina.....	64
3.2.2	Carbaril	66
3.2.3	Clorpirifos.....	68
3.2.4	Diazinón.....	69
3.2.5	Glifosato.....	71
3.2.6	Tebuconazol	72
3.3	Porcentaje de adsorción	73
3.4	Parámetro de Freundlich.	76
3.4.1	Coefficientes de distribución normalizado (Koc).....	80
3.5	Recuperación del método.....	82
3.6	Pesticide Impact Rating Index (PIRI).....	84
IV	CONCLUSIONES	94
V	REFERENCIAS.....	96
VI	ANEXOS	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Plaguicidas vendidos en el país según serie, año 2007. (SAG, 2007)	5
Tabla 2: Rangos de Koc (INECC, 2011).	17
Tabla 3: Unidades de medida de la actividad y sus equivalencias (FAO/OIEA, 2001).	22
Tabla 4: Propiedades físico-químicas de Atrazina.	24
Tabla 5: Propiedades físico-químicas de Carbaril.	26
Tabla 6: Propiedades físico-químicas de Clorpirifos.	28
Tabla 7: Propiedades físico-químicas de Diazinón.	30
Tabla 8: Propiedades físico-químicas de plaguicida Glifosato.	32
Tabla 9: Propiedades físico-químicas de Tebuconazol.	34
Tabla 10: Usos del suelo:	40
Tabla 11: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Atrazina.	49
Tabla 12: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Carbaril.	50
Tabla 13: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Clorpirifos.	50
Tabla 14: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Diazinón.	50
Tabla 15: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Glifosato.	51
Tabla 16: Curvas de adsorción para ¹⁴ C-Tebuconazol.	51
Tabla 17: Temperaturas de secado para cada plaguicida.	54
Tabla 18: Características del suelo	58
Tabla 19: Características del entorno en el período de interés	59
Tabla 20: Características de los plaguicidas agrícolas Atrazina, Carbaril y Clorpirifos.	60

Tabla 21: Características de los plaguicidas agrícolas Diazinón, Glifosato y Tebuconazol.....	61
Tabla 22: Características físico químicas del suelo Serie Traiguén, profundidad 0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm.	62
Tabla 23: Porcentajes de adsorción de Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol en las 4 profundidades del suelo.	74
Tabla 24: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Atrazina. .	76
Tabla 25: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Carbaril. ...	76
Tabla 26: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Clorpirifos.	77
Tabla 27: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Diazinón..	77
Tabla 28: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Glifosato. .	77
Tabla 29: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Tebuconazol.....	78
Tabla 30: Coeficiente de adsorción normalizado (Koc) para Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol.....	80
Tabla 31: Porcentajes de recuperación de Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol en las 4 profundidades del suelo.	ci83

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie – total país, año 2007. (SAG, 2007).....	5
Figura 2: Plaguicidas vendidos por región el año 2007.....	6
Figura 3: Dinámica de los plaguicidas en el suelo	7
Figura 4: Estructura molecular de Atrazina.	25
Figura 5: Estructura molecular de Carbaril.....	27
Figura 6: Estructura molecular de Clorpirifos	29
Figura 7: Estructura molecular de Diazinón.	31
Figura 8: Estructura molecular de Glifosato.	33
Figura 9: Estructura molecular de Tebuconazol.....	35
Figura 10: Diagrama de la Cuenca del río Traiguén.....	39
Figura 11: Imagen satelital del lugar de muestreo	41
Figura 12: Atrazina marcado con ^{14}C	42
Figura 13: Carbaril marcado con ^{14}C	43
Figura 14: Clorpirifos marcado con ^{14}C	44
Figura 15: Diazinón marcado con ^{14}C	44
Figura 16: Glifosato marcado con ^{14}C	45
Figura 17: Tebuconazol marcado con ^{14}C	46
Figura 18: Agitador de pulso horizontal.....	52
Figura 19: Centrifuga termorregulada.	53
Figura 20: Equipo Contador de Centelleo Líquido	54
Figura 21: Equipo Oxidizador Biológico.	55

Figura 22: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en 4 profundidades del suelo.....	64
Figura 23: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Carbaril en 4 profundidades del suelo.	66
Figura 24: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en 4 profundidades del suelo.....	68
Figura 25: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Diazinón en 4 profundidades del suelo.....	69
Figura 26: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en 4 profundidades del suelo.....	71
Figura 27: Isotherma de adsorción de ¹⁴ C-Tebuconazol en 4 profundidades del suelo.....	72
Figura 28: Potencial de movilidad hacia el rio considerando una profundidad del suelo de 0-10 cm.	85
Figura 29: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en el rio.....	85
Figura 30: Potencial de movilidad hacia agua subterránea.....	86
Figura 31: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en agua subterránea.	87
Figura 32: Potencial de movilidad hacia el estero considerando una profundidad del suelo de 0-10 cm.	88
Figura 33: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en el estero.....	88
Figura 34: Potencial de movilidad hacia el rio, considerando una profundidad de 0-40 cm.....	90
Figura 35: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en el rio.....	90
Figura 36: Potencial de movilidad hacia agua subterránea.....	91
Figura 37: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en agua subterránea.	91

Figura 38: Potencial de movilidad hacia el estero, considerando una profundidad 0-40 cm.....	92
Figura 39: Riesgo de toxicidad para <i>Daphnia spp</i> en estero.....	92

RESUMEN

Los insecticidas Carbaril, Clorpirifos y Diazinón, los herbicidas Atrazina y Glifosato y el fungicida Tebuconazol son plaguicidas ampliamente utilizados en la agricultura. Debido al gran uso de estos productos es que el conocimiento de sus destinos luego de la aplicación es importante, de este modo se puede prevenir y minimizar la contaminación o disminución de la calidad de diferentes compartimientos ambientales como el suelo y el agua.

En este trabajo se estudió la adsorción de los plaguicidas ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Carbaril, ^{14}C -Clorpirifos, ^{14}C -Diazinón, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Tebuconazol mediante isotermas de adsorción a través del método de equilibrio en Batch en un suelo agrícola de la Región de la Araucanía en 4 profundidades (0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm). El punto de muestreo se encuentra cercano al río Traiguén y a un estero.

Se aplicó a las isoterma de adsorción el modelo de Freundlich con el objeto de obtener la constante de distribución de Freundlich (K_f) y posteriormente la constante de adsorción normalizada según el contenido de materia orgánica (K_{oc}). Además se obtuvo el potencial de movilidad y toxicidad de los plaguicidas en cuerpos de agua cercanos al lugar de estudio mediante el programa Pesticide Impact Rating Index (PIRI).

Se consideró para las curvas de adsorción 5 concentraciones para cada plaguicida sin marcar, a esta solución se agregó plaguicida marcado con ^{14}C para así lograr una determinada actividad. Las soluciones fueron agregadas a CaCl_2 0,01 M en una relación suelo:solución de 1:2. El tiempo de equilibrio fue de 24 horas con agitación de pulso horizontal continuo a 170 rpm.

La concentración de plaguicida adsorbido se determinó por la diferencia entre la concentración de plaguicida agregado y la concentración de plaguicida no adsorbido para lo que se cuantificó la actividad (dpm) de la muestra en un Contador de Centelleo Líquido (CCL). Además el suelo con el plaguicida adsorbido se combustionó en un Oxidizador Biológico donde las moléculas de plaguicida marcado se degradan hasta CO_2 , con esta metodología se determina la recuperación del método, Atrazina y Carbaril se encuentran dentro de los rangos aceptados (70-120%).

Los Koc obtenidos indican que Atrazina presenta una adsorción débil (Koc entre 143 y 227 L Kg^{-1}) al igual que Carbaril (Koc entre 204 y 374 L Kg^{-1}), Clorpirifos y Tebuconazol presentaron una adsorción de baja a moderada con Koc entre 318 a 618 L Kg^{-1} y Koc entre 408 y 554 L Kg^{-1} respectivamente. Glifosato presento una adsorción fuerte en las 4 profundidades estudiadas (Koc entre 10887 y 19082 L Kg^{-1}).

Finalmente el potencial de movilidad de los plaguicidas fue determinado mediante el programa Pesticide Impact Rating Index (PIRI) donde se obtuvo que la posibilidad de que los plaguicidas lleguen al río Traiguén son muy bajas mientras que la posibilidad de que alcancen el estero aumentó levemente para Carbaril, Atrazina, Diazinón y

Clorpirifos. Tebuconazol es el que presentó una alta posibilidad de alcanzar la napa freática, seguido de Atrazina, Glifosato y Carbaril con una posibilidad media.

ABSTRACT

The Carbaryl, Diazinon and Chlorpyrifos insecticides, herbicides Atrazine and Glyphosate and the fungicide Tebuconazole are widely used pesticides in agriculture. Due the large use of this products that is important the knowledge of their destiny after their application. This way you can prevent and minimize pollution and decreased quality of different environmental compartments like soil and water.

In this work, the adsorption of pesticides ^{14}C -Atrazine, ^{14}C -Carbaryl, ^{14}C -Chlorpyrifos, ^{14}C -Diazinon, ^{14}C -Glyphosate-and ^{14}C -Tebuconazol was studied by adsorption isotherms through the Batch equilibrium method in an agricultural soil in the region of Araucanía in 4 depths (0-10, 10-20, 20-30 and 30-40 cm). To the adsorption isotherm was applied the model of Freundlich to obtain distribution Freundlich constant (Kf) and subsequently the normalized adsorption constant depending on the content of organic matter (Koc). Besides the potential mobility and toxicity of pesticides on nearby bodies of water to the study site by the Pesticide Impact Rating Index program was obtained.

Was considered for adsorption curves 5 concentrations for each pesticide unchecked, this solution pesticide was marked by an addition of ^{14}C -so to achieve a given activity.

The solutions were added to 0.1 M CaCl_2 in a ratio soil: solution of 1: 2. The equilibration time was 24 hours with continuous agitation at 170 rpm horizontally pulse.

Adsorbed pesticide concentration was determined by the difference between the concentration of pesticide added and the adsorbed pesticide concentration for which no activity (dpm) in the sample was quantified in a liquid scintillation counter (CCL). In

addition the ground with the adsorbed pesticide was put to combustion in a Biological Oxidizer where pesticide molecules are degraded to CO₂ marking, this methodology recovery method is determined, which are considered low in this study.

Koc indicate that has a weak adsorption Atrazine (Koc between 143 and 227 L kg⁻¹) as Carbaryl (Koc between 204 and 374 L kg⁻¹), Chlorpyrifos and Tebuconazole showed an adsorption of low to moderate with Koc between 318-618 L kg⁻¹ and Koc between 408 and 554 L kg⁻¹ respectively.

Glyphosate present a strong adsorption on the 4 depths studied (Koc between 10887 and 19082 L kg⁻¹).

Finally the potential for pesticide mobility was determined by the Pesticide Impact Rating Index program where it was found that the possibility that pesticides arrived at the river Traiguén were very low, while the possibility of reaching the estuary increased slightly for Carbaryl, Atrazine, Diazinon and Chlorpyrifos. Tebuconazole is the one that had a high chance of reaching the water table, followed by Atrazine, Glyphosate and Carbaryl with average possibility.

I INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Plaguicidas

Los pesticidas o plaguicidas son sustancias químicas naturales o sintéticas destinadas al control de pestes y plagas en especies vegetales, las que pueden ser orgánicas como inorgánicas y están destinados principalmente a ser utilizados en la agricultura, su uso ha tenido un aumento sostenido en los últimos años debido al crecimiento de la población mundial y a las necesidades alimentarias, generando un importante desarrollo económico para los países.

El primer plaguicida sintético utilizado fue el DDT (1,1,1 tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano), un insecticida organoclorado que ayudó no solo al control de plagas en cultivos sino que también al control de los vectores causantes de enfermedades como la malaria y la peste amarilla. Este plaguicida marcó el inicio de nuevas posibilidades para el área de la agricultura.

Los plaguicidas se utilizan para alcanzar cuatro principales objetivos (Solomon, 2013):

- ✓ Aumentar las cosechas y la calidad de la producción de alimentos en agricultura
- ✓ Proteger la salud humana y la de los animales domésticos
- ✓ Preservar los bosques y fuentes de fibra
- ✓ Mejorar las oportunidades de recreación

Del mismo modo la mala utilización o aplicación de estos productos puede traer importantes consecuencias como por ejemplo:

- ✓ Contaminación de los suelos
- ✓ Contaminación de las aguas superficiales y/o subterráneas
- ✓ Resistencia de los organismos a los diferentes plaguicidas
- ✓ Eliminación de organismos no blanco

1.1.2 Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas pueden ser categorizados bajo diferentes criterios y características, algunas de las clasificaciones son según:

- El tipo de organismo que controlan: Fungicidas (hongos), insecticidas (insectos), herbicidas (malezas), rodenticidas (ratones), acaricidas (ácaros), bactericidas (bacterias), nematocidas (nemátodos), molusquicidas (moluscos), avicidas (aves) (Miranda, 2013):
- Composición química: pueden ser inorgánicos (derivados del cobre y de mercurio) u orgánicos dentro de los cuales se encuentran los organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, piretroides entre otros (Miranda, 2013):
- Modo de acción: existen 3 principales modos, los cuales indican como el plaguicida llega a al organismo, es decir, por contacto en donde el plaguicida ingresa al organismo por la superficie de éste, por inhalación, donde el plaguicida ingresa por las vías respiratorias del

organismo o por ingestión donde el organismo debe ingerir el plaguicida (Puerta, 2011).

- Mecanismo de acción: con acción neurotóxica inhibiendo la acetilcolinesterasa, acetilcolina entre otros, con acción inhibidora del crecimiento o con acción en la regulación de la energía (IRAC 2001).
- La toxicidad: se puede realizar una clasificación toxicológica del plaguicida dependiendo del LD₅₀ de mg/kg de masa corporal indicando si el plaguicida es ligeramente tóxico, moderadamente tóxico, altamente tóxico y extremadamente tóxico (Catálogo cicoplafest, 2008).
- La formulación: en el mercado se pueden encontrar plaguicidas granulados los que pueden ser aplicados directamente o previamente disueltos, líquidos y líquidos emulsionables, que pueden ser aplicados directamente o en una disolución y en forma de emulsiones que se aplican luego de ser disueltos en agua (Sanchez, 1984).

1.1.3 Problemática ambiental

Debido al uso excesivo y mal manejo de los plaguicidas se ha originado una gran contaminación ambiental, al quedar como residuos ampliamente distribuidos en las cosechas, suelo, agua y aire como también a los alrededores de los lugares de su uso. Debido a esto, y teniendo en cuenta la toxicidad relativamente alta de algunos de ellos, es de gran importancia el estudio de la persistencia e interacción de estos compuestos con el ambiente, con el fin de conocer su comportamiento y efecto y poder emplear medios para reducirlo (Sanchez, 1984).

La gran variedad de plaguicidas y sus diferentes características físicas, químicas y biológicas hacen necesario obtener amplio conocimiento de los procesos y destinos a los que son sometidos en cada aplicación.

1.1.4 Plaguicidas en Chile

En Chile, todo plaguicida de uso agrícola que se importe, fabrique, exporte, distribuya, comercialice o use en el país, debe contar previamente con la autorización de Servicio Agrícola y Ganadero, (SAG, 2007).

Como consecuencia de la gran cantidad de plaguicidas utilizados, su amplio espectro de aplicaciones y sus diferentes propiedades físico-químicas, estos compuestos han sido detectados en todos los compartimientos ambientales, es decir en el agua, suelo y aire (Planas y col, 1998).

Según la lista de plaguicidas con autorización vigente, emitida por el Servicio Agrícola y Ganadero existen 1155 formulaciones diferentes de plaguicidas (SAG, 2014). Los cuales se clasifican por tipo. Los valores porcentuales de las ventas realizadas el 2007 se muestran en la figura 1.

Tabla 1: Plaguicidas vendidos en el país según serie, año 2007. (SAG, 2007)

Serie	Tipo de plaguicidas	Total (kg/L)
1000	Insecticidas, Rodenticidas, Acaricidas	9.983.174,59
2000	Fungicidas, Bactericidas	36.823.067,08
3000	Herbicidas	8.140.140,48
4000	Misceláneos	3.887.151,33
Total general		58.833.533,28

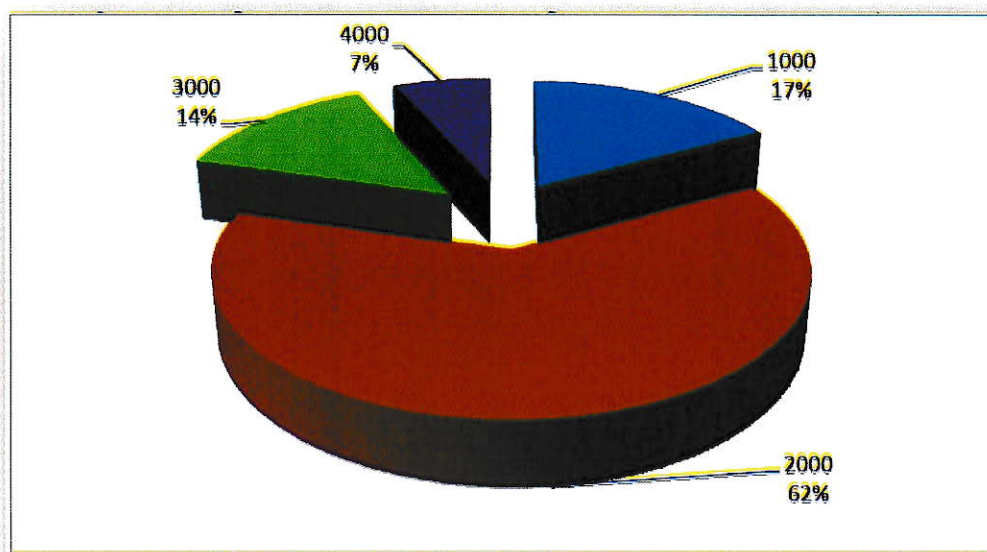


Figura 1 : Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie – total país, año 2007. (SAG, 2007).

La mayor producción agrícola y ganadera del país se encuentra concentrada en el sur del país, en consecuencia, las mayores ventas de plaguicidas se encuentran en ésta zona lo cual se ve reflejado en la figura 2, donde se muestra la cantidad en kg L⁻¹ de plaguicidas vendidos por región.

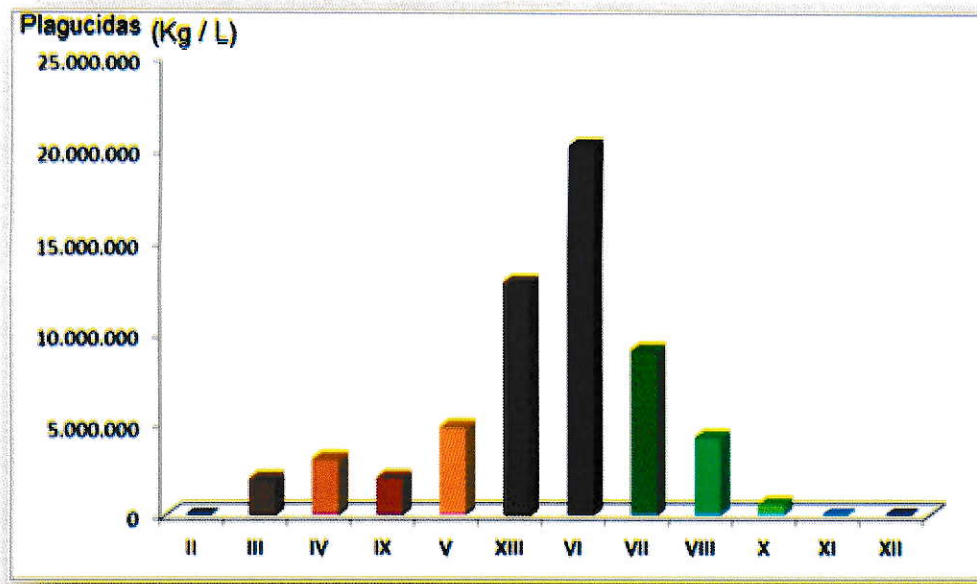


Figura 2: Plaguicidas vendidos por región el año 2007. (SAG, 2007)

1.2 Evolución de los plaguicidas en el suelo

Los plaguicidas utilizados para erradicar, prevenir o controlar plagas no solo afectan a los organismos indeseados, sino que también a otros seres vivos, la forma de identificar posibles efectos secundarios es analizando los diferentes destino y procesos a los que los plaguicidas se ven enfrentados luego de su aplicación.

La dinámica de los plaguicidas en el suelo se ve afectado por procesos físicos y químicos los cuales se indican en el siguiente diagrama (Figura 3):

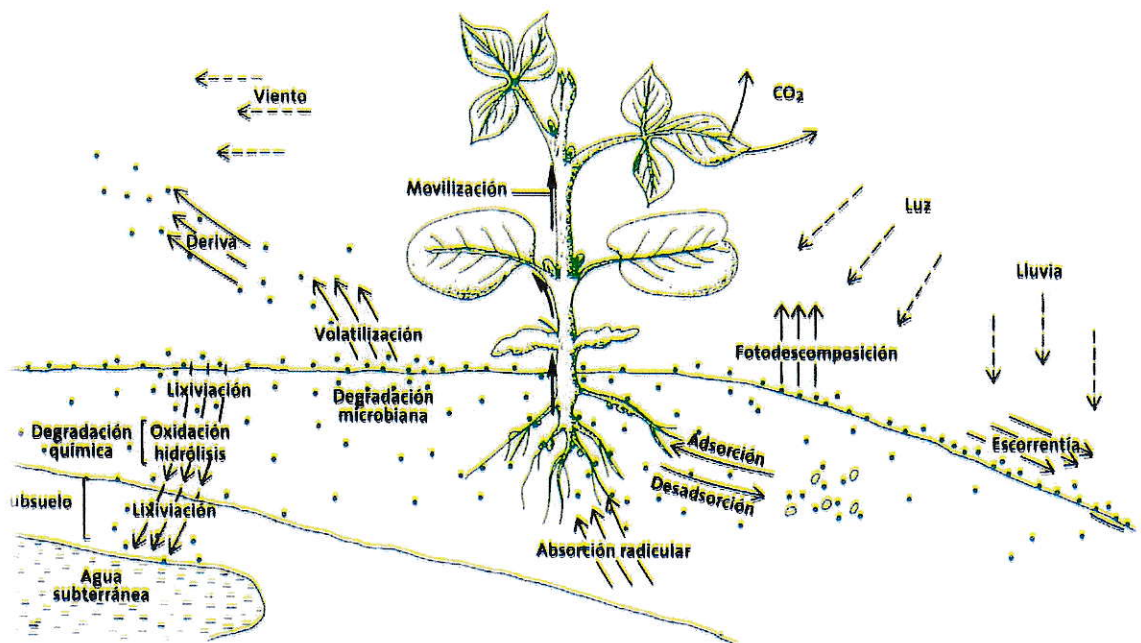


Figura 3: Dinámica de los plaguicidas en el suelo (Kogan, 2003)

Los procesos implicados en la dinámica del plaguicida en el suelo se explican a continuación (SAG, 2002):

- Procesos de acumulación

La absorción ocurre por contacto o ingestión, una vez absorbidos la mayoría de los plaguicidas se degradan, sin embargo algunos residuos de plaguicidas pueden permanecer dentro de la planta o algún organismo finaliza su ciclo de vida o es destruida.

Adsorción es la unión de los plaguicidas a los coloides del suelo, la cantidad adsorbida varía con el tipo de plaguicida como con la humedad del suelo, pH, materia orgánica y textura del suelo. Los plaguicidas son fuertemente adsorbidos en suelos con un alto contenido de arcilla y materia orgánica.

- Procesos de transformación

La degradación es el proceso mediante el cual el plaguicida pierde sus propiedades originales. Se encuentran 3 tipos principales de degradación:

Degradación fotoquímica: es la degradación por la luz solar, se debe tener especial cuidado al momento de su aplicación ya que algunos plaguicidas se degradan rápidamente por esta vía.

Degradación microbiana: Es la descomposición por medio de microorganismos, tiende a aumentar cuando las temperaturas son más altas; el pH, la humedad y la cantidad de oxígeno en el suelo son adecuadas para su crecimiento.

Degradación química: es la destrucción de los plaguicidas por reacciones químicas que ocurren en el suelo, la reacción está influenciada por la capacidad del plaguicida de unirse al suelo.

- Procesos de difusión o traslado

Escorrentía: Proceso por el cual el plaguicida es arrastrado por la superficie inclinada del suelo, produciéndose una pérdida del mismo, por lo que se recomienda que la aplicación no ocurra en días de precipitaciones.

Lixiviación: es el movimiento descendente de los plaguicidas a través del perfil del suelo, debido a este movimiento el plaguicida puede llegar a aguas subterráneas como superficiales. Si bien es cierto que la lixiviación depende de la solubilidad del plaguicida no están relacionadas de manera proporcional, es decir, que la lixiviación está determinada por las interacciones del agroquímico con el suelo, por lo que las precipitaciones o el riego no serán un factor determinante.

Volatilización: es la pérdida del plaguicida en forma de vapor, este proceso depende principalmente de la presión de vapor (presión necesaria para evitar la volatilización) de cada plaguicida como de la temperatura.

1.2.1 Adsorción de los plaguicidas en el suelo

Los plaguicidas orgánicos son sustancias que pueden interactuar con la fracción sólida del suelo por una serie de mecanismos que principalmente incluyen interacción hidrófoba, intercambio de ligandos, unión por puentes de hidrógeno, uniones de Van der Waals e intercambio iónico. La adsorción de estos productos está fuertemente relacionada con el contenido de materia orgánica del suelo, así también como con el tipo de filosilicatos de arcilla y óxidos de hierro y de aluminio (Díaz, 2007).

La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte orgánica (materia orgánica) y una parte inorgánica (minerales de la arcilla). Las interacciones entre las moléculas de plaguicidas y de las fracciones coloidales del suelo está fuertemente relacionada con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas del plaguicida en donde la adsorción se genera por fuerzas de Van der Waals, especialmente en moléculas apolares y capacidad de intercambio iónico en plaguicidas catiónicos, enlaces por puente de hidrógeno, especialmente en moléculas no iónicas polares (Sanchez, 1984).

Las partículas de arcilla y materia orgánica se encuentran cargadas positiva y negativamente atrayendo aniones y cationes respectivamente lo que permite que moléculas e iones puedan ser fijados aunque no permanentemente (Kogan, 2003). La adsorción de los plaguicidas a las partículas dependerá también de las propiedades de ionización de éstos los cuales a su vez dependerán del pH de la solución suelo.

La adsorción es uno de los principales procesos por los que pasan los plaguicidas en el suelo y de esto depende su disponibilidad, es decir, el plaguicida pierde la capacidad de controlar o atacar la plaga al quedar retenido por los coloides del suelo y de la materia orgánica. Así la adsorción determina la lixiviación, la disponibilidad y la degradación en un proceso dinámico alcanzando un equilibrio entre el plaguicida adsorbido y la solución suelo, esta última es la forma en que se encuentra disponible para la absorción radicular por las plantas y la degradación microbiana (Kogan, 2003).

Debido a estas características es que el estudio del comportamiento de los plaguicidas en los suelos es fundamental para poder predecir y/o prevenir el potencial efecto contaminante de suelos y agua subterránea y superficial.

1.2.2 Factores que influyen en la adsorción del plaguicida

La dinámica de los plaguicidas está directamente influenciada por las características del medio, del producto y del ambiente. Si cambia alguna de las propiedades o características la dinámica del plaguicida en el suelo podría variar, por lo tanto es necesario conocer que factores se deben considerar al momento de estudiar o predecir la dinámica del plaguicida en el suelo y por ende su potencial retención y movilización del mismo.

La adsorción del plaguicida está fuertemente influenciada por:

Características del suelo (Morell, 1998):

- ✓ Contenido en arcillas: mientras mayor sea el contenido de arcillas del suelo, mayor será la capacidad de adsorción ya que éstas presentan una alta capacidad de adsorción de plaguicidas cargados positivamente.
- ✓ Contenido de materia orgánica: suelos con alto contenido de materia orgánica adsorben los plaguicidas y favorecen los procesos de transformación y degradación de los mismos, en consecuencia su transporte hacia aguas subterráneas se ve inhibido.

- ✓ Textura, estructura y porosidad: influye en la capacidad de lixiviación hacia las aguas subterráneas en consecuencia a mayor porosidad el plaguicida será transportado más rápido a través del suelo.
- ✓ pH: los diferentes pH que puede presentar el suelo determinará la carga superficial que tendrán los componentes con carga variable del suelo y de los plaguicidas ionizables.

Características del plaguicida (Miranda, 2014).

- ✓ Estructura molecular: determina en gran manera el grado de adsorción del plaguicida y las interacciones responsables del proceso. Algunas de las características que influyen en la adsorción del plaguicida son los tipos de grupos funcionales y sustituyentes de la estructura, efecto estérico, insaturaciones entre otros.
- ✓ Solubilidad: la solubilidad en agua del plaguicida es proporcional a la capacidad de movilidad de éste, es decir, a mayor solubilidad el plaguicida no se adsorberá y podrá moverse en la solución suelo o habrá un proceso de desorción al momento que esté en contacto con agua.

Factores ambientales (Kogan, 2003).

- ✓ Temperatura: es un factor que influye directamente en la humedad del suelo, que a su vez influye en la adsorción y solubilidad de éstos. Por lo que a menor temperatura habrá una mayor humedad.
- ✓ Pluviometría: Los plaguicidas solubles en agua tendrán una mayor movilidad por procesos de escorrentía y lixiviación en presencia de lluvias, la cual produce efectos de difusión.

- ✓ Cubierta vegetal: en caso de haber cubierta vegetal la energía luminosa disminuye en la superficie del suelo y por ende la descomposición fotoquímica. Además sirve como aislante por lo que regula la temperatura, por ende la volatilidad del plaguicida se ve condicionada.
- ✓ Prácticas de manejo agrícola: suelos utilizados para la agricultura pueden presentar, debido al uso inadecuado de plaguicidas, una acumulación de estos ya que existen agroquímicos que pueden ser retenidos por el suelo durante años si se dan las condiciones.

1.3 Modelo de la adsorción de plaguicidas

1.3.1 Isotermas de adsorción

La adsorción, que se define como la concentración de sustancias en las superficies coloidales, puede ocurrir a través de diversos mecanismos como intercambio iónico, protonación, intercambio de ligandos, puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals (Cortes, 1997). Dicha adsorción dependerá de las características del adsorbente como del adsorbato.

La adsorción de las moléculas ocurre debido a que el adsorbente posee sitios activos por lo que dependiendo de la afinidad de los compuestos y de las características físico-químicas es que las superficies y los sitios de adsorción se podrán saturar formando una película adsorbida, si hay una concentración suficiente se creará en este momento un estado de equilibrio en donde ya no se adsorben más moléculas y en la solución quedará aun concentración residual de éstas.

1.3.2 Isoterma de Freundlich

Para este modelo se considera que el adsorbente energéticamente es heterogéneo, es decir la superficie es rugosa lo que indica que los sitios activos de adsorción no poseen la misma actividad y la adsorción no se da necesariamente en forma de monocapa.

Este modelo se basa en una adsorción únicamente física donde predominan enlaces tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno y enlaces dipolo-dipolo (Yapar 2004). También considera que no existe interacción entre las moléculas luego de su adsorción, aunque no determina el máximo de adsorción, es decir, de saturación ya que la concentración adsorbida (C_s) se incrementa con el aumento de la concentración en equilibrio (C_e). Su validez, en el caso de bajas concentraciones, ha sido verificada por numerosos autores (Knappe, 1993; Najm, 1996).

Su expresión matemática es:

$$C_s = K_f C_e^{1/n_f} \quad \text{Ec.1}$$

En donde C_s es la concentración de soluto adsorbido, K_f es la constante de afinidad de Freundlich que indica la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente. Finalmente $1/n_f$ es una constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato. Donde $1/n_f$ siempre presenta un valor positivo y se relaciona con la intensidad de adsorción. Este valor es adimensional e indica si la adsorción es

irreversible, favorable o desfavorable dependiendo si el valor de $1/n_f$ es igual a 0, menor a 1 o mayor a uno respectivamente.

Para la determinación de parámetros característicos se utiliza la curva de $\log(C_s)$ frente a $\log(C_e)$ por lo que se debe linealizar en la Ec.1 con tal de determinar el valor $1/n_f$ y K_f :

$$\log C_s = \frac{1}{n_f} \log C_e + \log K_f \quad \text{Ec.2}$$

Utilizando el modelo de Freundlich se logra linealizar las isothermas de tipo I en donde se obtiene una línea recta, donde la pendiente corresponde a el coeficiente exponencial de Freundlich, mientras que el valor de K_f se obtiene a partir del intercepto, ambos valores se consideran característicos de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato.

1.3.3 Constante de adsorción de Freundlich (K_f)

K_f se define como la constante de adsorción de Freundlich, este parámetro se obtiene de la ecuación de la recta luego de aplicar el modelo de Freundlich a la isoterma de adsorción (OECD, 2000)

Como la adsorción depende de las características del plaguicida y del suelo la predicción de la dinámica del plaguicida en cada suelo es difícil por lo que se realiza

una corrección del valor considerando la fracción de carbono orgánico ya que es un parámetro único de cada suelo y determinante en el proceso de adsorción.

Koc se define como el coeficiente de distribución (Kd) o el coeficiente de adsorción de Freundlich (Kf) normalizado al contenido de carbono orgánico (OECD, 2001).

Se puede expresar matemáticamente como:

$$K_{oc} = \frac{K_f}{F_{oc}} * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}} * 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde a su vez Kd se expresa como:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{Ec. 5}$$

Koc (L Kg⁻¹) es el coeficiente de distribución normalizado con respecto a la fracción de carbono orgánico, Kf (L Kg⁻¹) es el coeficiente de distribución calculado y Foc es la fracción de carbono orgánico (%), Kd es la constante de distribución, Cs es la concentración adsorbida (µg g de suelo⁻¹) y Ce es la concentración en equilibrio (µg mL⁻¹)

El valor obtenido de Koc relaciona la adsorción que pueda tener el adsorbato por el adsorbente según el contenido de materia orgánica. Los valores de Koc están clasificados según se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Rangos de Koc (INECC, 2011).

ADSORCIÓN DEL PLAGUICIDA AL SUELO		VALORES DEL COEFICIENTE	
Muy débil	El plaguicida puede ser volátil	Menor a 10	Koc BAJO <ul style="list-style-type: none"> El plaguicida puede distribuirse en cuerpos de agua o aire El plaguicida puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhalatoria
Débil		10 a 100	
Moderada		100 a 1000	
De moderada a fuerte	El plaguicida puede ser soluble en grasa	1000 a 10.000	Koc ALTO <ul style="list-style-type: none"> El plaguicida se puede fijar en suelo, sedimento, biota y materia orgánica El plaguicida puede moverse en aguas superficiales La vía de exposición al plaguicida puede ser por la cadena alimenticia
Fuerte		10.000 a 100.000	
Muy fuerte		Mayores a 100.000	

1.3.4 PIRI (Pesticide impact rating index)

Para estudiar la dinámica del plaguicida en el suelo y su potencial movilidad hacia cuerpos de agua superficial y subterránea se han creado diversas herramientas para poder estimar de manera cualitativa el desplazamiento de los plaguicidas como AF (Attenuation Factor) y PIRI (Pesticide Impact Rating Index).

PIRI es una herramienta que entrega información sobre la potencial movilidad que pueda tener un plaguicida hacia cuerpos de agua y por ende poder interpretar la calidad del cuerpo de agua. Este permite clasificar los pesticidas en términos de su

potencial de contaminación con respecto a cuerpos de agua superficial y subterránea y comparar los diferentes usos del suelo en una cuenca o una región en relación al impacto relativo sobre la calidad de las aguas (Kookana y col, 2005).

PIRI combina información acerca de las propiedades y toxicidad de los plaguicidas para los organismos acuáticos con información del destino medio ambiental y comportamiento bajo los suelos de la aplicación considerando las condiciones ambientales del lugar para predecir y minimizar el potencial riesgo de movilidad de los plaguicidas hacia cuerpos de agua cercanos (CSIRO, 2014).

PIRI se basa en el uso de plaguicidas, las vías por las que se espera que los plaguicidas migren hacia recursos hídricos y la calidad de éstos. Cada componente se identifica utilizando condiciones propias del sitio como tipo de suelo, contenido de materia orgánica, entradas de agua, la pendiente del sitio, la pérdida de suelo, tasa de recarga y profundidad del nivel freático, pH, etc. y condiciones ambientales (lluvia y temperatura). Para cada plaguicida se requiere conocer el método de aplicación, sus propiedades de sorción, persistencia y la toxicidad para una gama de organismos receptor a diferentes niveles de la cadena trófica (Kookana y col, 2005).

De este modo PIRI entrega un índice de riesgo en relación al potencial de movilidad de plaguicidas hacia recursos hídricos y un índice en la toxicidad que genera cada plaguicida a organismos acuáticos, clasificándolos en un índice de riesgo muy bajo, bajo, medio, alto, muy alto y excesivamente alto.

1.4 Técnicas isotópicas

1.4.1 Isótopos y Radioactividad

La mayoría de los elementos de investigación biológica poseen isótopos pesados estables, es decir, elementos con el mismo número atómico pero con mayor número másico, siendo el isótopo con mayor masa atómica el que se encuentra de manera natural en menor cantidad, mientras que los de menor masa atómica son los más abundantes.

Los radioisótopos se encuentran de manera natural en el ambiente debido a la inestabilidad del núcleo y de manera artificial donde los elementos estables se bombardean con neutrones. Los isótopos radiactivos tienen un comportamiento químico y propiedades idénticas a los isótopos estables (OIEA, 1990).

Los radioisótopos presentan un decaimiento exponencial a través del tiempo. La desintegración nuclear emite una radiación ionizante en forma de partículas alfa, beta y gamma, cada radiación presenta características específicas (CCHEN, 2012):

- ✓ Partículas alfa: se caracterizan por presentar poca energía, recorren distancias cortas y pueden ser detenidas por la piel.
- ✓ Partículas beta: son partículas de mayor energía que las partículas alfa y presentan una mayor velocidad. Estas pueden ser detenidas utilizando papel aluminio.
- ✓ Radiación gamma: presenta una alta energía y alta velocidad la cual solo puede ser detenida por una pared de cemento o de plomo.

Los isótopos estables y los radioisótopos son utilizados como trazadores ya que permiten obtener de manera cuantitativa la trayectoria de un compuesto, para esto la elección del radioisótopo debe considerar el período de semidesintegración (tiempo necesario para que la mitad de los átomos radioactivos pierdan su actividad), el tipo de radiación ionizante, la disponibilidad del trazador, la cantidad necesaria para los análisis y el coste del radioisótopo (FAO/OIEA, 2001).

El ^{14}C es un radioisótopo ampliamente utilizado en diversos trabajos de investigación, este elemento puede ser utilizado como trazador ya que presenta las mismas características que el isotopo estable ligero ^{12}C . Posee un tiempo de vida media de 5720 años con un decaimiento radiactivo débil ya que se expulsa del núcleo del átomo un electrón, partícula beta con una energía de 0,156 Mev de baja energía la cual puede ser detenida por metal o plástico (OIEA, 1990).

1.4.2 Aplicación en agricultura

El uso de técnicas nucleares ha generado grandes beneficios en la investigación agrícola ya que otorga una medida cuantitativa directa de la influencia de variados factores en la planta y en el medio ambiente. Las técnicas pueden ser aplicadas en áreas tales como la fertilidad de los suelo, fuente de fertilizante, uso óptimo de los nutrientes y racionalización del uso de los mismos (CCHEN, 2009).

En la agricultura se emplean técnicas nucleares utilizando moléculas marcadas, con ^{14}C con tal de evaluar y seguir la trayectoria de un plaguicida en los diferentes componentes del ecosistema. De este modo se puede identificar y cuantificar la

proporción donde se encuentran distribuidos los plaguicidas, sus respectivos metabolitos y el ingrediente activo empleando metodologías altamente sensibles y rápidas (OIEA, 1990).

Se utilizan indicadores isotópicos con tal de vigilar la evolución de nutrientes y plaguicidas en los ecosistemas agrícolas y evaluar la disponibilidad de los mismos con el objeto de disminuir los residuos generados ya que es imprescindible encontrar medios para estimular la producción agrícola sin causar daños ambientales (IAEA, 2001).

1.4.3 Contador de centelleo líquido (CCL)

El contador de centelleo líquido se utiliza para detectar isótopos radiactivos inestables debido a que presentan un mayor número de neutrones. Estos isótopos tienden a la estabilidad en un decaimiento radiactivo, emitiendo radiación beta débil. El contador se basa en la detección de la luz, que procedente de la muestra alcanza el material fotosensible, el cual, tras la incidencia de ésta es capaz de emitir electrones (Mosqueda, 2009), es decir, se basan en dos fenómenos físicos, la fluorescencia y el efecto fotoeléctrico los cuales detectan y cuantifican el decaimiento radiactivo de las moléculas marcadas.

El detector de centelleo es una parte fundamental del contador. Está compuesto por una sustancia fluorescente y un tubo fotomultiplicador asociado. La sustancia fluorescente o líquido de centelleo es una sustancia apropiada con la que interacciona la radiación emitiendo un destello luminoso, es decir, transforma la radiación absorbida

en impulsos luminosos. El fotomultiplicador asociado posee un fotocátodo que libera electrones por la acción de la luz emitida por el centellador y un sistema de diodos que amplía la respuesta electrónica hasta un rango adecuado (Mallol, 2011), de este modo el contador de centelleo líquido mide una señal luminosa, dependiendo de la intensidad de esta señal se encuentra un valor asociado en desintegraciones por minuto (dpm), valor que entrega el equipo como lectura.

La actividad o radiación de un elemento se mide en Curie (Ci), aunque actualmente la unidad más utilizada es el Becquerel (Bq) que se define como una desintegración nuclear por segundo, de esta unidad se han elaborado y definido unidades derivadas como dpm, el cual se define como desintegraciones por minuto de un elemento radiactivo. Las equivalencias se representan en la siguiente tabla.

Tabla 3: Unidades de medida de la actividad y sus equivalencias (FAO/OIEA, 2001).

Unidad	Equivalencia
1 Curie (Ci)	$3,7 \cdot 10^{10}$ Bq
	$2,22 \cdot 10^{12}$ dpm
1 Becquerel (Bq)	60 desintegraciones por minuto (dpm)

Otras metodologías utilizadas en la detección de compuestos orgánicos como plaguicidas es la Cromatografía de Gases (CG) y la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), estas metodologías presentan ciertas deficiencias en comparación al uso de técnicas isotópicas y su cuantificación en el contador de centelleo líquido, por

ejemplo la Cromatografía de Gases presenta problemas al analizar compuestos de alta masa molar, polares o térmicamente lábiles (Camarda, 2005), a su vez el HPLC a pesar de ser altamente selectiva, el desarrollo del método es complejo (Esquivel, 2004).

1.5 Plaguicidas en estudio

1.5.1 Atrazina

Atrazina es un herbicida selectivo, el cual pertenece al grupo de las triazinas (IUPAC, 2014). Fue introducida al mercado en el año 1950 para el control de malezas en numerosas plantaciones (PISSQ, 1993).

El producto puro es un polvo cristalino incoloro aunque las formulaciones comerciales incluyen presentaciones de gránulos dispersables, líquido floable, polvo humectante, suspensión acuosa, etc. (IUPAC, 2014). Sus principales propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 4 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 4: Propiedades fisico-químicas de Atrazina.

Fórmula molecular	C₈H₁₄ClN₅
Masa molar	215,7 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,23 g L ⁻¹
Punto de fusión	175 °C
Presión de vapor (25°C)	0,039 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	35 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	5,01 · 10 ²
Coefficiente de adsorción (Koc)	100

Es un herbicida sistémico selectivo de absorción radicular y foliar destinado al control de malezas de hoja ancha y gramíneas el cual puede ser aplicado en pre y post emergencia (SAG, 2014). Específicamente Atrazina actúa como inhibidor fotosintético del transporte de electrones en el sitio receptor del fotosistema II provocando la destrucción de la clorofila. La selectividad se debe principalmente al metabolismo de Atrazina por la planta (Solomon, 2013).

Atrazina es un compuesto básico por lo que a bajos pH del suelo aumentará la solubilidad y adsorción a través de un mecanismo de cambio catiónico (Farland, 2008). Sus principales metabolitos (Anexo 2) son 6-isopropil Atrazina, dietilatrizona y 2-hidroxiatrizona (FOOTPRINT, 2014), presenta una vida media de 60 días (INECC, 2011). La estructura molecular de Atrazina se muestra en la figura 4:

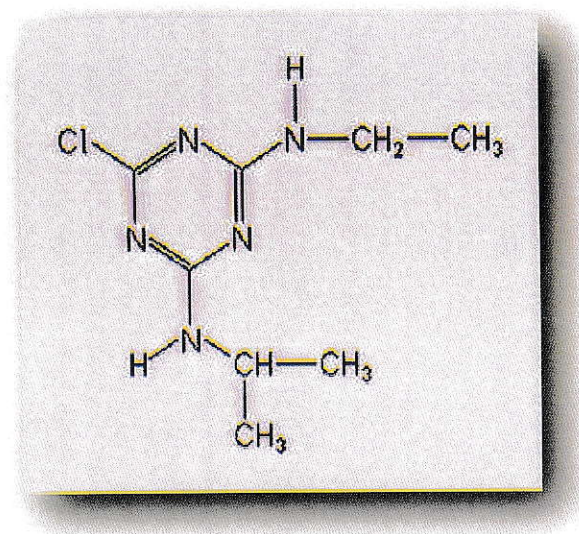


Figura 4: Estructura molecular de Atrazina.

Nombre IUPAC: 6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina

(FOOTPRINT, 2014).

1.5.2 Carbaril

Carbaril es un insecticida neurotóxico, este insecticida pertenece al grupo de los carbamatos (IUPAC, 2014). Fue introducido al mercado en los años 50 para el control de insectos en numerosas plantaciones (Solomon, 2013).

Dentro de las propiedades físicas del producto puro se encuentra que es un sólido blanco aunque sus principales formulaciones comerciales son en polvo granular, polvo humectable y suspensión acuosa (IUPAC, 2014). Sus principales propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 5 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 5: Propiedades físico-químicas de Carbaril.

Fórmula molecular	C₁₂H₁₁NO₂
Masa molar	201,2 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,21 g L ⁻¹
Punto de fusión	138 °C
Presión de vapor (25°C)	0,042 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	9,1 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	2,29·10 ²
Coefficiente de adsorción (Koc)	300

Es un insecticida de acción por contacto y estomacal para el control de diferentes polillas y gusanos, es utilizado en emergencia al momento de aparecer los insectos (SAG, 2012). Este plaguicida es un neurotóxico el cual actúa a nivel de la transmisión sináptica como un inhibidor de la enzima acetilcolinesterasa (Solomon, 2013).

La degradación del Carbaril se ve directamente influenciada por el pH del suelo o del agua, donde a pH alcalino la hidrólisis se ve favorecida, mientras que en suelos la degradación ocurre a través la fotólisis, hidrólisis y por microorganismos (Xu, 2000). Sus principales metabolitos (Anexo 2) son 1 naftol y metilalanina (FOOTPRINT, 2014), presenta una vida media de 7 días a pH 7 (INECC, 2011). La estructura molecular de Carbaril se muestra en la figura 5:

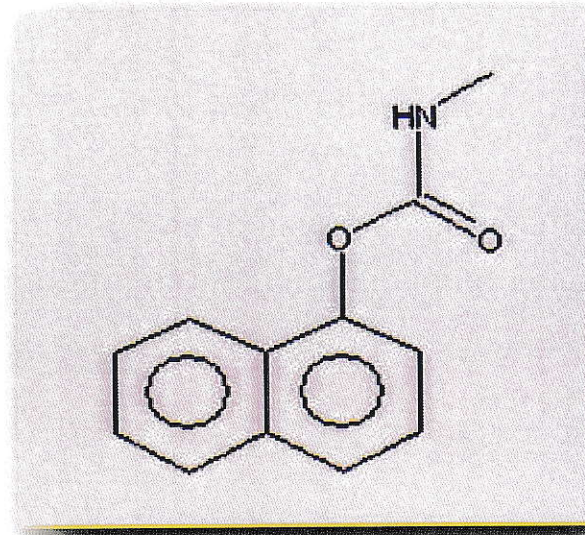


Figura 5: Estructura molecular de Carbaril.

Nombre IUPAC: metilcarbamato 1-naftilo (FOOTPRINT, 2014).

1.5.3 Clorpirifos

Clorpirifos es un insecticida neurotóxico, el cual pertenece al grupo de los organofosforados (IUPAC, 2014). Fue introducido al mercado en los años 50 para el control de insectos en numerosas plantaciones (Solomon, 2013).

Dentro de las propiedades físicas del producto puro se encuentra que es un sólido blanco siendo sus principales formulaciones comerciales en polvo granulable, polvo humectable y emulsionantes (IUPAC, 2014). Sus principales propiedades fisico-químicas se muestran en la tabla 6 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 6: Propiedades físico-químicas de Clorpirifos.

Fórmula molecular	C₉H₁₁Cl₃NO₃PS
Masa molar	350,9 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,51 g L ⁻¹
Punto de fusión	41,5 °C
Presión de vapor (25°C)	1,43 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	1,05 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	5,01·10 ⁴
Coefficiente de adsorción (Koc)	8151

Es un insecticida no sistémico de amplio espectro por acción de contacto, estomacal y respiratorio. Su modo de acción se basa en la inhibición de la enzima colinesterasa ocasionando una parálisis en el sistema nervioso, es decir, actúa como neurotóxico (Solomon, 2013).

Este organofosforado presenta una vida media de 7-15 días aunque las características físico-químicas de su metabolito (Anexo 2) 3,5,6-tricloro-2-piridinol presentan valores que le permiten permanecer por más tiempo en el ambiente. Sus principales medios de degradación son a través de la degradación microbiológica e hidrólisis (Rivero y col, 2012). Su estructura química se muestra en la figura 6:

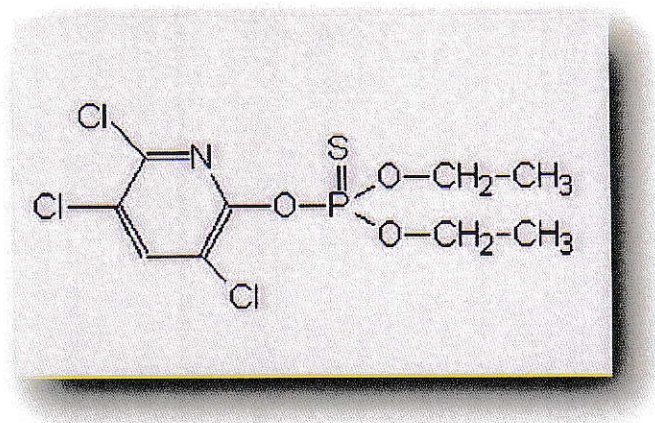


Figura 6: Estructura molecular de Clorpirifos

Nombre IUPAC: O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridinil fosforotioato

(FOOTPRINT, 2014).

1.5.4 Diazinón

Diazinón es un insecticida neurotóxico este insecticida y acaricida pertenece al grupo de los organofosforados (IUPAC, 2014). Fue introducido en los mercados con tal de controlar numerosas plagas de insectos en la década de los 50 (SOLOMON, 2013).

Este agroquímico se presenta en estado puro como un líquido café. Sus principales formulaciones comerciales son líquidos concentrados para dilución y polvos granulados (IUPAC, 2014). Sus principales propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 7 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 7: Propiedades físico-químicas de Diazinón.

Fórmula molecular	C₁₂H₂₁N₂O₃PS
Masa molar	304,4 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,11 g L ⁻¹
Punto de fusión	-
Presión de vapor (25°C)	11,97 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	60 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	4,9·10 ³
Coefficiente de adsorción (Koc)	609

Es un insecticida no sistémico con capacidad de inhibición de la enzima acetilcolinesterasa lo cual da como resultado que el órgano efector es sobre estimulado por la acetilcolinesterasa excesiva en las terminaciones nerviosas lo cual genera espasmos musculares o paralización de la célula, despolarizando la placa terminal (EPA, 2013).

Este compuesto organofosforado presenta una tasa de degradación química que depende mucho de la acidez del medio. Diazinón es más estable en medios alcalinos que en medios con pH neutro o ácido. La semidesintegración por hidrólisis es de 32 días (pH 5), 185 días (pH 7,4) y 136 días (pH 9) a 20° C (FAO, 2013), formando sus principales metabolitos (Anexo 2), pirimidinol y 4-hidroxi-2-

isopropil-6-metil-piridina (IUPAC, 2014). Su estructura química se muestra en la figura 7:

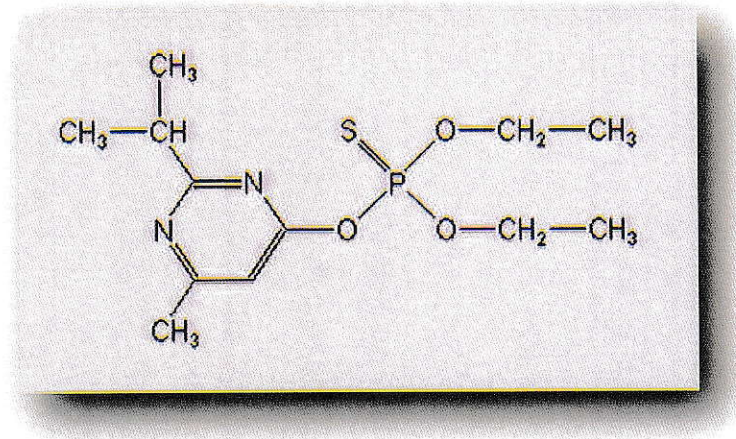


Figura 7: Estructura molecular de Diazinón.

Nombre IUPAC: O,O-diethyl O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato
(FOOTPRINT, 2014).

1.5.5 Glifosato

Glifosato es un herbicida no selectivo, introducido en los mercados en la década del 70 (Solomon, 2013) pertenece al grupo de los amino fosfonato y está destinado principalmente al control de malezas perennes (IUPAC, 2014).

Dentro de las características físico-químicas de este herbicida se encuentra que en su estado puro es un cristal incoloro aunque sus principales formulaciones

comerciales son en concentrado soluble y solución acuosa (SCHUETTE, 1998). Sus principales propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 8 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 8: Propiedades físico-químicas de plaguicida Glifosato.

Formula molecular	C₃H₈NO₅
Masa molar	169,1 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,7 g L ⁻¹
Punto de fusión	190
Presión de vapor (25°C)	0,013 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	10500 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	6,3·10 ⁴
Coefficiente de adsorción (Koc)	1435

Es un herbicida sistémico de amplio espectro aplicado en post-emergencia el cual ingresa a la planta a través de la penetración por la cutícula de las hojas. El glifosato bloquea el ácido shiquímico, alterando la biosíntesis de aminoácidos aromáticos esenciales de la planta (Schuette, 1998).

La vida media de este herbicida es de 32 días. La degradación de glifosato ocurre principalmente por los microorganismos como bacterias y hongos del suelo dando origen al metabolito ácido aminometil fosfónico (Anexo 2) (Monsanto, 2005). Su estructura química se muestra en la figura 8.

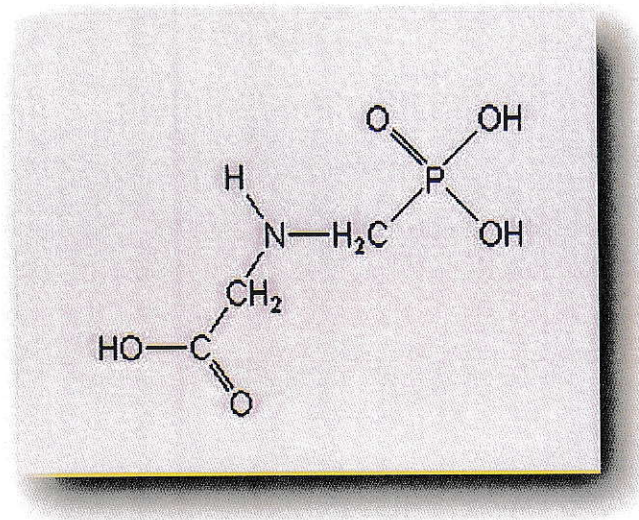


Figura 8: Estructura molecular de Glifosato.

Nombre IUPAC: N-fosfonometilglicina (FOOTPRINT, 2014).

1.5.6 Tebuconazol

El fungicida tebuconazol, pertenece al grupo de los triazoles. Fue introducido en el mercado en la época de los 80 destinado al control de diversos hongos en plantaciones de maíz, cereales, frutales, entre otros (IUPAC, 2014).

Este fungicida se presenta en estado puro como cristales blancos. Comercialmente se puede encontrar diversos formulados presentados principalmente como aceite y emulsión concentrada (IUPAC, 2014). Sus principales propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 9 (FOOTPRINT, 2014).

Tabla 9: Propiedades fisico-químicas de Tebuconazol.

Fórmula molecular	C₁₆H₂₂ClN₃O
Masa molar	307,8 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1,25 g L ⁻¹
Punto de fusión	105
Presión de vapor (25°C)	0,013 mPa
Solubilidad en agua (20°C)	36 mg L ⁻¹
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Kow)	5·10 ³
Coefficiente de adsorción (Koc)	770

Tebuconazol es un fungicida sistémico con acción protectora, curativa y erradicante que al ser un esteroide tiene la capacidad de inhibir la demetilación en la vía del ergosterol para la biosíntesis de esteroides lo cual puede provocar también efectos retardantes del crecimiento de las plantas (Solomon, 2013).

La degradación de este agroquímico ocurre a través de los microorganismos del suelo, la fotodegradación y la hidrólisis produciéndose así su metabolito (1,2,4 triazol) (Anexo 2). Presenta un tiempo de vida media de 28 días si el pH del suelo varía entre 5 y 9 (EPA, 2000). Su estructura química se presenta en la figura 9.

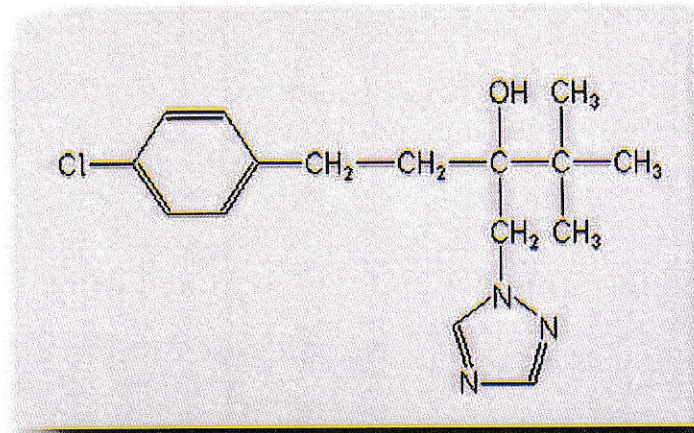


Figura 9: Estructura molecular de Tebuconazol.

Nombre IUPAC: (RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) pentan-3-ol (FOOTPRINT, 2014).

1.6 Hipótesis

La movilidad de los plaguicidas propuestos depende tanto de las características físico-químicas del suelo como del agroquímico.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Analizar los procesos de adsorción en un suelo de cultivo en la región de la Araucanía como un paso previo para la determinación de la potencial movilidad de los plaguicidas Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol hacia cuerpos de aguas cercanos al lugar de estudio.

1.7.2 Objetivos específicos

- ✓ Colectar el suelo de la Serie Traiguén a diferentes profundidades (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 cm).
- ✓ Realizar una caracterización físico-química del suelo en cada profundidad incluyendo parámetros como pH, materia orgánica, textura y N total.
- ✓ Estudiar los procesos de adsorción de atrazina, carbaril, clorpirifos, diazinón, glifosato y tebuconazol en cada profundidad del suelo.
- ✓ Aplicar el modelo de Freundlich a los resultados obtenidos.
- ✓ Determinar coeficientes de adsorción K_d y K_{oc} de los plaguicidas.
- ✓ Obtener potencial movilización de los plaguicidas a cuerpos de agua por medio del programa PIRI.

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

✓ Reactivos

Acetona (Merk p.a, suprasolv)

Cloruro de calcio dihidratado (Merk p.a)

Estándares de plaguicidas (Sigma-Aldrich, Flukar analytical)

Estándares de plaguicidas marcados (IZOTOP)

Líquido de centelleo (Ultima Gold LLT, Perkin Elmer)

Manitol (Calbiochem p.a)

✓ Material de vidrio y otros

Cubetas de porcelana

Espátulas

Frascos plásticos con tapa rosca de 150 mL

Guantes sin vinilo (Health Touch)

Matraces de aforo de 25, 50, 100 y 250 mL

Micropipetas con desplazamiento positivo 50-1000 μL , 3-25 μL

(Microman Gibson)

Micropipetas 5 mL (Transferpette, Brand)

Papel aluminio

Tubos de centrifuga 50 mL

Vasos precipitados de 50 y 100 mL

Viales con tapa rosca

✓ Equipos

Agitador de pulso horizontal (Gerhardt)

Agitador manual (VWR Analog Vortex Mixer)

Balanza de precisión (Sartorius Laboratorum)

Balanza analítica (Precisa 100A-380M)

Centrifuga termorregulada (5804R, Eppendorf)

Contador de centelleo líquido (Beckman LS 500 TD)

Desionizador de agua (Millipore)

Estufa de temperatura controlada (UM 500, Memmert)

Oxidizador (OX-500, Harvey)

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Recolección de la muestra

El suelo de estudio proviene de la Cuenca del río Traiguén, el cual pertenece a la hoya hidrográfica del río Imperial, limitando al norte con la cuenca del río Biobío y al sur con la del río Toltén. La morfología y distribución por usos de la cuenca se observa en la figura 10 y tabla 10 (Palma y col, 2004).

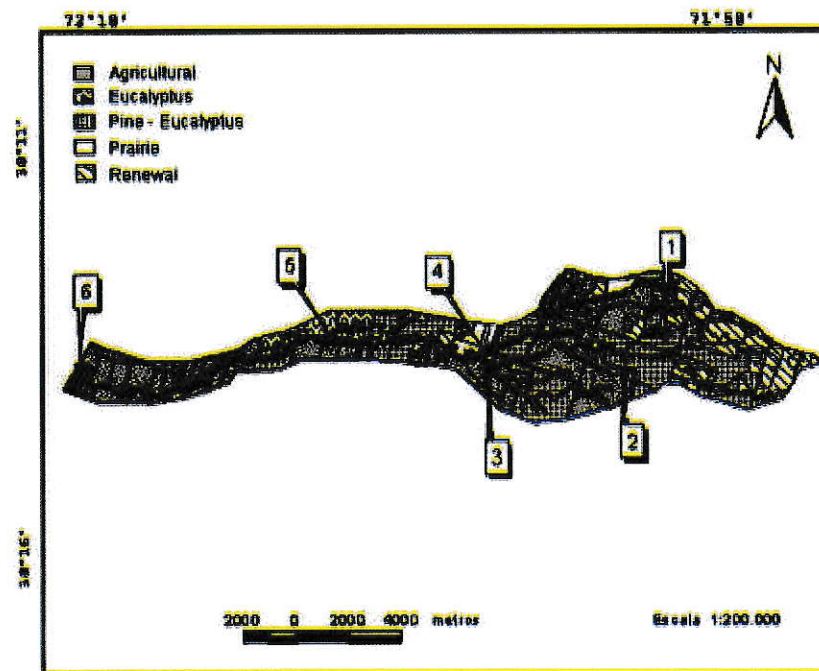


Figura 10: Diagrama de la Cuenca del río Traiguén

La distribución porcentual de los usos del suelo de la cuenca se expresan en la tabla 10:

Tabla 10: Usos del suelo:

Usos	Porcentaje (%)
Agrícola	50
Forestal	25
Renovales	19
Pradera	5
Urbano	0,2

Se recolectaron 4 profundidades de un suelo agrícola de la Región de la Araucanía, Serie Traiguén de 0 – 10 cm, 10 – 20 cm, 20 – 30 cm y 30 – 40 cm, mediante la técnica de calicata. Las coordenadas UTM de la zona de muestreo son 752713m E – 5764855m N, (sistema WGS84, H uso 18). Mientras que el entorno del lugar se muestra en la figura 11.

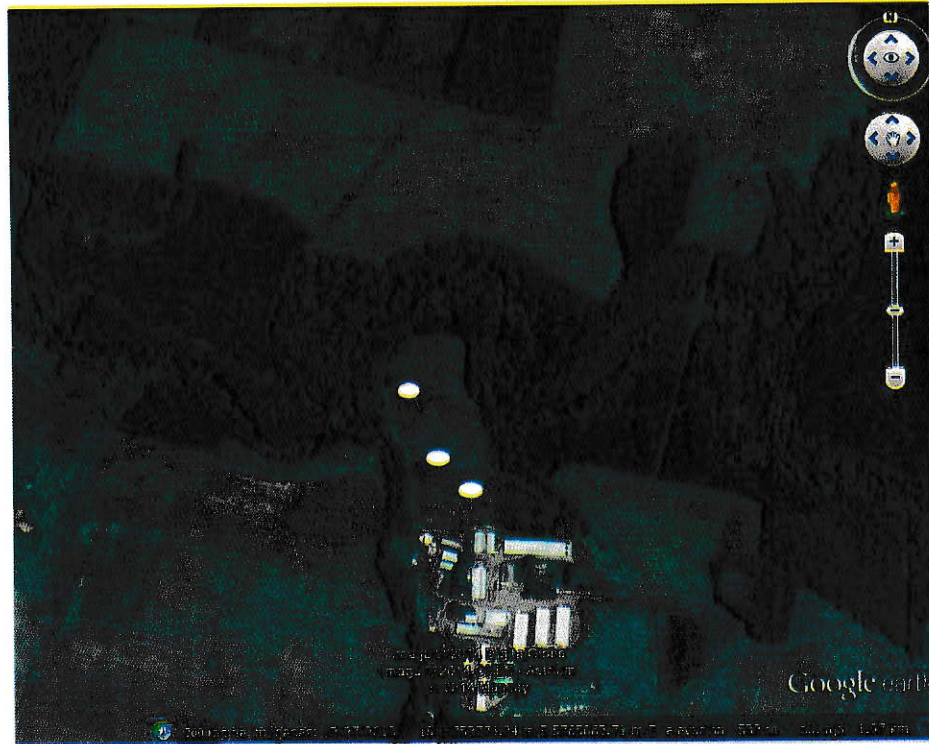


Figura 11: Imagen satelital del lugar de muestreo

El lugar presenta cubierta vegetal de diferentes densidades en toda la zona con plantaciones de producción agrícola de Triticale (cereal híbrido de trigo y centeno). Además, a 50 m de distancia se encuentra un estero y a 100 m de distancia se encuentra el río Traiguén. Se trabajó con muestra de suelo compuesta para lo cual se recolectó en 3 lugares diferentes como se muestra en la figura 11 (círculos blancos), las cuales fueron posteriormente homogeneizadas.

2.2.2 Plaguicidas estudiados

Se utilizó una disolución de plaguicida estándar y plaguicida marcado con las siguientes características:

- ✓ Atrazina: Estándar de Atrazina 99,8% de pureza, 2012 (Sigma-Aldrich, Flukar analytical).
- ✓ ^{14}C -Atrazina: Se utilizó Atrazina marcada, con una actividad de 37MBq, actividad específica de $6,46 \text{ MBq}\cdot\text{mg}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). Los carbonos radiactivos se encuentran dentro del anillo triazínico, los cuales se encuentran destacados con un asterisco en la figura 12:

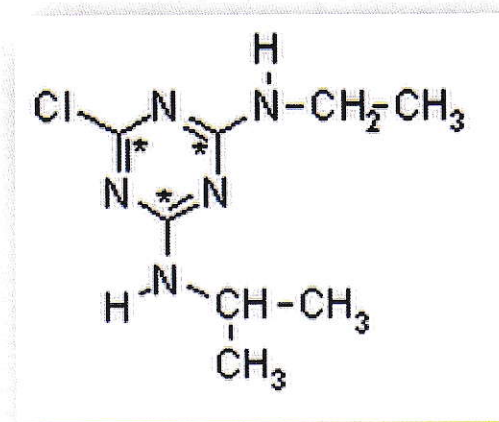


Figura 12: Atrazina marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

- ✓ Carbaril: Estándar de Carbaril 99,8% de pureza, 2011 (Chem Service).

- ✓ ^{14}C -Carbaril: Se utilizó Carbaril marcado, con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de $2,71 \text{ MBq}\cdot\text{mg}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). El carbono radiactivo se encuentra dentro del anillo, destacado con un asterisco en la figura 13:

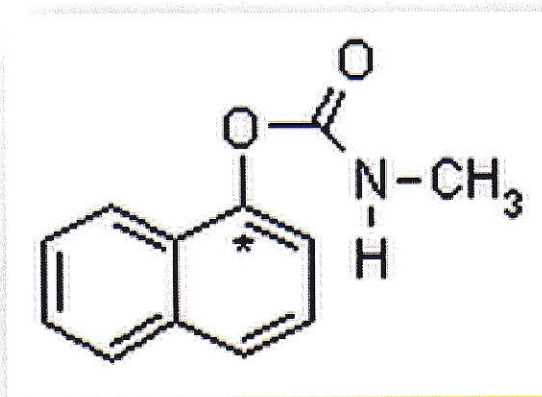


Figura 13: Carbaril marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

- ✓ Clorpirifos: Estándar de Clorpirifos 99,9% de pureza, 2010 (Sigma-Aldrich, Flukar analytical).
- ✓ ^{14}C -Clorpirifos: Se utilizó Clorpirifos marcado, con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de $579 \text{ MBq}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). Los carbonos radiactivos se encuentran destacados con un asterisco en la figura 14:

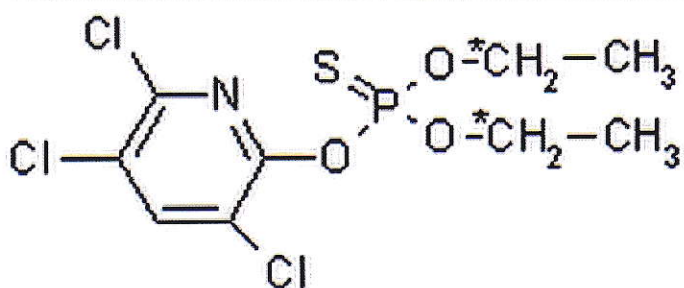


Figura 14: Clorpirifos marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

- ✓ Diazinón: Estándar de Diazinón 99,8% de pureza, 2012 (Sigma-Aldrich, Flukar analytical).
- ✓ ^{14}C -Diazinón: Se utilizó Diazinón marcado, con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de $628 \text{ MBq}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). El carbono radiactivo se encuentra dentro del anillo piridínico, destacado con un asterisco en la figura 15.

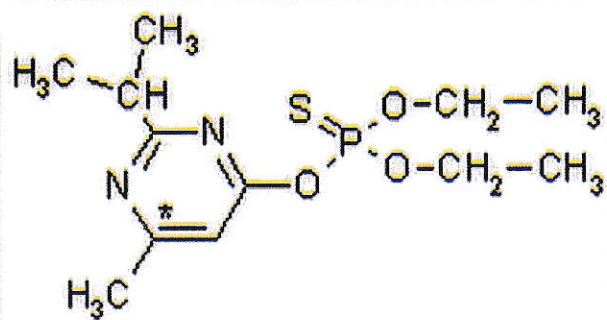


Figura 15: Diazinón marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

- ✓ Glifosato: Estándar de Glifosato 99,9% de pureza, 2012 (Sigma-Aldrich, Flukar analytical).
- ✓ ^{14}C -Glifosato: Se utilizó Glifosato marcado, con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de $119 \text{ MBq}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). El carbono radiactivo se encuentra destacado con un asterisco en la figura 16:

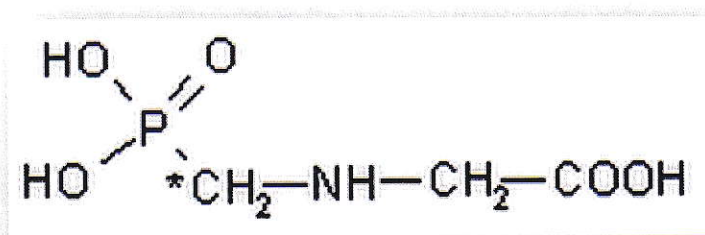


Figura 16: Glifosato marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

Tebuconazol: Estándar de Tebuconazol 99,6% de pureza, 2013 (Sigma-Aldrich, Flukar analytical).

^{14}C - Tebuconazol: Se utilizó Tebuconazol marcado, con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de $5,31 \text{ MBq}\cdot\text{mg}^{-1}$ y una pureza superior al 95% (IZOTOP,2012). El carbono radiactivo se encuentra en anillo fenólico, destacado con un asterisco en la figura 17.

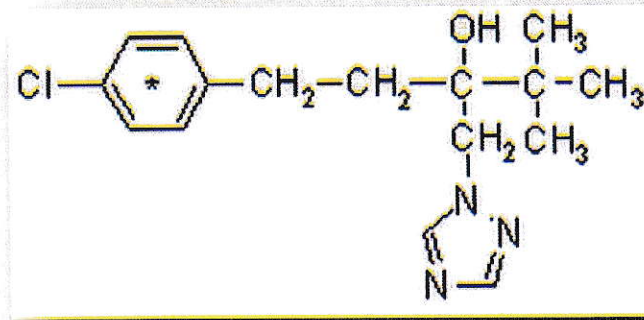


Figura 17: Tebuconazol marcado con ^{14}C . (IZOTOP, 2012)

2.2.3 Caracterización físico-química de las 4 profundidades del suelo

✓ Determinación de pH:

Solución suelo: Agua (1:2,5) (Sadzawka y col., 2006)

✓ Determinación de materia orgánica:

Método de Walkley-Black (Sadzawka y col., 2006)

✓ Determinación de Nitrógeno total:

Método de Nitrógeno Kjeldhal (Sadzawka y col., 2006)

✓ Determinación de textura

Determinación de textura (USDA), de los suelos por método de pipeta

2.2.4 Preparación de soluciones de plaguicidas

✓ Preparación solución de Atrazina:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Atrazina estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de ésta solución se preparó 150 mL de soluciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó 77 μL de ^{14}C -Atrazina con una actividad de $5,85 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$

✓ Preparación solución de Carbaril:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Carbaril estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de esta solución se preparó 150 mL de solución de 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó 300 μL de ^{14}C -Carbaril con una actividad de $2 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$.

✓ Preparación solución de Clorpirifos:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Clorpirifos estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de esta solución se preparó 150 mL de solución de 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó 10 μL de ^{14}C -Clorpirifos con una actividad de $1 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$.

✓ Preparación solución de Diazinón:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Diazinón estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de esta solución se preparó 150 mL de solución de 1, 2, 4, 6 y 8 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ M}$ para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó $700 \mu\text{L}$ de ^{14}C -Diazinón con una actividad de $1 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$.

✓ Preparación solución de Glifosato:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Glifosato estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de esta solución se preparó 150 mL de solución de 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ M}$ para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó $800 \mu\text{L}$ de ^{14}C -Glifosato con una actividad de $1 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$.

✓ Preparación solución de Tebuconazol:

Se preparó una solución de 1000 mg L^{-1} utilizando Tebuconazol estándar aforada con acetona a 25 mL a partir de esta solución se preparó 150 mL de solución de 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} en $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ M}$ para mantener la fuerza iónica. Finalmente a cada solución se agregó $300 \mu\text{L}$ de ^{14}C -Tebuconazol con una actividad de $2,3 \cdot 10^6 \text{ dpm mL}^{-1}$.

2.2.5 Determinación de curvas de adsorción

Con el objeto de determinar la concentración adsorbida de cada plaguicida en las 4 profundidades del suelo se realizó una búsqueda bibliográfica para establecer el rango de concentraciones apropiadas para los estudios de las curvas de adsorción para cada plaguicida.

Las curvas utilizadas para cada plaguicida en las 4 profundidades se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 11: Curvas de adsorción para ¹⁴C-Atrazina.

Concentración	dpm mL⁻¹
Atrazina mg L⁻¹	
2	3000
4	3000
6	3000
8	3000
10	3000

Tabla 12: Curvas de adsorción para ^{14}C -Carbaril.

Concentración Carbaril mg L⁻¹	dpm mL⁻¹
5	4000
10	4000
15	4000
20	4000
25	4000

Tabla 13: Curvas de adsorción para ^{14}C -Clorpirifos.

Concentración Clorpirifos mg L⁻¹	dpm mL⁻¹
5	5000
10	5000
15	5000
20	5000
25	5000

Tabla 14: Curvas de adsorción para ^{14}C -Diazinón.

Concentración Diazinón mg L⁻¹	dpm mL⁻¹
5	5500
10	5500
15	5500
20	5500
25	5500

Tabla 15: Curvas de adsorción para ^{14}C -Glifosato.

Concentración Glifosato mg L⁻¹	dpm mL⁻¹
5	11000
10	11000
15	11000
20	11000
25	11000

Tabla 16: Curvas de adsorción para ^{14}C -Tebuconazol.

Concentración Tebuconazol mg L⁻¹	dpm mL⁻¹
5	5000
10	5000
15	5000
20	5000
25	5000

En tubos de centrifuga se masó 5 g de suelo seco al aire, homogenizado y tamizado a 2 mm, por triplicado para cada punto de la curva de adsorción y un blanco para cada profundidad, luego se añadió 10 mL de la solución a estudiar. Se agitó durante 24 horas hasta alcanzar el tiempo de equilibrio a 170 rpm en un agitador de pulso horizontal (Figura 18) a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

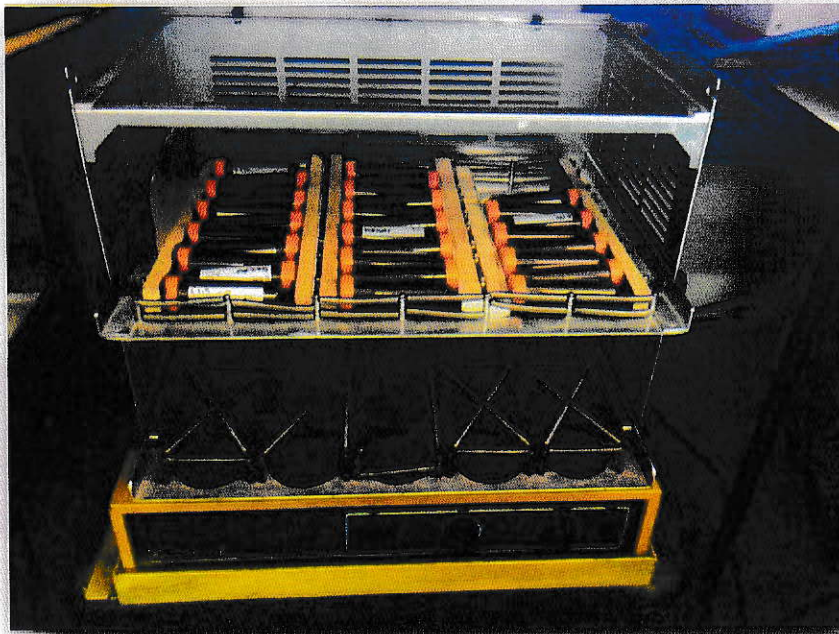


Figura 18: Agitador de pulso horizontal.

Luego se centrifugó cada muestra a 5000 rpm por 15 minutos a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en una centrifuga termorregulada (Figura 19). A continuación se extrajo 1 mL del sobrenadante el cual fue depositado en un vial para luego agregar 5 mL de líquido de centelleo.



Figura 19: Centrifuga termorregulada.

Las muestras fueron finalmente leídas en el contador de centelleo líquido (Figura 20) con tal de obtener la concentración de plaguicida adsorbido utilizando una metodología indirecta, es decir, midiendo la concentración en equilibrio.



Figura 20: Equipo Contador de Centelleo Líquido

Para obtener la recuperación del método se midió la concentración adsorbida de manera directa a los tubos de centrifuga para lo cual se extrajo la mayor cantidad posible de sobrenadante utilizando una micropipeta y se dejó secar durante 7 días en estufa a las siguientes temperaturas (tabla 17).

Tabla 17: Temperaturas de secado para cada plaguicida.

Plaguicida	Temperatura °C
Atrazina	37
Carbaril	32
Clorpirifos	29
Diazinón	33
Glifosato	29
Tebuconazol	31

Del suelo seco se masó 0,5 g en cubetas de porcelana más 0,05 g de Manitol. Se consideró un blanco el cual poseía 50 mg de Manitol destinados a limpiar residuos que pudiese presentar el equipo y ser utilizado para poder restar la medida obtenida en dpm del blanco a la actividad medida en cada muestra, de este modo se elimina la radiación de fondo propia del equipo. Finalmente las muestras son combustionadas en un oxidizador biológico (Figura 21) y medidas en el contador de centelleo líquido.



Figura 21: Equipo Oxidizador Biológico.

El oxidizador biológico combustiona la muestra a 903°C durante 4 minutos, así, los componentes orgánicos del suelo se degradan hasta CO_2 gaseoso el cual es arrastrado hasta el vial que captura la muestra por nitrógeno gaseoso.

2.2.6 Determinación del límite de detección y cuantificación del equipo CCL

Para este estudio se realizaron curvas de calibración para cada plaguicida con concentraciones ascendentes versus la actividad en dpm. Las concentraciones utilizadas varían entre $0 \mu\text{g mL}^{-1}$ y $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para los 6 plaguicidas en estudio. Con esto se determinó el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) del equipo Contador de Centelleo Líquido.

Las fórmulas utilizadas para obtener los valores son las siguientes (Skoog y col, 2001):

$$LD = \frac{3 \cdot S_{bl}}{m} \quad \text{Ec. 6}$$

$$LC = \frac{10 \cdot S_{bl}}{m} \quad \text{Ec. 7}$$

$$LC = 3,3 \cdot LD \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

S_{bl} : Representa un valor estimado de la desviación estándar de la actividad del blanco (líquido de centelleo).

m : Pendiente de la curva de calibración

2.3 Evaluación por PIRI

El principal objetivo de aplicar el modelo Pesticide Impact Rating Index (PIRI) es determinar un potencial de movilización de cada plaguicida en estudio en el suelo de la Serie Traiguén de modo que se debe conocer ciertas características tanto del suelo y su entorno como de los agroquímicos.

Conociendo el entorno del lugar y características hidrológicas del sitio se podrá utilizar el resultado que entregará el programa para tener una aproximación cualitativa del potencial de movilización de los plaguicidas hacia cuerpos de agua superficial y subterránea como también la toxicidad que pueda llegar a tener el plaguicida sobre ciertos organismos presentes.

2.3.1 Parámetros utilizados en PIRI

El software Pesticide Impact Rating Index (PIRI) utiliza parámetros característicos tanto del suelo, del plaguicida como del entorno. A continuación se entregan los parámetros utilizados para evaluar la potencial movilización hacia cuerpos de agua superficial de los 6 plaguicidas en estudio. Las características del suelo y del entorno permanecerán fijas, mientras que las características del agroquímico serán evaluados individualmente.

Tabla 18: Características del suelo

Período de interés	Septiembre-Enero
Uso de suelo	Agrícola (Triticale)
Tipo de suelo	Franco
Materia orgánica (%)	13,1* y 10,3**
pH	4,6* y 5**
Cobertura	Si
Indicativo de la pérdida de suelo	No
Condiciones de humedad	húmedo

*Valores de la profundidad 0-10 cm

**Valores promedio de las 4 profundidades estudiadas

Tabla 19: Características del entorno en el período de interés

Precipitación (mm)	168
Irrigación (mm)	320
Media temperatura mínima del aire (°C)	7
Media temperatura máxima del aire (°C)	12
Profundidad de la tabla de agua (m)	2
Diámetro del cuerpo de agua (m)	12* y 3**
Distancia desde cultivo hasta borde del cuerpo de agua (m)	100* y 50**
Pendiente del terreno a cuerpo de agua	5%
Número mínimo de días a partir de la aplicación del plaguicida y la primera lluvia	1

*Valores respecto al río Traiguén

**Valores respecto al estero

Tabla 20: Características de los plaguicidas agrícolas Atrazina, Carbaril y Clorpirifos.

	Atrazina	Carbaril	Clorpirifos
Persistencia en el ambiente (días)*	66	16	76
Koc (L·kg⁻¹) (Profundidad 0-10 cm y promedio de profundidades)	143 y 181	204 y 275	618 y 432
LC50, Daphnia (mg·L⁻¹)*	85	0,0064	0,0001
Clasificación (micrones)***	320±20	320±20	320±20
Dosis aplicación del producto (L·Ha⁻¹)**	4	2	5
Fracción ingrediente activo**	0,5	0,85	0,48
Frecuencia del uso (tiempo/periodo de interés)**	1	3	2
Porcentaje del área tratada	100	100	100

*Fuente: Footprint, 2014

**Fuente: Manual fitosanitario AFIPA, 2006-2007

***Fuente: Software Pesticide Impact Rating Index

Tabla 21: Características de los plaguicidas agrícolas Diazinón, Glifosato y Tebuconazol.

	Diazinón	Glifosato	Tebuconazol
Persistencia en el ambiente (días)*	9	49	365
Koc (L·kg⁻¹) (Profundidad 0-10 cm y promedio de profundidades)	189 y 181	15270 y 15093	554 y 472
LC50, Daphnia (mg·L⁻¹)*	0,001	40	2,79
Clasificación (micrones)***	320±20	320±20	80±20
Dosis aplicación del producto (L·Ha⁻¹)**	4	4	1
Fracción ingrediente activo**	0,6	0,48	0,25
Frecuencia del uso (tiempo/periodo de interés)**	1	3	4
Porcentaje del área tratada	100	100	100

*Fuente: Footprint, 2014

**Fuente: Manual fitosanitario AFIPA, 2006-2007

***Fuente: Software Pesticide Impact Rating Index

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Parámetros físicos y químicos del suelo Traiguén

Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades físico químicas de los suelos se presentan en la tabla 22.

Tabla 22: Características físico químicas del suelo Serie Traiguén, profundidad 0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm.

Parámetro		Traiguén			
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-40 cm
Profundidad					
pH (H₂O)		4,6	5,1	5,2	5,4
Carbono Orgánico (%)		7,6	6,6	5,6	4,2
Materia Orgánica (%)		13,1	11,4	9,6	7,2
Nitrógeno Total (%)		0,7	0,6	0,5	0,4
Granulometría	Arcilla (%)	14,65	14,90	16,76	9,57
	Limo (%)	49,53	42,18	43,5	42,40
	Arena (%)	35,57	43,17	39,74	48,03
	Clase textural	Franco	Franco	Franco	Franco

Los resultados obtenidos en la caracterización físico química de cada una de las profundidades del suelo analizado muestra que el pH es levemente ácido aunque el valor se va incrementando a medida que aumenta la profundidad.

Ocurre un comportamiento inverso con el porcentaje de materia orgánica y carbono orgánico, donde ambos disminuyen a medida que la profundidad aumenta de todas formas se considera que el porcentaje de materia orgánica en todas las profundidades es elevada. Se tiene conocimiento de que altos contenidos de materia orgánica se deben a la alta precipitación de la zona (INIA, 2014).

Las 4 profundidades presentan la misma clase textural aunque los porcentajes en la granulometría, en términos de arcilla, tiende a aumentar a medida que la profundidad aumenta a excepción de la profundidad de 30-40 cm donde el contenido de arcilla presenta la mayor disminución.

3.2 Isotermas de adsorción

Al graficar la concentración en equilibrio (C_e) versus la concentración adsorbida (C_s) se obtuvieron las curvas de adsorción de los 6 plaguicidas en estudio (^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Carbaril, ^{14}C -Clorpirifos, ^{14}C -Diazinón, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Tebuconazol) en las 4 profundidades del suelo. A continuación a las curvas se les aplicó el modelo empírico de Freundlich. Los resultados de las curvas de adsorción se muestran a continuación en las figuras 22, 23, 24, 25, 26, 27.

3.2.1 Atrazina

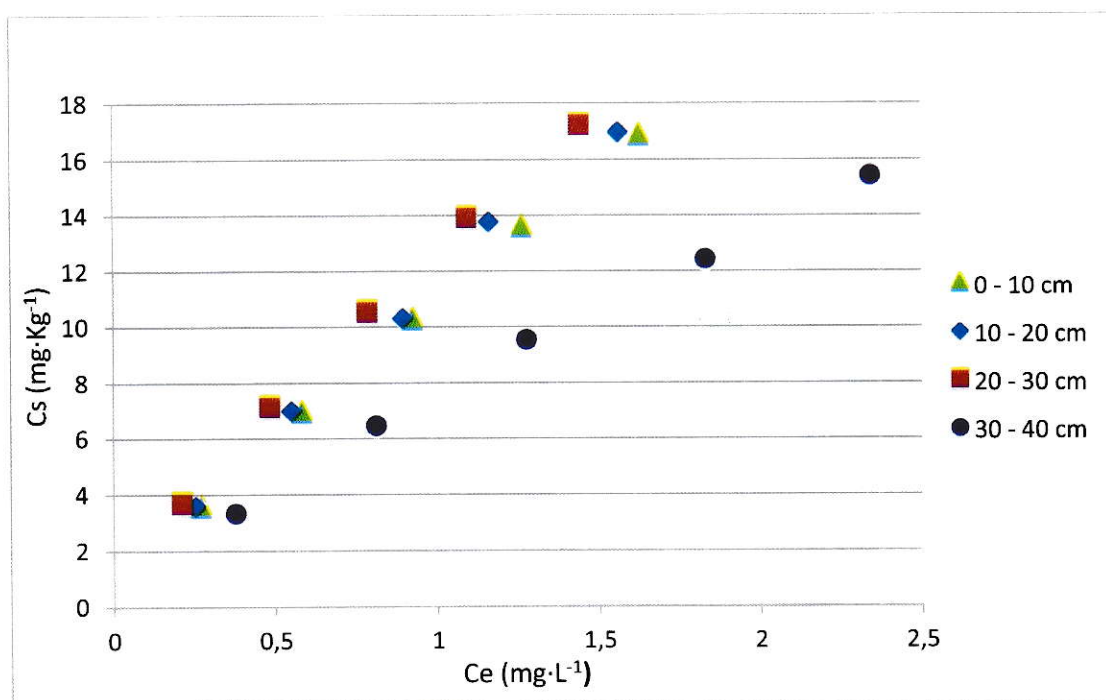


Figura 22: Isotherma de adsorción de ^{14}C -Atrazina en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

Se puede observar en la figura 22 que la adsorción de ^{14}C -Atrazina varía en las diferentes profundidades, siendo las primeras 3 profundidades, de 0 - 10, 10 - 20 y 20 - 30 cm las que presentan una mayor adsorción mientras que la siguiente profundidad, es decir de 30 - 40 cm es la que presenta una menor adsorción.

Al considerar los parámetros físico-químicos del suelo se observa que aunque la concentración de materia orgánica disminuye con la profundidad del suelo la adsorción de Atrazina aumenta a excepción de la última (30-40 cm), de este modo se predice que la adsorción no depende solamente de la cantidad de materia orgánica. La adsorción de Atrazina y de su metabolito hidroxiatrazina no es afectada en suelos con pH de 6,1 a 4,5 (Ruiz, 2001), por lo que la acidez del suelo estudiado no sería un factor importante en la dinámica de adsorción, de todos modos cabe considerar que a pH ácido este herbicida presenta una mayor adsorción ya que la molécula se encuentra protonada, en consecuencia puede interactuar con grupos de carga negativa de la materia orgánica (OH , COO^-) y de las arcillas.

Por otro lado el porcentaje de arcillas presente en el suelo aumenta con la profundidad, nuevamente excluyendo la última profundidad, se ha observado que suelos con altos contenidos de minerales predomina la adsorción de Atrazina a pesar de la baja en la cantidad de materia orgánica. Atrazina ha mostrado alta afinidad de adsorción por minerales de arcilla y óxido de hierro, principalmente en suelos con carbono orgánico inferiores al 4% (Briceño, 2009).

3.2.2 Carbaril

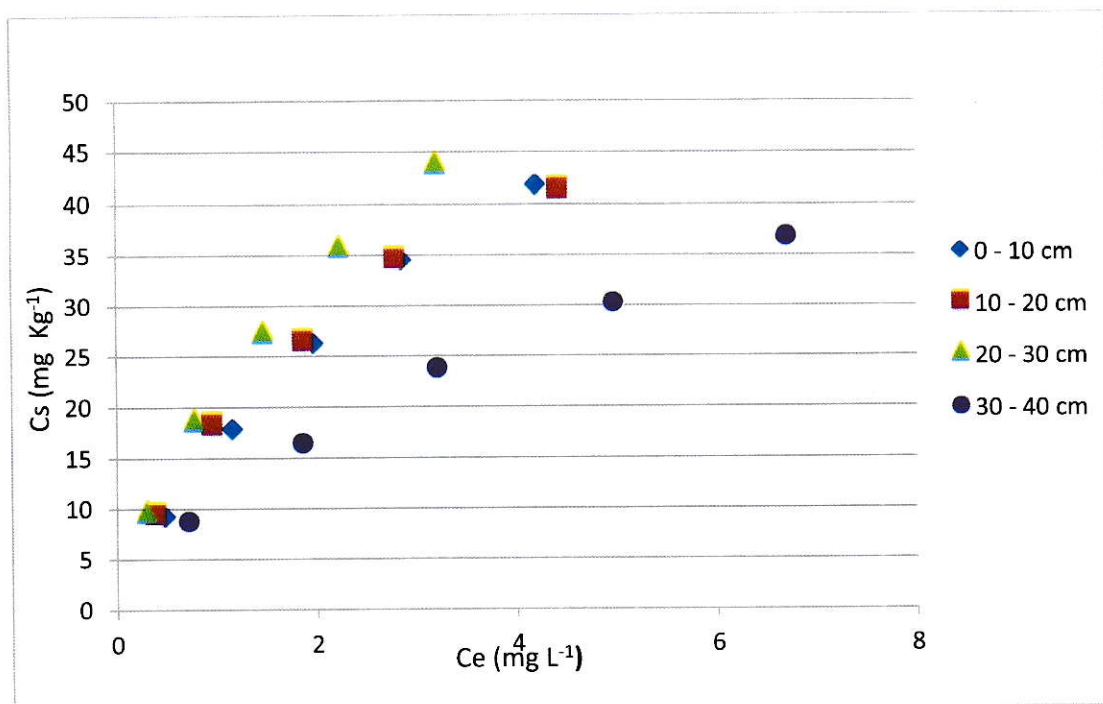


Figura 23: Isotherma de adsorción de ¹⁴C-Carbaril en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

Se observa en la figura 23 que la adsorción de ¹⁴C-Carbaril varía en las diferentes profundidades, siendo la tercera profundidad, de 20 – 30 cm la que levemente presenta una mayor adsorción mientras que la siguiente profundidad, de 30 – 40 cm presenta una menor adsorción. La adsorción de la profundidad 0 – 10 cm y 10 – 20 cm es similar.

Aun cuando la tercera profundidad (20 – 30 cm) presenta una menor cantidad de materia orgánica existe una mayor adsorción, este comportamiento se puede atribuir a que el porcentaje de arcillas alcanza su mayor valor en comparación con las otras profundidades.

Las profundidades 0 – 10 cm y 10 – 20 cm presentan una misma tendencia en la adsorbancia si aquí se consideran los factores de materia orgánica y arcillas se observa de la tabla 22 que la materia orgánica disminuye de la primera profundidad (0 – 10 cm) a la segunda (10 – 20 cm), esta disminución en el valor no parece afectar el comportamiento en la adsorción mientras que el contenido de arcillas permanece prácticamente igual variando solo en 0,3%. De este modo se puede inferir que la cantidad de materia orgánica no sería un factor de influencia en la adsorción de Carbaril en este tipo de suelo, mientras que el contenido de arcillas si sería un parámetro influyente.

La forma curvilínea encontrada en la isoterma de adsorción de Carbaril en las 4 profundidades del suelo indica que la adsorción lentamente alcanza un máximo. La concentración de Carbaril adsorbido depende fuertemente de la densidad de carga positiva en la superficie de las arcillas, de este modo la adsorción predomina la atracción de las cargas, ya que Carbaril presenta una carga negativa (Fernandes y col, 2005).

3.2.3 Clorpirifos

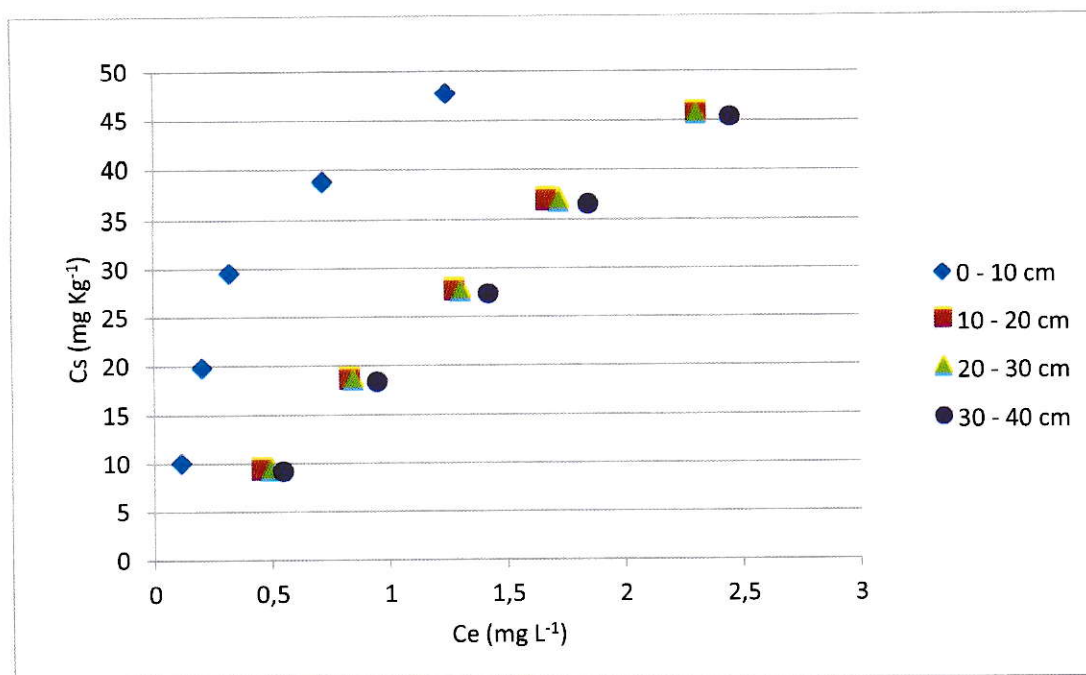


Figura 24: Isotherma de adsorción de ¹⁴C-Clorpirifos en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

La isoterma de adsorción de Clorpirifos (Figura 24) muestra 2 tipos de curvas. En la primera profundidad (0 - 10 cm) se observa una curvatura que indica que lentamente llega a un máximo en la adsorción, mientras que las siguientes profundidades se observa lineal, lo que implica que la relación entre la concentración en equilibrio y la concentración adsorbida es lineal.

La máxima adsorción se encuentra en la primera profundidad (0 - 10 cm), mientras que en las profundidades 10 - 20, 20 - 30 y 30 - 40 cm presentan una adsorción muy similar, entre ellas y menor a la obtenida en la primera profundidad.

En la profundidad 0 - 10 cm se infiere que la adsorción está fuertemente influenciada por el contenido de materia orgánica y no por el contenido de arcillas. Clorpirifos tiende a adsorberse en suelo con alto contenidos de materia orgánica manteniéndose retenido por largos períodos, (más de 100 días) según diferentes estudios (Konda, 2001).

3.2.4 Diazinón

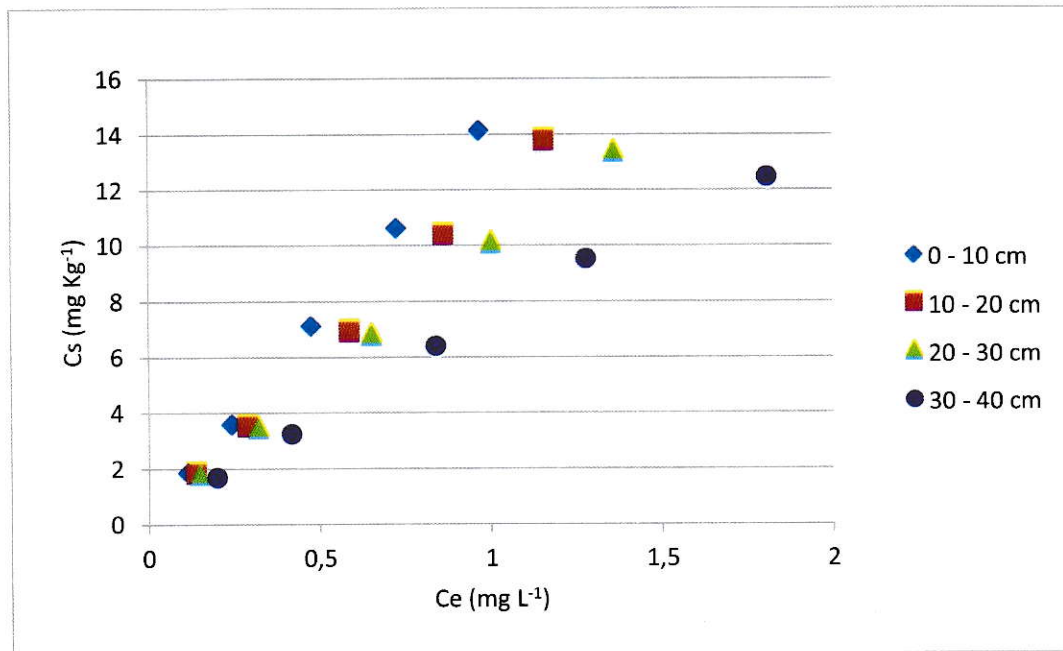


Figura 25: Isotherma de adsorción de ¹⁴C-Diazinón en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

La figura 25 muestra la isoterma de adsorción de Diazinón en las 4 profundidades del suelo. A diferencia del comportamiento observado en Atrazina y Carbaril (Figuras 22 y 23 respectivamente), Diazinón presenta un máximo en la adsorción en la primera profundidad (0 – 10 cm) y una tendencia de disminución a medida que la profundidad aumenta.

A medida que la profundidad aumenta el contenido de materia orgánica disminuye, mientras que el contenido de arcilla aumenta, de este modo se puede deducir que el contenido de materia orgánica es el parámetro más importante en la adsorción de Diazinón en suelos con contenidos variables de materia orgánica, limo y arcilla (Arienzo y col, 1994).

Diversos estudios (Arienzo y col, 1994) indican que en suelos con un porcentaje de materia orgánica bajo el 2% la adsorción de Diazinón se ve fuertemente influenciada por el contenido de arcillas mientras que suelos con un porcentaje de mayor al 3% se encuentra que la adsorción se ve influenciada por el contenido de materia orgánica.

3.2.5 Glifosato

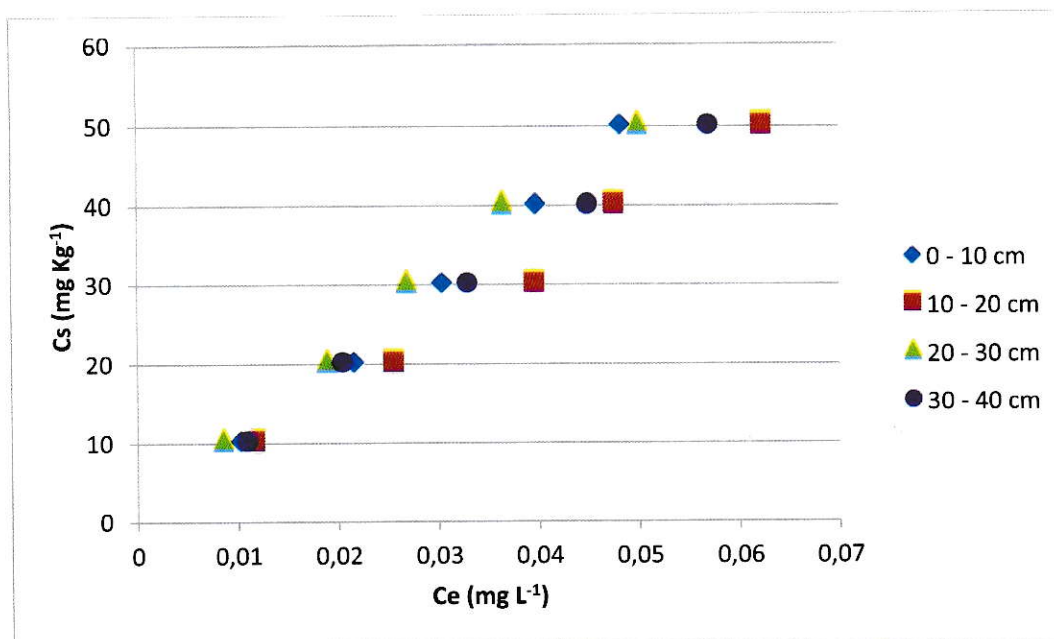


Figura 26: Isotherma de adsorción de ¹⁴C-Glifosato en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

La isoterma de adsorción obtenida en el análisis de Glifosato (Figura 26) muestra que todas las profundidades del suelo presentan una adsorción similar, donde es difícil determinar que fracción del suelo tiene una mayor capacidad de adsorción y una menor capacidad.

Dentro de las características físico-químicas de Glifosato (Hernandez, 2010) se encuentra que es un herbicida de carácter anfotérico y elevada polaridad. Sus propiedades anfotéricas se deben a la presencia de grupos ácidos y básicos en su molécula. Se encuentra normalmente en forma iónica (generalmente con carga neta negativa en casi toda la escala de pH, aunque puede presentar carga positiva a pH<1).

Como consecuencia no cabría esperar que este herbicida se adsorbiera sobre la materia orgánica del suelo y, de hecho, en algunos estudios se indica que el contenido de materia orgánica no es importante en la adsorción del herbicida. (Hernandez, 2010). Este anión puede acoplarse a las cargas positivas de los iones calcio, hierro y aluminio que se encuentran en los coloides del suelo siguiendo el mecanismo de adsorción en el grupo del fosfato. (Kogan, 2003). A pesar de esto la isoterma de adsorción obtenida muestra que la adsorción en las 4 profundidades del suelo es estudio son similares.

3.2.6 Tebuconazol

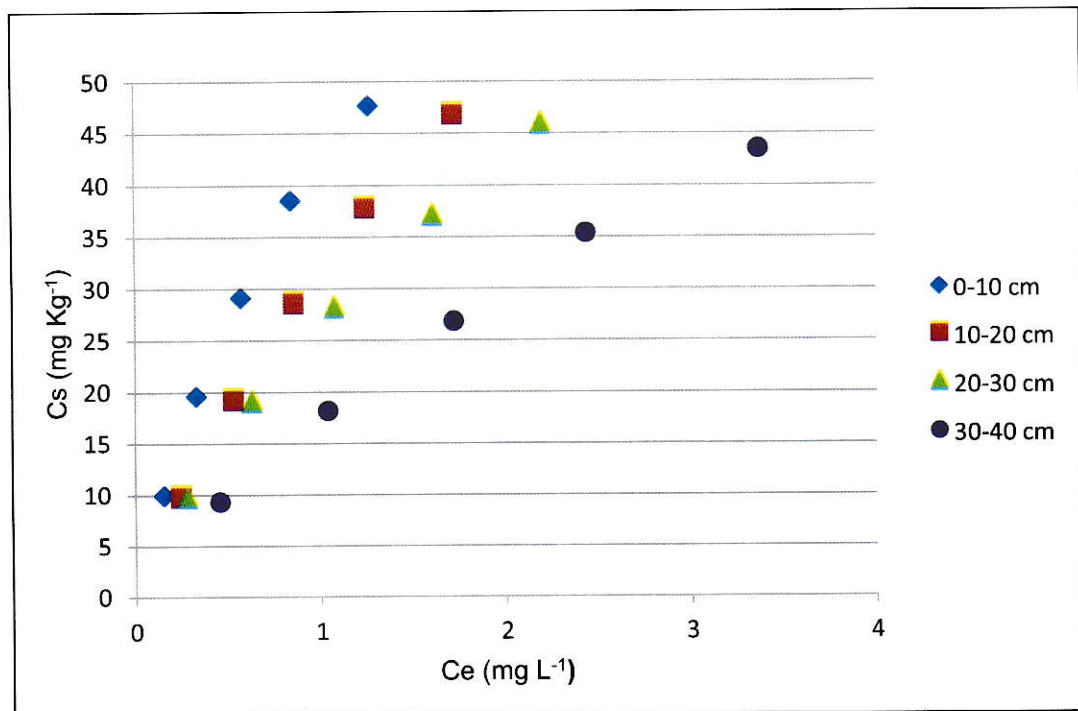


Figura 27: Isoterma de adsorción de ¹⁴C-Tebuconazol en 4 profundidades del suelo. Cada punto corresponde al valor promedio de las 3 repeticiones realizadas.

En la figura 27 se observa que la adsorción de ^{14}C -Tebuconazol varía en las diferentes profundidades, siendo esta vez la primera profundidad, de 0 – 10 cm la que presenta una mayor adsorción, luego la adsorción comienza a disminuir a medida que aumenta la profundidad del suelo.

Tebuconazol presenta la misma tendencia en adsorción que Diazinón por lo que se puede inferir que la adsorción de este fungicida depende fuertemente del contenido de materia orgánica del suelo. Se observa una leve curvatura en la isoterma de adsorción, forma que indica que la concentración adsorbida lentamente alcanza un máximo.

Este plaguicida es estable a pH ácido, por lo que no hidroliza en las condiciones del suelo en estudio, el cual es levemente ácido en todas las profundidades estudiadas (pH de 4,6 a 5,4) por lo que es poco probable que la adsorción esté influenciada por el pH de las muestras.

3.3 Porcentaje de adsorción

Se determinó el porcentaje de adsorción de los plaguicidas en estudio en las 4 profundidades del suelo. En la tabla 30 se muestran los porcentajes de adsorción obtenidos en las 4 profundidades del suelo.

Tabla 23: Porcentajes de adsorción de Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol en las 4 profundidades del suelo.

Porcentaje de adsorción (%) ± DS				
Plaguicida	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 30 cm	30 – 40 cm
Atrazina	84,9 ± 1,08	85,6 ± 1,09	87,2 ± 1,49	78,6 ± 1,83
Carbaril	86,9 ± 2,68	87,8 ± 3,89	90,5 ± 2,67	78,8 ± 4,94
Clorpirifos	97 ± 1,3	91,3 ± 0,44	90,8 ± 0,59	90,2 ± 0,68
Diazinón	88 ± 0,26	85,6 ± 0,37	83,8 ± 0,77	78,8 ± 0,92
Glifosato	99,8 ± 0,09	99,8 ± 0,01	99,8 ± 0,01	99,8 ± 0,01
Tebuconazol	96,1 ± 0,78	94,2 ± 0,77	92,8 ± 1,28	88,6 ± 1,64

Los porcentajes de adsorción de los plaguicidas en estudio son diferentes para cada una de las profundidades, encontrando valores que van desde el 78,6% a 99,8 %, siendo Atrazina el plaguicida que presenta los menores porcentajes de adsorción mientras que Glifosato es el agroquímico que tiene los porcentajes más altos de adsorción.

Cabe destacar que la profundidad donde Atrazina presentó el mayor porcentaje de adsorción fue en el rango de 20 – 30 cm, lo que indica que la disminución en el contenido de materia orgánica que presenta esta profundidad en comparación con las más superficiales, especialmente la primera, la cual presenta mayor contenido de materia orgánica, la adsorción fue predominante en la tercera profundidad (20 – 30 cm), por lo que se infiere que la adsorción de Atrazina se ve

determinada por el contenido de arcillas antes que por el contenido de materia orgánica.

Se encuentra el mismo fenómeno en Carbaril, el cual presenta porcentajes de adsorción que van desde los 78,8 hasta 90,5 % en donde el mayor porcentaje de adsorción se da en el tercer rango de profundidad, es decir entre los 20 - 30 cm, al encontrarse el mayor contenido de arcillas en esta profundidad se esperaría entonces que la adsorción de Carbaril dependiera fuertemente de las arcillas presentes en el suelo.

A diferencia de Atrazina y Carbaril los plaguicidas Clorpirifos, Diazinón y Tebuconazol presentan el mayor porcentaje de adsorción en la primera profundidad entre 0 – 10 cm con 97, 88 y 96,1 % respectivamente por lo que en este caso se esperaría que la adsorción de estos plaguicidas no dependa del contenido de arcillas sino del contenido de materia orgánica del suelo ya que en esta profundidad alcanza su mayor valor.

Cabe destacar que Glifosato presentó los mayores porcentajes de adsorción obteniéndose en todas las profundidades del suelo un 99,8 % de adsorción la afinidad de este plaguicida por el suelo es alta por lo que a pesar de las diferentes características físico-químicas que presenta cada profundidad la adsorción es la misma.

3.4 Parámetros de Freundlich.

Luego de obtener las isothermas de adsorción para los 6 plaguicidas en estudio se ajustaron al modelo empírico de Freundlich. Los coeficientes de Freundlich obtenidos para las curvas de adsorción se entregan en las tablas 23, 24, 25, 26, 27 y 28.

Tabla 24: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Atrazina.

Atrazina			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	0,88	10,9	0,999
10 – 20 cm	0,88	11,5	0,999
20 – 30 cm	0,82	12,7	0,999
30 – 40 cm	0,85	7,5	0,999

Tabla 25: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Carbaril.

Carbaril			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	0,72	15,6	0,997
10 – 20 cm	0,62	17,6	0,992
20 – 30 cm	0,65	21	0,998
30 – 40 cm	0,65	10,7	0,999

Tabla 26: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Clorpirifos.

Clorpirifos			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	0,47	47,2	0,917
10 – 20 cm	1,07	21	0,993
20 – 30 cm	1	20,1	0,990
30 – 40 cm	1,05	18	0,999

Tabla 27: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Diazinón.

Diazinón			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	0,98	14,4	0,9995
10 – 20 cm	0,98	11,7	0,9995
20 – 30 cm	0,94	9,9	0,9998
30 – 40 cm	0,94	7,3	0,9992

Tabla 28: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Glifosato.

Glifosato			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	1,05	1164,8	0,998
10 – 20 cm	0,97	719,6	0,995
20 – 30 cm	0,93	848,1	0,997
30 – 40 cm	1	797,8	0,997

Tabla 29: Parámetro de Freundlich para la curva de adsorción de Tebuconazol.

Tebuconazol			
Profundidad	1/nf	Kf	R²
0 – 10 cm	0,76	42,3	0,992
10 – 20 cm	0,82	31	0,997
20 – 30 cm	0,76	25,6	0,998
30 – 40 cm	0,79	17,1	0,999

Los coeficientes de correlación (R^2) muestran valores cercanos a la unidad en todos los plaguicidas de estudio para las 4 profundidades del suelo (entre 0,992 y 0,999) por lo que se puede decir que el ajuste del modelo se considera válido.

Los parámetros Kf y nf corresponden a constantes empíricas del modelo de Freundlich que caracterizan la capacidad de adsorción de plaguicidas en general. El parámetro Kf corresponde a la afinidad del plaguicida por el suelo, donde a mayor Kf indica una mayor capacidad de adsorción. Por otro lado, 1/n refleja en qué medida la adsorción de los plaguicidas depende de la concentración.

El valor de 1/nf indica además la forma de la isoterma, es decir, si $1/nf > 1$ la isoterma es de tipo S, mientras que un valor de $1/nf < 1$ corresponde a una isoterma tipo L (Arienzo y col, 1994) donde existe una reducción de los sitios de adsorción disponibles a medida que la concentración de la solución aumenta.

Los factores de linealización, es decir el parámetro $1/nf$ fueron para los plaguicidas en estudio Atrazina, Carbaril, Tebuconazol menores a 1 en todas las profundidades del suelo (para Atrazina entre 0,82 y 0,88, para Carbaril entre 0,62 y 0,72, y para Tebuconazol entre 0,76 y 0,82), mientras que Clorpirifos solo presentó un valor menor a la unidad en la primera profundidad ($1/nf = 0,47$) lo que indica que poseen una isoterma tipo L.

La forma tipo L implica que es una isoterma curvilínea lo que indica que la concentración de plaguicida adsorbido aumenta rápidamente aunque a rangos de concentraciones bajos (Beltran y col, 1995), luego la adsorción se aproxima lentamente a una máxima a concentraciones más elevadas, al ocurrir este fenómeno se espera que el K_f disminuya a medida que aumenta la concentración.

Mientras que en Diazinón y Glifosato se obtuvo un valor cercano a la unidad lo cual indica que existe una relación lineal entre la concentración adsorbida (C_s) y la concentración en equilibrio (C_e), por lo que al aplicar el modelo de Freundlich no se genera un cambio relevante en los valores de K_d y K_f , situación que se repite en el caso de Clorpirifos en las profundidades 10 - 20, 20 - 30 y 30 - 40 cm.

Los valores de K_f indican, como ya se mencionó anteriormente la afinidad del plaguicida por el suelo en estudio, de este modo a mayor valor de K_f mayor es la afinidad y por ende se puede esperar también que sea mayor la adsorción en los coloides del suelo.

Los valores de Kf de los plaguicidas Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón y Tebuconazol en todas las profundidades analizadas son similares con valores entre los 7,3 y 47,2 mientras que Glifosato presenta valores considerablemente elevados (de 720 a 1165) en comparación con los otros plaguicidas en estudio.

3.4.1 Coeficientes de distribución normalizado (Koc)

De la ecuación de la recta obtenida luego de aplicar el modelo empírico de Freundlich se obtiene el Kf, valores que se entregaron en las tablas 23, 24, 25, 26, 27 y 28 luego estos valores son normalizados utilizando el contenido de materia orgánica, obteniéndose el Koc (Tabla 30) los cuales dan un indicio de la importancia de la materia orgánica en el proceso de adsorción (OECD, 2001).

Tabla 30: Coeficiente de adsorción normalizado (Koc) para Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol.

Plaguicida	Koc (L Kg ⁻¹)			
	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 30 cm	30 – 40 cm
Atrazina	143	175	227	179
Carbaril	204	266	374	257
Clorpirifos	618	318	359	432
Diazinón	189	177	177	174
Glifosato	15270	10887	15134	19082
Tebuconazol	554	469	458	408

A fin de describir mejor la relación entre la adsorción y el contenido de materia orgánica de los suelos se calculó los coeficientes Koc. Este coeficiente da cuenta de la afinidad de una molécula por el suelo considerando el contenido de materia orgánica presente por lo que a mayor valor de Koc mayor afinidad del plaguicida por el suelo.

Los valores de Koc fueron calculados a partir de los Kf obtenidos luego de aplicar el modelo de Freundlich a las isotermas de adsorción ya que los plaguicidas en estudio (Atrazina, Carbaril, Clorpirifos y Tebuconazol) presentaron isotermas en forma de L, es decir con una curvatura, lo que indica que las diferencias entre los valores de Kf y Kd se incrementarán, por ende todos los valores de Koc se realizaron a partir de los valores de Kf.

Valores de Koc menores a 500 (L Kg⁻¹) dan cuenta de un pesticida que tiende a permanecer en agua más que a ser adsorbido en el suelo y valores de Kow iguales o superiores a 4 indican que el producto es bioacumulable (Briceño, 2009). De este modo se observa que los plaguicidas Atrazina, Carbaril y Diazinón se encuentran débilmente adsorbidos en el suelo debido a que su Koc es menor a 500 (L Kg⁻¹), por lo que pueden llegar a desplazarse a otros compartimientos ambientales.

Los menores valores de Koc fueron encontrados en Atrazina con 143,1, 174,6, 227,3 y 179 (L Kg⁻¹) por lo que se esperaría que este plaguicida tuviese la mayor probabilidad de desplazarse hacia otros sectores, por factores de difusión como volatilización, escorrentía o lixiviación.

Glifosato es el plaguicida que presenta los valores más altos de Koc en todas las profundidades del suelo (de 10887 a 19082 (L Kg⁻¹)), éste se considera que está fuertemente adsorbido al suelo lo que no implica que no pueda ser encontrado en otros compartimientos ambientales debido a algún tipo de difusión o disociación.

Si se consideran todas las profundidades se encuentra que la primera (0 – 10 cm) y en la última (30 – 40 cm) presentan la misma tendencia, donde el mayor valor de Koc es de Glifosato seguido de Clorpirifos, Tebuconazol, Carbaril, Atrazina y Diazinón en este orden, mientras que en las profundidades 10 - 20 cm y 20 - 30 cm Glifosato y Tebuconazol presentan los mayores valores.

3.5 Recuperación del método

Mediante la combustión de la muestra se obtuvo la concentración de plaguicida adsorbido por el suelo de manera directa (Cs), de este modo se obtiene la recuperación del método, valores que se entregan en la Tabla 31. Se combustionó las muestras de las curvas de adsorción para los 6 plaguicidas en estudio en las 4 profundidades del suelo.

Tabla 31: Porcentajes de recuperación de Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol en las 4 profundidades del suelo.

Porcentaje de recuperación (%) \pm DS				
Plaguicida	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 30 cm	30 – 40 cm
Atrazina	95,2 \pm 2,3	94,7 \pm 2,3	76,3 \pm 1,6	77 \pm 6,2
Carbaril	93,6 \pm 4	90,9 \pm 2	73,4 \pm 1,6	74,8 \pm 2,3
Clorpirifos	48,2 \pm 6	39,6 \pm 2,9	33,5 \pm 2,1	30,9 \pm 3,1
Diazinón	64,8 \pm 2,4	57,7 \pm 2,4	61,8 \pm 1,5	58,8 \pm 2,8
Glifosato	80 \pm 9,1	59,1 \pm 7,4	69,6 \pm 6,6	59,4 \pm 5,4
Tebuconazol	69,1 \pm 1,9	71,1 \pm 1,6	65,5 \pm 7,0	65,4 \pm 5,3

Los porcentajes de recuperación para Atrazina y Carbaril se encuentran dentro de los rangos válidos (entre 70 y 120%) (Lafont, 2014), para las 4 profundidades en estudio, aunque para los plaguicidas Diazinón, Clorpirifos y Tebuconazol los porcentajes de recuperación están bajo los límites, siendo el mínimo encontrado en Clorpirifos en la última profundidad (30-40 cm).

Se infiere que el bajo porcentaje de recuperación de Diazinón, Clorpirifos y Tebuconazol se debe a el largo periodo de secado (7 días) donde estos plaguicidas corren el riesgo de degradarse debido a la inestabilidad de estos plaguicidas a pH ácido. Donde el principal mecanismo de degradación de Diazinón es la hidrolisis a bajos pH en suelos y agua.

3.6 Pesticide Impact Rating Index (PIRI)

Utilizando el programa Pesticide Impact Rating Index se evaluó el índice de riesgo de que Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón, Glifosato y Tebuconazol lleguen al estero que se encuentra a 50 m del cultivo, al río Traiguén a 100 m y a la napa freática a 3 m de profundidad. Así, se puede estimar si estos cuerpos de aguas están propensos a disminuir la calidad de sus aguas por la presencia de algún agroquímico.

Pesticide Impact Rating Index permite obtener el potencial movilidad de plaguicidas hacia cuerpos de agua como también el potencial de toxicidad para lo cual se utiliza la especie *Daphnia spp.* Se consideraron las características físico-químicas del suelo en estudio para la profundidad 0 – 10 cm y se analizó el potencial de movilidad y toxicidad en los tres escenarios (río Traiguén, napa subterránea y estero). Luego se consideraron los promedio de los parámetros de materia orgánica, pH del suelo y el Koc promedio obtenido en cada una de las profundidades y se analizó nuevamente el potencial de movilidad y toxicidad para el río Traiguén, napa subterránea y el estero.

Se incluyó parámetros específicos de cada plaguicida (Tabla 20 y 21) y la dosis según las recomendaciones entregadas por el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Los resultados encontrados se muestran a continuación.

El potencial de movilidad y toxicidad de los plaguicidas hacia el río Traiguén considerando características físico-químicas del suelo en profundidad 0 – 10 cm se muestran en las figuras 28 y 29 respectivamente.



Figura 28: Potencial de movilidad hacia el río considerando una profundidad del suelo de 0-10 cm.

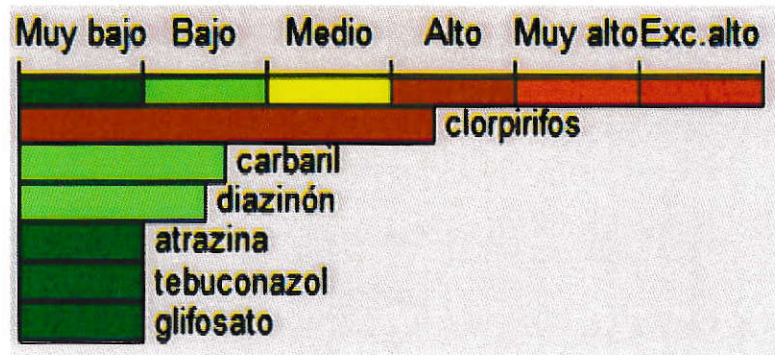


Figura 29: Riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* en el río.

Al aplicar el modelo computacional Pesticide Impact Rating Index se obtienen dos figuras, una muestra el potencial de movilidad de los plaguicidas en el suelo considerando la profundidad de 0 – 10 cm hacia el río (Figura 28), la segunda figura (Figura 29) muestra el riesgo de toxicidad de los plaguicidas en un microcrustáceo planctónico (*Daphnia spp*).

El potencial de movilidad de los seis plaguicidas en estudio es muy bajo, así, la posibilidad de que estos plaguicidas se desplacen y alcancen el río el cual se encuentra a 80 metros desde la zona de cultivos es muy baja por lo que bajo las condiciones analizadas y según el período de interés el uso de estos plaguicidas en el lugar de estudio presentarían un muy bajo potencial de movilidad.

Si bien el potencial de movilidad de estos agroquímicos es muy bajo, el riesgo de toxicidad varía para cada plaguicida los cuales van desde un riesgo muy bajo a alto. Glifosato a pesar de ser uno de los plaguicidas con más aplicaciones en el período de interés (3 veces) es el que presenta el menor riesgo de toxicidad (muy bajo) al igual que Atrazina y Tebuconazol, mientras que Clorpirifos presenta un índice de riesgo alto.

El potencial de movilidad y toxicidad de plaguicidas hacia agua subterránea considerando características físico-químicas del suelo en profundidad 0 – 10 cm se muestran en las figuras 30 y 31 respectivamente.

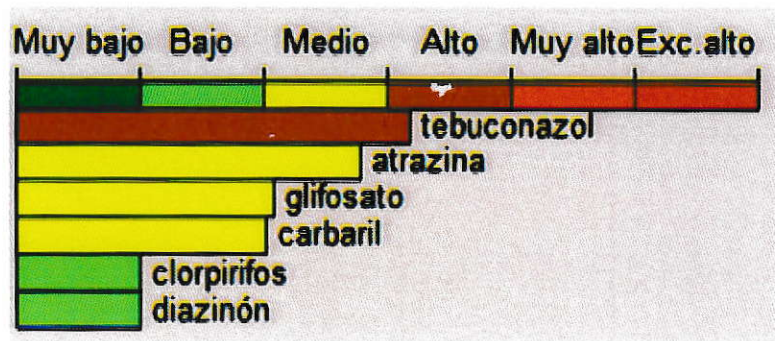


Figura 30: Potencial de movilidad hacia agua subterránea.



Figura 31: Riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* en agua subterránea.

El potencial de movilización hacia la napa freática obtenido muestra de manera cualitativa la posibilidad de que los plaguicidas alcancen mediante lixiviación el cuerpo de agua subterráneo el cual se encuentra a los 2 metros de profundidad.

Tebuconazol presenta la mayor posibilidad de lixiviar en comparación a los otros plaguicidas en estudio con un potencial de movilidad alto, mientras que Atrazina, Carbaril y Glifosato presentan una posibilidad de movilidad media. Clorpirifos y Diazinón presentan el menor potencial de alcanzar la napa subterránea.

Analizando el riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* (Figura 31) se observa que solo Glifosato posee un riesgo de toxicidad bajo, mientras que Atrazina presenta un nivel de toxicidad medio, Tebuconazol posee un alto riesgo. Por otro lado, Diazinón es muy alto, mientras que Carbaril y Clorpirifos poseen excesivamente alto riesgo.

Si bien Clorpirifos posee un potencial de toxicidad excesivamente alto, su potencial de movilidad es bajo, a diferencia de Tebuconazol que posee el mayor potencial de movilidad y un alto riesgo de toxicidad, siendo este plaguicida el que

posee un mayor riesgo de generar daño o disminuir la calidad del ecosistema del lugar de estudio.

El potencial de movilidad y toxicidad de plaguicidas hacia el estero considerando características fisico-químicas del suelo en profundidad 0 – 10 cm se muestran en las figuras 32 y 33 respectivamente.

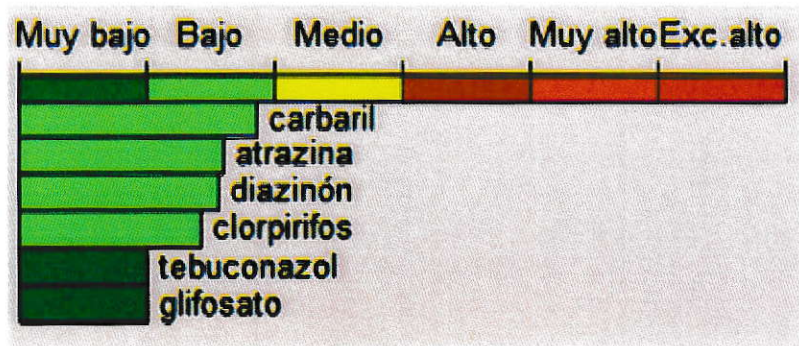


Figura 32: Potencial de movilidad hacia el estero considerando una profundidad del suelo de 0-10 cm.

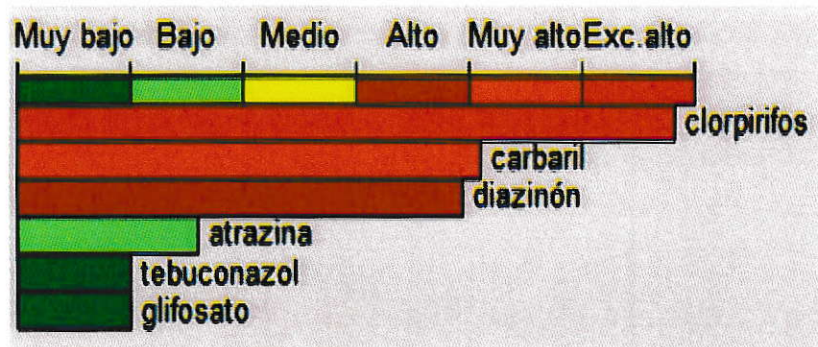


Figura 33: Riesgo de toxicidad para *Daphnia* spp en el estero.

En la figura 32 y 33 se muestra el potencial de movilidad de los 6 plaguicidas en estudio y el riesgo de toxicidad de éstos para la especie *Daphnia* spp respectivamente. El análisis considero el cuerpo de agua superficial más cercano del lugar de estudio, este estero se encuentra a 50 metros.

En este escenario el potencial de movilidad de los plaguicidas es bajo para Carbaril, Atrazina, Diazinón y Clorpirifos, y bajo para Tebuconazol y Glifosato. El potencial de movilidad obtenido para el estero aumenta en la mayoría de los plaguicidas en comparación al potencial obtenido hacia el rio (Figura 28) y menor que los obtenido hacia el agua subterránea (Figura 32).

El riesgo de toxicidad mantiene una tendencia similar en todos los escenarios, siendo Clorpirifos el que se mantiene en un alto y excesivamente alto riesgo considerando la toxicidad en el género *Daphnia* spp seguidos de Carbaril y Diazinón. Nuevamente Glifosato es el que presenta el menor riesgo de toxicidad.

Los potenciales de movilidad y toxicidad de plaguicidas hacia el río considerando características físico-químicas del suelo con valores promedio se muestran en las figuras 34 y 35 respectivamente.

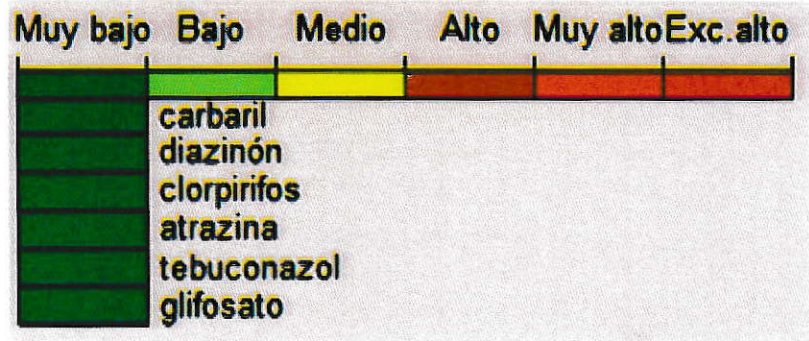


Figura 34: Potencial de movilidad hacia el río, considerando una profundidad de 0-40 cm.

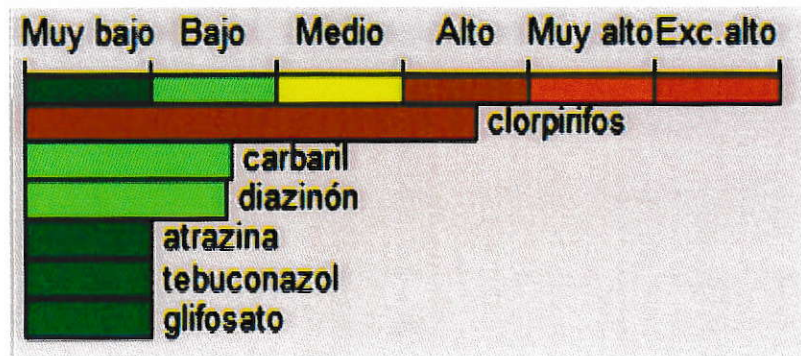


Figura 35: Riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* en el río.

El potencial de movilidad y toxicidad de plaguicidas hacia agua subterránea considerando características físico-químicas del suelo con valores promedio se muestran en las figuras 36 y 37 respectivamente.

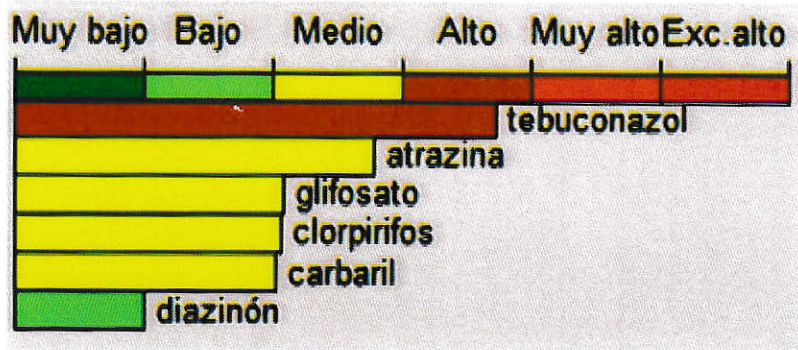


Figura 36: Potencial de movilidad hacia agua subterránea.

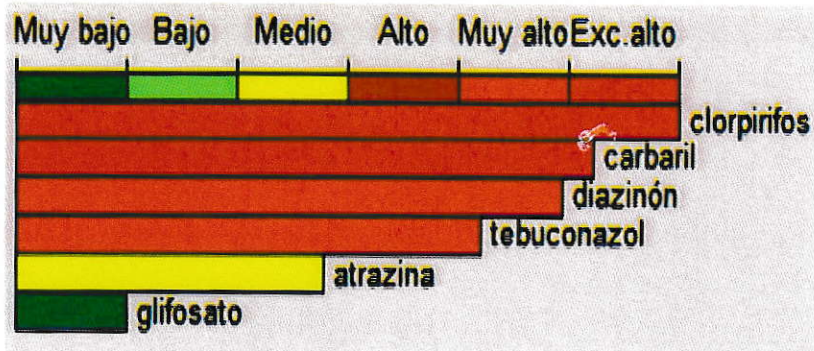


Figura 37: Riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* en agua subterránea.

El potencial de movilidad y toxicidad de plaguicidas hacia el estero considerando características físico-químicas del suelo con valores promedio se muestran en las figuras 38 y 39 respectivamente.

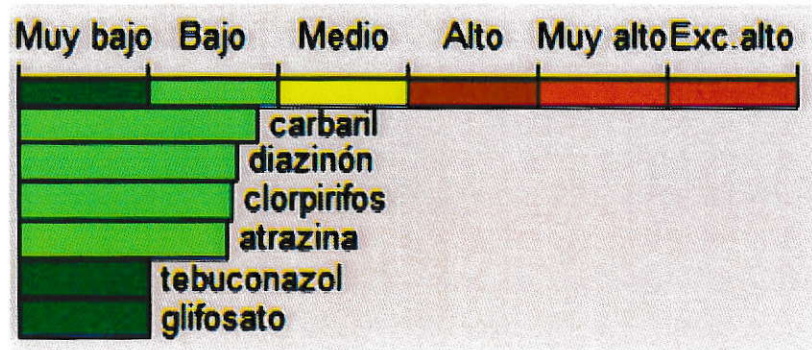


Figura 38: Potencial de movilidad hacia el estero, considerando una profundidad 0-40 cm.

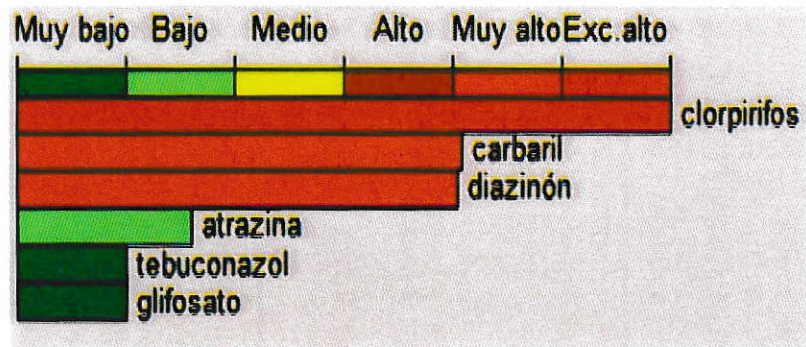


Figura 39: Riesgo de toxicidad para *Daphnia spp* en estero.

Se realizó estudios mediante el programa Pesticide Impact Rating Index para determinar el potencial de movilidad y toxicidad hacia cuerpos de agua superficiales (rio Traiguén y estero) y agua subterránea utilizando los valores promedio de parámetros como pH, materia orgánica y Koc obtenidos en las profundidades 0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm.

El potencial de movilidad de los plaguicidas en todos los escenarios propuestos mantiene la misma tendencia utilizando tanto valores propios de la profundidad 0-10 cm como con los valores promedios, siendo todos los potenciales muy bajos en el caso de la movilidad hacia el río para los 6 plaguicidas en estudio.

Tebuconazol presenta del mismo modo un potencial de movilidad alto hacia el cuerpo de agua subterráneo, Atrazina, Glifosato, Clorpirifos y Carbaril presentan un potencial medio mientras que Diazinón presenta la menor posibilidad de alcanzar la napa subterránea. La movilidad hacia el estero varía de una muy baja a una baja posibilidad en todos los plaguicidas.

Finalmente el riesgo de toxicidad mantiene la tendencia entre el análisis realizado con valores de la profundidad 0-10 cm y los valores promedio de las 4 profundidades estudiadas siendo Clorpirifos el que presenta el mayor riesgo de toxicidad y Glifosato el menor.

Cabe destacar que Tebuconazol mostró tener un potencial de movilidad alto en los dos casos de estudio, considerando la profundidad 0 – 10 cm y los valores promedios de las 4 profundidades, esto puede indicar que la dosis de aplicación no influye en su movilidad ya que este fungicida es el que presenta la menor dosis de aplicación (1 L Ha^{-1}), pero a su vez, posee la mayor frecuencia de uso en el periodo de interés.

Se espera que la escorrentía sea la principal vía de movilidad de los plaguicidas para alcanzar cuerpos de agua superficial, sobre todo, al estero, ya que es

el más próximo al lugar de aplicación a excepción de Glifosato ya que este debido a su alto Koc, se esperaría que esté fuertemente adherido a los coloides del suelo (KOOKANA, 2005) lo que dificultaría la movilidad por escorrentía en comparación a Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón y Tebuconazol, los cuales presentan un menor Koc.

El análisis de potencial de movilidad y toxicidad realizado mediante el programa Pesticide Impact Rating Index puede ser utilizado ampliamente dado las facilidades de modificar parámetros con tal de formular diferentes escenarios, de este modo se puede simular en qué condiciones el ecosistema presente un menor riesgo frente a las diferentes aplicaciones de agroquímicos.

En Chile se ha confirmado en el río Aconcagua la presencia de productos como Lindano, Diazinon y Atrazina, mientras que en el río Traiguén se han detectado residuos de productos de Simazima, MCPA y Carbendazim (BRICEÑO, 2009). Los plaguicidas tienen la capacidad de llegar a diversos compartimientos ambientales, dependiendo de una gran variedad de factores tanto bióticos como abióticos.

Aproximaciones como las que entrega Pesticide Impact Rating Index son el primer paso para proteger la biodiversidad y calidad de los compartimientos ambientales como suelo y agua en plantaciones agrícolas donde el uso de plaguicidas es ampliamente utilizado.

IV CONCLUSIONES

- El modelo de Freundlich aplicado a todas las isothermas de adsorción obtenidas ajusta correctamente.
- Las isothermas de adsorción obtenidas para Diazinón y Glifosato presentan una relación lineal entre la concentración adsorbida por el suelo y la concentración en equilibrio al igual que Clorpirifos exceptuando la primera profundidad.
- Las isothermas de adsorción para Atrazina, Carbaril y Tebuconazol no presentan una relación lineal alcanzando un máximo.
- Los resultados de Koc obtenidos indican que Atrazina, Carbaril, Clorpirifos, Diazinón y Tebuconazol se encuentran débilmente adsorbidos en el suelo mientras que Glifosato se encuentra fuertemente adsorbido. La capacidad de adsorción sigue el orden: Glifosato > Clorpirifos > Tebuconazol > Diazinón > Carbaril > Atrazina
- De acuerdo con el análisis realizado a través del programa PIRI el potencial de movilidad hacia el río Traiguén de los plaguicidas estudiados es muy bajo, Tebuconazol presenta la mayor posibilidad de alcanzar el estero y Carbaril la mayor posibilidad de alcanzar la napa freática.

- Para *Daphnia spp*, Clorpirifos es el plaguicida que presenta el mayor índice de riesgo de toxicidad en los 3 cuerpos de agua analizados mientras que Glifosato presenta el menor riesgo.
- La recuperación del método estuvo dentro del rango (70-120%) para Atrazina, Carbaril y Glifosato, mientras que para Clorpirifos, Diazinón y Tebuconazol la recuperación fue menor al 70%.
- La hipótesis planteada se cumple ya que la adsorción de los plaguicidas y la movilidad de estos depende tanto de las características del medio como el contenido de materia orgánica y de arcillas y características del propio compuesto.

V REFERENCIAS

- ✓ ARIENZO, M. CRISANTO, T. SANCHEZ-MARTIN, M. SANCHEZ-CAMAZANO, M. 1994 Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (¹⁴C) Diazinón. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC, Cordel de Merilas, Salamanca, España. 5 p.
- ✓ BARBA, A. CÁMARA, M. NAVARRO, S. ESCRIBANO J. 1987. Persistencia de Clorpirifos en hortalizas, alcachofas y pimientos. 6 p. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/ministerio>. Visitado en: Septiembre 2014.
- ✓ BELTRAN, J. HERNANDEZ, F. MORELL, I. 1995. Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en Batch. Grupo de investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Departamento de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaume I. Castellón, España. 10 p.
- ✓ BRICEÑO, E. 2009. Influencia de la aplicación de purines de origen bovino sobre la persistencia de Atrazina en suelo de uso agrícola: estudio de adsorción y degradación. Tesis doctoral, Facultad de ciencias Agropecuarias y Forestales, Universidad de la Frontera, Temuco, Chile. 113 p.
- ✓ CAMARDA, G. 2005. Determinación de la vida media del pesticida clorpirifos (¹⁴C) en un suelo agrícola de la VI región mediante el uso de técnicas isotópicas. Seminario de título, Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. 111 p .
- ✓ CCHEN, 1992. Guía práctica de protección radiológica, Sección Agricultura, Departamento de Aplicaciones Nucleares. Manual CCHEN.
- ✓ CCHEN, 2009. Ciencia y tecnología para el desarrollo. Folleto CCHEN.

- ✓ CCHEN, 2012. Curso básico de elementos de protección radiológica, CUBEPRO. Guía CCHEN.
- ✓ CORTES, A. 1997. Introducción al comportamiento de los suelos frente a los contaminantes. Unidad de edafología, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona. España. 7p.
- ✓ CSIRO, 2014. Pesticide Impact Rating Index (PIRI) fact sheet. Manual CSIRO.
- ✓ DIAZ M. 2007. Estudios del sistema suelo-surfactante-plaguicida en los procesos de adsorción y desorción de atrazina, MBT y clorpirifos. Tesis de magister, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. 96 p.
- ✓ EPA, 2000. Ecological Risk Assessment for Section 3 Resgistratio of Tebuconazole on Wheat, Cucurbits, Bananas, Turnips, Tree nuts, Hops, and sunflowers. Environmental Fate and Effects Division. 95 p.
- ✓ EPA, 2001. Memorandum, Section 18-Use of tebuconazole on Michigan asparagus. Environmental Fate and Effects Division. 15 p.
- ✓ EPA, 2013. Recognition and Management of Pesticide Poisonings. Section II Insecticides, Chapter 5 Organophosphate Insecticides pp. 33-47.
- ✓ ESQUIVEL, E. LEAL, L.2004. Métodos fisicoquímicos en Biotecnología. Trabajo de investigación, Cromatografía de fase reversa. Instituto en Biotecnología, Universidad autónoma nacional de México. 50 p.

- ✓ FAO, 2013. Evaluación de la contaminación del suelo: Manual de referencia. Departamento de Agricultura. Disponible en: <http://www.fao.org>. Visitado en: Septiembre, 2014.

- ✓ FAO/OIEA, 2001. Agriculture and Biotechnology Laboratory, Manual, Use of isotope and radiation methods in soil and water management and crop nutrition. pp 1-15.

- ✓ FARLAND, J. 2008. The triazine herbicide, History of the discovery and development of triazine herbicides. pp 13-31.

- ✓ FERNANDES, M. JOHNSTON, C. PREMACHANDRA, G. TEPPEN, B. LI, H. LAIRD, D. ZHU, D. BOYD, S. 2005. Spectroscopic study of carbaryl sorption on smectite from aqueous suspension. 9123-9139 p.

- ✓ Fichas técnicas de plaguicidas incluidos en el catálogo CICLOPLAFEST 2004. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html> Visitado en Agosto, 2014.

- ✓ FOOTPRINT 2014. Imágenes de moléculas de plaguicidas. Disponible en: sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/ Visitado en: Septiembre, 2014.

- ✓ HERNANDEZ, F. 2010. Análisis de Residuos de Plaguicidas Polares con especial énfasis en el Herbicida Glifosato: Problemática analítica. Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas. Universidad de Jaume I, Castellón, España. Disponible en: inta.gob.ar/documentos. Visitado en: Octubre, 2014.

- ✓ IUPAC, 2014. General information for pesticides. A to Z list of active ingredients. Disponible en: sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ IAEA, 2001. Aplicaciones nucleares para el desarrollo. Disponible en: www.iaea.org/technicalcooperation/documents/Brochures/nuc-appli-devpt-span.pdf. Visitado en: Octubre, 2014.

- ✓ INECC, 2011. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México. Los plaguicidas y su transporte en el ambiente. Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. pp 12 www.2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ INECC, 2011. Fichas técnicas de plaguicidas. Disponible en www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf. Visitado en: Septiembre, 2014.

- ✓ INIA, 2014. La materia orgánica y su efecto en las características físico-químicas y biológicas del suelo. Disponible en: www2.inia.cl/medios/biblioteca/serieactas/NR29542.pdf Visitado en: Noviembre 2014.

- ✓ IRAC 2011. IRAC MoA Classification Scheme. Version 7.3. Disponible en: www.irac-online.org/documents/moa-classification/?ext=pdf. Visitado en Agosto 2014.

- ✓ Knappe, Najm, I. N., (1996). "Mathematical modeling of PAC adsorption processes." J. AWWA, pp 79-89.

- ✓ Kogan M y Perez A, 2003. Herbicidas, fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción. pp 59-80.

- ✓ Konda, L. Pasztor, Z. 2001. Environmental distribution of Acetochlor, Atrazine, Chlorpyrifos and Propisochlor under field conditions. Institute for vererinary medicinal products, Budapest, Hungary.

- ✓ KOOKANA R, CORRELL R, MILLER R. Pesticide impact rating index – A pesticide risk indicator for wáter quality, 2005.

- ✓ LAFONT, F. Cumplimiento de requisitos técnicos de acreditación en ensayos agroalimentarios. Disponible en: www.chem.agilent.com/Library Visitado en: Diciembre, 2014.

- ✓ MALLOL J. 2011. Manual de radiofarmacia. pp . 229-235.

- ✓ MIRANDA B, 2013. Determinación de curvas de adsorción de plaguicidas en suelos utilizando técnicas isotópicas. Tesis (Químico Ambiental). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias. 104 p.

- ✓ MONSANTO, 2005. Glyphosate and environmental fate studies. Disponible en: www.monsanto.com Visitado en Octubre 2014.

- ✓ **MOSQUEDA F. 2009. Desarrollo de procedimientos para la determinación de radioisótopos en muestras ambientales mediante técnicas de bajo recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov. Tesis doctoral, Universidad de Huelva, España. 284 p.**
- ✓ MORELL L. CANDELA L. 1998. Plaguicidas impactos ambientales, analíticos y toxicológicos. Universitat Jaume. pp. 25-32. Disponible en: books.google.cl. Visitado en: Septiembre, 2014.
- ✓ PALMA, G. SANCHEZ, A. OLAVE, Y. ENCINA, F. PALMA, R. BARRA, R. 2004. Pesticide levels in Surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. 8 p.
- ✓ RIVERO, A. NIELL, S. PAREJA, L. CERDEIRAS, M. HEIZEN, H. CESIO, V. 2012. Capacidad de los basidiomicetes para degradar endosulfan y clorpirifos en una matriz compleja. 7° Congreso de Medio Ambiente, La Plata, Argentina.
- ✓ RUIZ, R. 2001. Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de Atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado. Tesis doctoral, Universidad de Colima, México. 61 p.
- ✓ SKOOG, A. HOLLER, D. NIEMAN, A. 2001. Principios del análisis instrumental. 5° Edición. Madrid, McGraw-Hill. 1028 p.
- ✓ OECD, 2001. OECD Guideline for the testing of chemicals (121). Estimation of the adsorption coefficient (Koc) on soil and on sewage sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Disponible en: www.oecd-ilibrary.org. Visitado en: Diciembre 2014.

- ✓ OECD, 2000. OECD Guideline for the testing of chemicals (106). Adsorption-Desorption Using Batch Equilibrium Method. Disponible en: www.oecd-ilibrary.org. Visitado en: Diciembre 2014.

- ✓ OIEA, 1990. Empleo de técnicas nucleares en estudios de relación suelo-planta. Editado por G. Hardarson. pp. 29-42.

- ✓ PISSQ, 1993. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Atrazina, guía para la salud y la seguridad. Disponible en: www.bvsde.paho.org. Visitado en: Septiembre, 2014.

- ✓ PLANAS C, J. CAIXACH, F. PAUNÉ, J. RIVERA. 1998. Presencia de pesticidas en aguas superficiales españolas. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

- ✓ PUERTA F. 2011. Mecanismos de acción de insecticidas granulados sistémicos y otros insecticidas en el cultivo de la papa. Disponible en: corpomail.corpoica.org.co. Visitado en Agosto 2014.

- ✓ SAG, 2014. Servicio Agrícola y ganadero. Etiquetas de productos autorizados. Disponibles en www.sag.cl. Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ **SAG, 2002. Manual de capacitación para el buen uso y manejo de plaguicidas. Lección 9. pp 217-234.** Disponibles en www.sag.cl. Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ **SAG, 2007. Informe de venta de plaguicidas de uso agrícola en Chile.** Disponibles en www.sag.cl. Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ SAG, 2014. Lista de plaguicidas con autorización vigente. Disponibles en www.sag.cl. Visitado en Septiembre 2014.

- ✓ SCHUETTE, J. 1998. Environmental fate of glyphosate. Environmental Monitoring and pest management. Department of pesticide regulation, Sacramento. 13 p.

- ✓ SOLOMON K, STEPHENSON G 2013. Plaguicidas y medio ambiente. 580 p.

- ✓ XU, SUE, 2013. Environmental fate of carbaryl. Disponible en: www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbaryl.pdf. Visitado en: Septiembre, 2014.

VI ANEXOS

ANEXO 1

Procedimiento básico de protección radiológica para el trabajo en laboratorio
(CCHEN, 1992)

- ✓ Utilizar siempre delantal y dosímetro.
- ✓ Al manipular material radioactivo utilizar doble guante, de este modo se puede desechar el primer guante por si se contamina o rompe.
- ✓ Es preferible que se trabaje acompañado.
- ✓ Está prohibido el trabajo a personas con heridas expuestas.
- ✓ El material radioactivo debe realizarse sobre bandejas de seguridad, con papel absorbente y sobre mesones cubiertos con plástico.
- ✓ El laboratorio debe disponer de diferentes recipientes para el desecho de productos líquidos y sólidos.

ANEXO 2

Metabolitos de plaguicidas

Atrazina

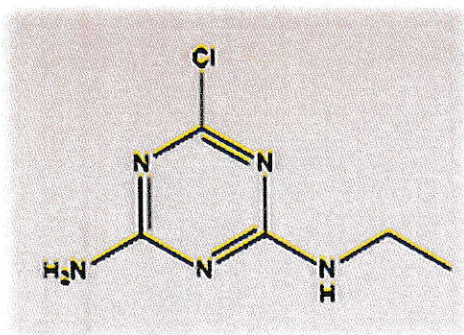


Figura 40: Estructura molecular de 6-isopropil Atrazina.

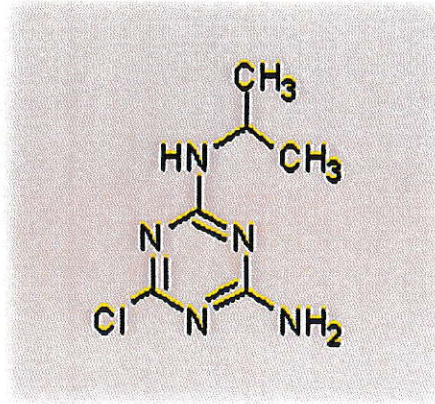


Figura 41: Estructura molecular de dietilatrazina.

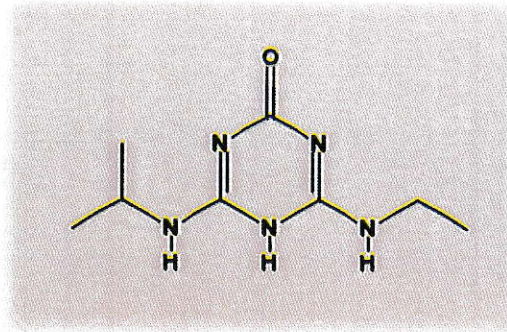


Figura 42: Estructura molecular de 2-hidroxiatrazina.

Carbaril

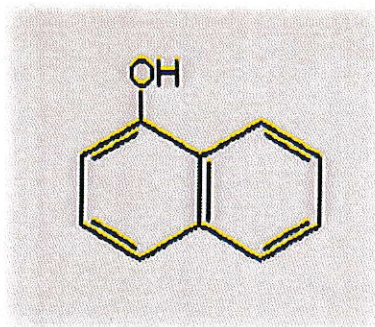


Figura 43: Estructura molecular de 1-naftol.

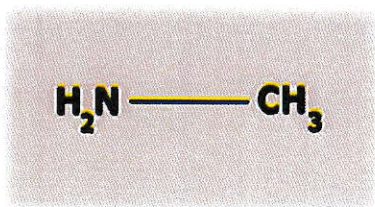


Figura 44: Estructura molecular de metilalanina.

Clorpirifos

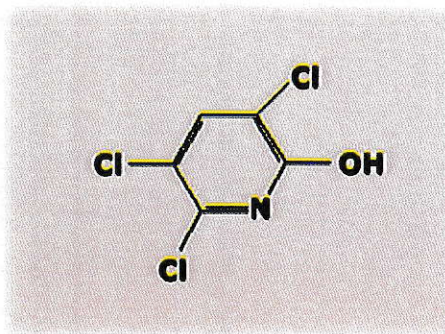


Figura 45: Estructura molecular de 3,5,6-tricloro-2-piridinol.

Diazinón

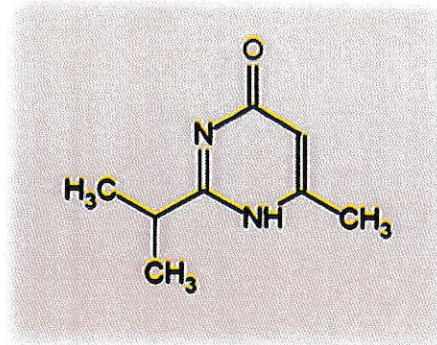


Figura 46: Estructura molecular de pirimidinol.

O,O-diethyl-*O*-(2-[2-hydroxy-2-isopropyl]-6-methyl-4-pyrimidyl)phosphorothioate FALTA

Glifosato



Figura 48: Estructura molecular de Ácido aminometil fosfonico.

Tebuconazol



Figura 49: Estructura molecular de 1,2,4-triazol.

ANEXO 3

Transformación de actividad en dpm a concentración en mg L^{-1}

Se transforma la actividad específica de cada plaguicida a dpm mg^{-1} según la relación:

$$37 \text{ MBq} = 1 \text{ mCi}$$

$$2,22 \cdot 10^9 \text{ dpm} = 1 \text{ mCi}$$

^{14}C -Atrazina

Actividad específica: $1,79 \text{ MBq mg}^{-1}$

Actividad específica en dpm mg^{-1} : $107350097 \text{ dpm mg}^{-1}$

^{14}C -Carbaril

Actividad específica: $2,71 \text{ MBq mg}^{-1}$

Actividad específica en dpm mg^{-1} : $162600000 \text{ dpm mg}^{-1}$

¹⁴C-Clorpirifos

Actividad específica: 1,65 MBq mg⁻¹

Actividad específica en dpm mg⁻¹: 98930481 dpm mg⁻¹

¹⁴C-Diazinón

Actividad específica: 2,06 MBq mg⁻¹

Actividad específica en dpm mg⁻¹: 107350097 dpm mg⁻¹

¹⁴C-Glifosato

Actividad específica: 0,71 MBq mg⁻¹

Actividad específica en dpm mg⁻¹: 42366412 dpm mg⁻¹

¹⁴C-Tebuconazol

Actividad específica: 5,31 MBq mg⁻¹

Actividad específica en dpm mg⁻¹: 318600000 dpm mg⁻¹

Finalmente se transforma la actividad leída en dpm mL⁻¹ a µg mL⁻¹ del plaguicida en estudio.

Se demuestra utilizando el primer punto de la adsorción de Atrazina en la profundidad 0-10 cm:

$$2 \mu\text{g mL}^{-1} \cdot 447,33 \text{ dpm mL}^{-1} / 3298,23 \text{ dpm mL}^{-1} = 0,27 \mu\text{g mL}^{-1}$$

ANEXO 4

En las tablas 32 a la 37 se presentan las determinaciones de los parámetros físico-químicos de las 4 profundidades del suelo (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 cm)

Tabla 32: Curva de calibración de determinación de pH.

pH	mV (20°C)
2	268
4	152,8
6	35,4
7	-21,1
10	-179,4

Tabla 33: Determinación de pH en las profundidades del suelo.

Profundidad	mV (20°C)	pH	Promedio
0 – 10 cm	119,5	4,58	4,6
	117,5	4,62	
10 – 20 cm	92,7	5,06	5,06
	92,6	5,06	
20 – 30 cm	83,8	5,22	5,22
	83,8	5,22	
30 – 40 cm	70,2	5,46	5,45
	71,6	5,44	

Tabla 34: Curva de calibración de determinación de contenido de carbono orgánico.

mg CO mL ⁻¹	Absorbancia (600 nm)
0	0,5777
10	0,7946
20	1,0101
30	1,1732
40	1,4353
50	1,6286

Tabla 35: Determinación de contenido de materia orgánica en los suelos.

Profundidad	Suelo (g)	Absorbancia (600 nm)	mg CO mL ⁻¹	% CO	% MO
Blanco 1	-	0,578	-0,047	-	-
Blanco 2	-	0,578	0,047	-	-
0 – 10 cm	0,521	1,405	39,3892	7,5545	13,12
	0,527	1,429	40,5337	7,6943	
	0,521	1,413	39,7707	7,6365	
10 – 20 cm	0,501	1,282	33,5238	6,6874	11,37
	0,507	1,282	33,5238	6,6174	
	0,506	1,271	32,9993	6,5242	
20 – 30 cm	0,501	1,166	27,9923	5,5839	9,64
	0,505	1,158	27,6108	5,4675	
	0,506	1,19	29,1367	5,7605	
30 – 40 cm	1,020	1,452	41,6304	4,0814	7,19
	1,002	1,475	42,7272	4,2663	
	1,019	1,475	42,7272	4,1951	

Tabla 36: Determinación del contenido de Nitrógeno en las 4 profundidades del suelo.

Muestra	mg de suelo	mL HCl 0,01 N	mL NaOH 0,01 N	% Nitrógeno	Promedio
0-10 cm	281,3	20	6,29	0,68	0,68
	258,7	20	7,42	0,68	
10-20 cm	281	20	8,15	0,59	0,59
	296,1	20	7,68	0,58	
20-30 cm	305	20	9,56	0,48	0,48
	301	20	9,49	0,49	
30-40 cm	321,4	20	11,41	0,37	0,39
	302,4	20	11,22	0,41	

Tabla 37: Determinación de la textura de cada profundidad del suelo.

Parámetro	0 -10 cm	10 -20 cm	20 – 30 cm	30 – 40 cm
Masa capsula (g)	3,56	2,76	3,26	3,84
Masa capsula + suelo húmedo (g)	30,1	30,1	30,91	30,02
Pw (bsh) (g H ₂ O/ g suelo)	0,0874	0,0991	0,1171	0,0802
Masa Sseco (g)	45,63	45,04	44,14	45,99
Arcilla (%)	14,9	14,7	16,8	9,6
Limo (%)	49,5	42,2	43,5	42,4
Arena (%)	35,6	43,2	39,7	48,0
Clase textural	Franco	Franco	Franco	Franco

ANEXO 5

Determinación de concentración de plaguicida adsorbido, Kf y Koc.

La determinación de la concentración adsorbida por el suelo se realizó a través de la medición de la actividad en dpm presente en 1 mL del sobrenadante, luego de haber alcanzado el tiempo de equilibrio, además se consideró un blanco de suelo con tal de restar este valor a la actividad del sobrenadante. Finalmente para calcular la concentración en equilibrio se realiza una relación simple entre la concentración de plaguicida agregado en mg L^{-1} , la actividad en dpm agregados y la lectura ya corregida en dpm. A continuación se muestra un ejemplo:

(1) Concentración agregada (mg L^{-1})	(2) Actividad agregada (dpm)	(3) Actividad de la muestra (dpm)	(4) Actividad del blanco (dpm)	Actividad de la muestra corregida (dpm) (3)-(4)
2	3298,234	509,21	61,874	447,335

La concentración en equilibrio y la concentración adsorbida se determina del siguiente modo:

$$C_e (\mu\text{g mL}^{-1}) = \mu\text{g mL}^{-1} \text{ de plaguicida agregado} \cdot \frac{\text{dpm mL}^{-1} \text{ del sobrenadante corregido}}{\text{dpm mL}^{-1} \text{ agregado}}$$

$$C_s (\mu\text{g g}^{-1}) = \mu\text{g mL}^{-1} \text{ de plaguicida agregado} - C_e \cdot 10/5$$

Donde:

10 corresponde a los mL agregados al suelo.

5 corresponde a los gramos de suelo analizado.

Concentración en equilibrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Concentración adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$ suelo)	Porcentaje de adsorción (%)
0,271	3,457	86,4

Luego se aplica el modelo de Freundlich donde se logra linealizar las isotermas de adsorción obtenidas, graficando $\text{Log } C_e$ vs $\text{Log } C_s$. La ecuación de la recta obtenida entrega el parámetro K_f (intercepto) el cual es necesario para obtener K_{oc} :

$$K_{oc} = \frac{K_f \cdot 100}{\% CO}$$

Los resultados obtenidos en cada punto de las isotermas de adsorción de los 6 plaguicidas en las 4 profundidades del suelo se entregan a continuación:

Tabla 38: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g} / \text{mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	$61,9 \pm 0,3$	-
	62,1		
2	509,9	$509,2 \pm 0,6$	86,4
	509,9		
	509,9		
4	559,5	$548,6 \pm 5,8$	85,4
	559,5		
	559,5		
6	565,7	$574,0 \pm 6,6$	84,6
	565,7		
	565,7		
8	595,1	$578,5 \pm 9,2$	84,2
	595,1		
	595,1		
10	599,5	$613,8 \pm 8,6$	83,7
	599,5		
	599,5		

Tabla 39: Parámetros K_f y K_{oc} de ^{14}C -Atrazina en profundidad 0 – 10 cm.

K_f	10,9
K_{oc}	143

Tabla 40: Adsorción de ¹⁴C-Atrazina en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	61,0 ± 2,6	-
	60,6		
2	488,5	478,3 ± 5,1	87,2
	484,3		
	478,3		
4	519,3	525,4 ± 6,7	86,2
	532,7		
	525,4		
6	536,0	555,3 ± 25	85,1
	546,4		
	583,5		
8	497,9	542,2 ± 38,5	85,4
	561,2		
	567,6		
10	584,6	581,7 ± 7,0	84,4
	586,7		
	573,7		

Tabla 41: Parámetros de ¹⁴C-Atrazina en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	11,5
Koc	175

Tabla 42: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	68,2 \pm 7,4	-
	73,4		
2	436,6	417,3 \pm 29,3	89,4
	383,6		
	431,8		
4	481,0	475,2 \pm 5,1	87,9
	471,2		
	473,4		
6	506,2	501,4 \pm 4,5	86,9
	497,3		
	500,6		
8	531,8	520,5 \pm 9,8	86,3
	514,3		
	515,5		
10	557,5	548,3 \pm 8,5	85,6
	540,8		
	546,6		

Tabla 43: Parámetros de ^{14}C -Atrazina en profundidad 20 –30 cm.

Kf	12,7
Koc	227

Tabla 44: Adsorción de ¹⁴C-Atrazina en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	63,0	62,7 ± 0,6	-
	62,1		
2	692,8	688,4 ± 3,8	81,0
	687,0		
	685,6		
4	752,6	747,6 ± 5,0	79,6
	747,6		
	742,6		
6	762,7	767,6 ± 9,3	78,7
	761,9		
	778,3		
8	825,4	819,7 ± 7,5	77,1
	822,6		
	811,2		
10	837,3	842,4 ± 6,7	76,6
	850,0		
	839,9		

Tabla 45: Parámetros de ¹⁴C-Atrazina en profundidad 30 –40 cm.

Kf	7,5
Koc	179

Tabla 46: Adsorción de ^{14}C -Carbaril en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	61,9 \pm 0,3	-
	62,1		
5	489,6	476,2 \pm 11,7	90,3
	468,2		
	470,7		
10	598,8	559,6 \pm 34,2	88,4
	536,0		
	543,9		
15	644,1	632,0 \pm 12,0	86,8
	620,1		
	631,8		
20	709,5	684,2 \pm 28,3	85,7
	689,4		
	653,7		
25	811,9	790,5 \pm 19,0	83,2
	775,5		
	784,3		

Tabla 47: Parámetros Kf y Koc de ^{14}C -Carbaril en profundidad 0 – 10 cm.

Kf	15,6
Koc	204,3

Tabla 48: Adsorción de ^{14}C -Carbaril en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	$61,9 \pm 0,3$	-
	63,7		
5	389,6	$387,8 \pm 1,6$	92,4
	386,8		
	386,9		
10	472,2	$469,3 \pm 6,4$	90,5
	473,8		
	461,9		
15	605,8	$599,4 \pm 6,7$	87,6
	592,5		
	600,0		
20	671,5	$667,8 \pm 4,4$	86,1
	669,0		
	662,9		
25	821,5	$827,0 \pm 13,7$	82,3
	842,6		
	816,9		

Tabla 49: Parámetros de ^{14}C -Carbaril en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	17,57
Koc	265,9

Tabla 50: Adsorción de ^{14}C -Carbaril en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	$68,2 \pm 7,4$	-
	63		
5	326,7	$326,2 \pm 6,2$	94,0
	319,8		
	332,1		
10	399,8	$401,3 \pm 4,9$	92,2
	406,7		
	397,3		
15	502,3	$492,5 \pm 9,1$	90,2
	484,2		
	491,2		
20	554,0	$554,8 \pm 7,3$	88,8
	562,4		
	548,0		
25	634,6	$623,1 \pm 10,3$	87,2
	620,1		
	614,6		

Tabla 51: Parámetros de ^{14}C -Carbaril en profundidad 20 –30 cm.

Kf	20,95
Koc	373,9

Tabla 52: Adsorción de ^{14}C -Carbaril en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g / mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	673,9	$62,6 \pm 0,6$	-
	667,4		
5	881,6	$677,6 \pm 12,5$	85,6
	846,8		
	851,6		
10	881,6	$860,0 \pm 18,8$	81,4
	846,8		
	851,6		
15	973,7	$989,5 \pm 14,4$	78,6
	993,0		
	1001,8		
20	1179,9	$1145,1 \pm 31,2$	75,1
	1119,7		
	1135,6		
25	1205,2	$1226,3 \pm 31,1$	73,2
	1211,6		
	1262,0		

Tabla 53: Parámetros de ^{14}C -Carbaril en profundidad 30 –40 cm.

Kf	10,74
Koc	257

Tabla 54: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	61,9 \pm 0,3	-
	62,1		
5	184,7	177,0 \pm 6,6	97,7
	173,0		
	173,4		
10	181,7	182,7 \pm 2,7	98,0
	180,7		
	185,8		
15	185,4	187,2 \pm 2,4	98,0
	186,2		
	189,9		
20	270,2	277,5 \pm 10,1	96,4
	273,2		
	289,0		
25	325,2	327,0 \pm 1,7	95,0
	328,4		
	327,5		

Tabla 55: Parámetros Kf y Koc de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 0 – 10 cm.

Kf	47,2
Koc	618,4

Tabla 56: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	$62,2 \pm 2,2$	-
	63,7		
5	516,4	$514,0 \pm 3,7$	90,9
	515,9		
	509,7		
10	539,9	$546,6 \pm 5,9$	91,7
	550,9		
	549,0		
15	549,6	$550,7 \pm 1,7$	91,5
	552,7		
	549,7		
20	565,7	$560,7 \pm 7,4$	91,7
	552,2		
	564,2		
25	550,1	$551,5 \pm 1,2$	90,8
	551,9		
	552,5		

Tabla 57: Parámetros de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	21
Koc	317,5

Tabla 58: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	68,2 \pm 7,4	-
	63,0		
5	553,8	560,1 \pm 9,9	90,1
	571,5		
	555,1		
10	560,1	563,3 \pm 3,3	91,5
	563,2		
	566,7		
15	573,8	568,4 \pm 4,9	91,2
	567,2		
	564,2		
20	579,9	584,5 \pm 5,1	91,4
	590,0		
	583,7		
25	553,2	558,8 \pm 5,4	90,8
	563,9		
	559,2		

Tabla 59: Parámetros de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 20 –30 cm.

Kf	20,1
Koc	359,2

Tabla 60: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	63,0	$62,6 \pm 0,6$	-
	62,1		
5	609,3	$607,2 \pm 5,6$	89,0
	600,8		
	611,4		
10	614,6	$617,3 \pm 8,0$	90,5
	626,4		
	611,0		
15	609,6	$608,2 \pm 6,0$	90,5
	613,5		
	601,6		
20	619,7	$616,3 \pm 3,1$	90,8
	613,5		
	615,8		
25	597,8	$583,8 \pm 12,2$	90,2
	578,5		
	575,2		

Tabla 61: Parámetros de ^{14}C -Clorpirifos en profundidad 30 –40 cm.

Kf	18
Koc	431,5

Tabla 62: Adsorción de ^{14}C -Diazinón en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	61,9 \pm 0,3	-
	62,1		
1	681,5	674,5 \pm 6,6	88,4
	673,5		
	668,4		
2	698,4	703,4 \pm 7,0	87,8
	711,4		
	700,4		
4	713,4	700,0 \pm 26,1	88,1
	716,8		
	669,9		
6	702,6	712,7 \pm 9,0	87,9
	719,8		
	715,8		
8	700,7	696,3 \pm 8,8	87,9
	686,1		
	702,0		

Tabla 63: Parámetros Kf y Koc de ^{14}C -Diazinón en profundidad 0 – 10 cm.

Kf	14,4
Koc	189

Tabla 64: Adsorción de ¹⁴C-Diazinón en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	62,2 ± 2,2	-
	63,7		
1	798,6	793,6 ± 4,7	86,2
	789,2		
	793,0		
2	823,0	820,8 ± 2,2	85,6
	821,0		
	818,6		
4	856,8	846,9 ± 8,7	85,3
	840,5		
	834,4		
6	832,4	833,6 ± 13,8	85,6
	820,4		
	848,0		
8	823,1	818,6 ± 4,0	85,5
	816,8		
	815,7		

Tabla 65: Parámetros de ¹⁴C-Diazinón en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	11,7
Koc	177,4

Tabla 66: Adsorción de ^{14}C -Diazinón en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	$68,2 \pm 7,4$	-
	63,0		
1	874,6	$865,4 \pm 9,5$	85,0
	855,6		
	865,9		
2	924,3	$913,5 \pm 10,3$	83,9
	912,4		
	903,8		
4	928,7	$966,4 \pm 28,4$	83,6
	975,5		
	924,2		
6	960,2	$966,4 \pm 21,2$	83,3
	949,0		
	990,0		
8	977,9	$959,6 \pm 16,7$	83,0
	955,6		
	945,3		

Tabla 67: Parámetros de ^{14}C -Diazinón en profundidad 20 –30 cm.

Kf	9,9
Koc	177,1

Tabla 68: Adsorción de ^{14}C -Diazinón en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	63,0	62,6 \pm 0,6	-
	62,1		
1	1118,5	1127,8 \pm 10,9	79,9
	1125,1		
	1139,7		
2	1156,1	1164,1 \pm 8,9	79,0
	1162,6		
	1173,6		
4	1142,4	1187,0 \pm 40	79,0
	1219,8		
	1198,8		
6	1192,8	1208,3 \pm 19,2	78,7
	1202,3		
	1229,8		
8	1233,7	1246,8 \pm 14,2	77,4
	1261,8		
	1245,0		

Tabla 69: Parámetros de ^{14}C -Diazinón en profundidad 30 –40 cm.

Kf	7,3
Koc	174,3

Tabla 70: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	62,6 \pm 0,3	-
	62,1		
5	88,7	86,0 \pm 3,3	99,8
	87,0		
	82,4		
10	85,4	87,3 \pm 1,6	99,8
	88,4		
	88,0		
15	85,2	85,7 \pm 0,7	99,8
	85,4		
	86,5		
20	88,0	85,1 \pm 2,9	99,8
	85,2		
	82,2		
25	86,1	84,5 \pm 2,3	99,8
	85,5		
	81,8		

Tabla 71: Parámetros Kf y Koc de ^{14}C -Glifosato en profundidad 0 – 10 cm.

Kf	1164,8
Koc	15269,9

Tabla 72: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	$62,2 \pm 2,2$	-
	63,7		
5	89,5	$88,2 \pm 1,5$	99,8
	88,6		
	86,5		
10	92,2	$91,0 \pm 2,0$	99,8
	92,1		
	88,7		
15	91,1	$92,0 \pm 2,0$	99,8
	90,5		
	94,3		
20	88,1	$88,7 \pm 1,9$	99,8
	87,2		
	90,9		
25	90,9	$90,1 \pm 1,3$	99,8
	88,7		
	90,9		

Tabla 73: Parámetros de ^{14}C -Glifosato en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	719,6
Koc	10887,1

Tabla 74: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	$68,2 \pm 7,4$	-
	63,0		
5	87,8	$88,2 \pm 2,8$	99,8
	91,2		
	85,6		
10	89,6	$90,4 \pm 1,7$	99,8
	92,4		
	89,3		
15	88,7	$89,2 \pm 1,3$	99,8
	90,7		
	88,3		
20	89,6	$89,5 \pm 1,4$	99,8
	88,1		
	90,8		
25	86,0	$90,6 \pm 5,7$	99,8
	97,4		
	91,4		

Tabla 75: Parámetros de ^{14}C -Glifosato en profundidad 20 –30 cm.

Kf	848,1
Koc	15134

Tabla 76: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	63,0	$62,6 \pm 0,6$	-
	62,1		
5	85,0	$88,1 \pm 2,7$	99,8
	89,9		
	89,3		
10	88,9	$86,6 \pm 2,4$	99,8
	84,1		
	86,8		
15	87,7	$88,3 \pm 0,6$	99,8
	88,9		
	88,5		
20	89,5	$88,8 \pm 4,0$	99,8
	84,4		
	88,8		
25	92,9	$89,2 \pm 3,6$	99,8
	89,1		
	85,7		

Tabla 77: Parámetros de ^{14}C -Glifosato en profundidad 30 –40 cm.

Kf	797,8
Koc	19082,2

Tabla 78: Adsorción de ^{14}C -Tebuconazol en profundidad 0 – 10 cm.

Plaguicida agregado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad del sobrenadante (dpm mL^{-1})	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL^{-1}) \pm DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	61,7	$61,9 \pm 0,3$	-
	62,1		
5	225,5	$221,7 \pm 3,4$	96,9
	220,6		
	219,0		
10	232,7	$236,1 \pm 3,2$	96,7
	236,5		
	239,1		
15	265,5	$263,1 \pm 2,0$	96,1
	263,3		
	261,6		
20	288,0	$283,1 \pm 4,6$	95,8
	282,2		
	278,9		
25	332,3	$328,6 \pm 3,4$	94,9
	325,5		
	328,1		

Tabla 79: Parámetros Kf y Koc de ^{14}C -Tebuconazol en profundidad 0 – 10 cm.

Kf	42,3
Koc	554,3

Tabla 80: Adsorción de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 10 – 20 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	60,6	62,2 ± 2,2	-
	63,7		
5	324,6	313,1 ± 9,9	95,0
	307,4		
	307,4		
10	344,3	338,9 ± 4,7	94,7
	335,6		
	336,7		
15	367,7	361,1 ± 7,6	94,3
	363,0		
	352,7		
20	387,6	385,9 ± 6,2	93,8
	391,0		
	379,1		
25	425,7	422,7 ± 3,2	93,1
	423,0		
	419,3		

Tabla 81: Parámetros de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 10 – 20 cm.

Kf	31
Koc	469,3

Tabla 82: Adsorción de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 20 – 30 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	73,4	68,2 ± 7,4	-
	63,0		
5	654,2	644,5 ± 9,4	94,4
	643,9		
	635,4		
10	721,0	729,9 ± 28,8	93,7
	730,3		
	738,5		
15	830,7	824,0 ± 10,4	92,8
	829,4		
	812,0		
20	898,7	908,7 ± 9,8	91,9
	918,2		
	909,3		
25	1000,5	992,6 ± 7,5	91,2
	991,7		
	985,6		

Tabla 83: Parámetros de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 20 –30 cm.

Kf	25,6
Koc	457,5

Tabla 84: Adsorción de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 30 – 40 cm.

Plaguicida agregado (ug /mL ⁻¹)	Actividad del sobrenadante (dpm mL ⁻¹)	Actividad promedio leída del sobrenadante (dpm mL ⁻¹) ± DS	Porcentaje de adsorción (%)
0	63,0	62,6 ± 0,6	-
	62,1		
5	1031,3	1003,5 ± 26,0	90,8
	999,2		
	979,9		
10	1138,8	1153,8 ± 16,9	89,6
	1172,2		
	1150,4		
15	1283,1	1269,2 ± 15,4	88,5
	1252,6		
	1271,9		
20	1341,3	1333,8 ± 7,9	78,8
	1334,5		
	1325,6		
25	1473,8	1480,5 ± 44,7	86,5
	1439,6		
	1528,2		

Tabla 85: Parámetros de ¹⁴C-Tebuconazol en profundidad 30 –40 cm.

Kf	17,1
Koc	408

ANEXO 6

Factor de combustión.

El factor de combustión (F_c) es un parámetro que indica el funcionamiento del equipo. Se combustiona 2 muestras que contienen 25 μL de plaguicida marcado estándar (SCC) y simultáneamente se agrega la misma cantidad en 2 viales los cuales contienen 5 mL de líquido de centelleo (SSC), luego todas las muestras se analizan en el contador de centelleo líquido. El factor de corrección debe estar entre 1,0 y 1,3 este valor indica que el equipo funciona correctamente.

El cálculo se realiza dividiendo el valor en dpm de la muestra combustionada y los dpm de la muestra sin combustionar.

$$F_c = \text{SSC} / \text{SCC}$$

ANEXO 7

Determinación de adsorción de plaguicida por el suelo mediante combustión.

Se combustiona 0,5 g de suelo (secado previamente en la estufa luego de haber extraído el sobrenadante) con 0,05 g de Manitol, además se combustionó 0,05 g de manitol y un blanco. Se demuestra la metodología para el cálculo a continuación.

Muestra de suelo = 5 g

Suelo combustionado = 0,5 g

Actividad del blanco = 225,25 dpm

Actividad del blanco (Manitol) = 123,3 dpm

Actividad leída del suelo = 2805,145

Factor de corrección = 1,22

(A)

Actividad leída del suelo–Actividad blanco= 805,145 dpm – 225,25 dpm = 2579,89 dpm

$$(A) - \text{Actividad Manitol} = 2579,89 \text{ dpm} - 123,3 \text{ dpm} = 2456,25 \text{ dpm.}$$

Este valor se multiplica por el factor de corrección obtenido.

$$2456,25 \text{ dpm} \cdot 1,22 = 2996,6 \text{ dpm}$$

A continuación con los datos de masa del suelo húmedo (luego de extraer el sobrenadante) y con la masa del suelo seco (luego de haber sido secado en la estufa) se calcula la diferencia en masa la cual se relaciona obteniendo una equivalencia con las desintegraciones por minuto que hay en un mL.

Gramos de suelo húmedo: 20,628

Gramos de suelo seco: 17,358

Diferencia en mL: 3,27

$$\text{Diferencia en dpm: } 3,27 \text{ mL} \cdot 483,7 \text{ dpm mL}^{-1} = 1581,7 \text{ dpm}$$

Finalmente se calcula la cantidad de dpm en los 5 g de suelo y se aplica la corrección por volumen:

$$\text{Actividad en 5 g de suelo: } 2456,3 \text{ dpm} \cdot 5\text{g} / 0,5\text{g} = 24563 \text{ dpm}$$

$$\text{Actividad corregida: } 24563 \text{ dpm} - 1462,7 \text{ dpm} = 23100,3 \text{ dpm}$$

ANEXO 8

Determinación de la recuperación de plaguicida aplicado al suelo.

La determinación de la recuperación del método se muestra a continuación:

Se calcula la actividad en 10 mL de solución según la actividad del sobrenadante:

$$447,3 \text{ dpm mL}^{-1} \cdot 10 \text{ mL} = 4473 \text{ dpm}$$

Luego se suman los dpm del sobrenadante junto con los dpm encontrados en los 5 g de suelo:

$$\text{Balance: } 4473 \text{ dpm} + 23100,3 = 27573,3 \text{ dpm}$$

Sabiendo los dpm agregados a la solución inicial se calcula el porcentaje de recuperación:

$$\text{dpm inicial agregado: } 32892 \text{ dpm}$$

$$\text{Balance: } 27573,3 \text{ dpm}$$

$$\text{Recuperación: } 27573,3 \text{ dpm} \cdot 100 / 32892 \text{ dpm} = 83,8 \%$$

Los resultados experimentales de la recuperación del método se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 86: Valores para la recuperación del método para Atrazina en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	32982,34	33657,98	33084,55	33063,69	33275,68
0-10 cm	dpm del sobrenadante	4473	4911	5109	5226	5420
	dpm adsorbidos	28163	27233	26065	25818	25627
	Balance	32636	32144	31174	31044	31048
	Recuperación (%)	99,0	95,5	94,2	93,9	93,3
10-20 cm	dpm del sobrenadante	4227	4649	4043	4813	5207
	dpm adsorbidos	28246	27317	26119	25955	25702
	Balance	32473	31966	31062	30768	30909
	Recuperación (%)	98,5	95	93,9	93,1	92,9
20-30 cm	dpm del sobrenadante	3492	4070	4332	4523	4801
	dpm adsorbidos	20803	22095	20954	21036	20565
	Balance	24295	26165	25286	25560	25366
	Recuperación (%)	73,7	77,7	76,4	77,3	76,2
30-40 cm	dpm del sobrenadante	6259	6850	7051	7572	7798
	dpm adsorbidos	21255	16466	16827	18106	19613
	Balance	25714	23317	23878	25678	27411
	Recuperación (%)	83,4	69,3	72,2	77,7	82,4

Tabla 87: Valores para la recuperación del método para Carbaril en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	4272	4279	4332	4355	4340
0-10 cm	dpm del sobrenadante	4143	4977	5701	6224	7287
	dpm adsorbidos	37104	37257	34387	32505	32353
	Balance	41247	42234	40088	38729	39640
	Recuperación (%)	96,5	98,7	92,5	88,9	91,3
10-20 cm	dpm del sobrenadante	3268	4083	5385	6068	7660
	dpm adsorbidos	34552	35683	33720	33043	32670
	Balance	37820	39766	39104	39111	40330
	Recuperación (%)	88,5	92,9	90,3	89,8	92,9
20-30 cm	dpm del sobrenadante	2580	3331	4244	4866	5549
	dpm adsorbidos	27813	27911	28033	26944	27083
	Balance	30394	31241	32276	31810	32633
	Recuperación (%)	71,1	73,0	74,5	73,0	75,2
30-40 cm	dpm del sobrenadante	6150	7974	9269	10825	11637
	dpm adsorbidos	25048	23625	22316	22292	22360
	Balance	31199	31599	31585	33117	33998
	Recuperación (%)	73,0	73,9	72,9	76,0	78,3

Tabla 88: Valores para la recuperación del método para Clorpirifos en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	4967	5843	5744	5989	5315
0-10 cm	dpm del sobrenadante	1152	1209	1253	2156	2651
	dpm adsorbidos	19356	31659	23744	26985	24617
	Balance	20508	32868	24997	29141	27268
	Recuperación (%)	41,3	56,3	43,5	48,7	51,3
10-20 cm	dpm del sobrenadante	5140	5466	5507	5607	5515
	dpm adsorbidos	16678	18549	15587	16780	15256
	Balance	21818	24015	21093	22387	20771
	Recuperación (%)	43,9	41,1	36,7	37,4	39,1
20-30 cm	dpm del sobrenadante	4920	4951	5002	5164	4906
	dpm adsorbidos	10858	13823	15250	14137	14359
	Balance	15778	18774	20253	19300	19265
	Recuperación (%)	31,8	32,1	35,3	32,2	36,2
30-40 cm	dpm del sobrenadante	5446	5548	5457	5538	5213
	dpm adsorbidos	9080	12828	9922	13703	13331
	Balance	14527	18375	15379	19241	18554
	Recuperación (%)	29,2	31,4	26,8	32,1	34,9

Tabla 89: Valores para la recuperación del método para Diazinón en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	5304	5262	5347	5370	5235
0-10 cm	dpm del sobrenadante	6126	6415	6382	6509	6344
	dpm adsorbidos	29598	27548	29523	27118	26214
	Balance	35724	33963	35905	33626	32558
	Recuperación (%)	67,4	64,5	67,1	62,6	62,2
10-20 cm	dpm del sobrenadante	7326	7599	7859	7726	7576
	dpm adsorbidos	24990	22571	22967	23459	20854
	Balance	32316	30170	30826	31186	28430
	Recuperación (%)	60,9	57,3	57,6	58,1	54,3
20-30 cm	dpm del sobrenadante	7972	8453	8746	8982	8914
	dpm adsorbidos	25484	23474	23249	25022	23564
	Balance	33455	31927	31995	34004	32479
	Recuperación (%)	63,1	60,7	59,8	63,3	62,0
30-40 cm	dpm del sobrenadante	10652	11016	11244	11457	11843
	dpm adsorbidos	20683	19161	20920	18037	20810
	Balance	31335	30176	32164	29494	32653
	Recuperación (%)	59,1	57,4	60,2	54,9	62,4

Tabla 90: Valores para la recuperación del método para Glifosato en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	11681	11751	11739	11683	11708
0-10 cm	dpm del sobrenadante	242	254	238	232	226
	dpm adsorbidos	98860	89602	81909	108644	88357
	Balance	99101	89856	82147	108876	88582
	Recuperación (%)	84,8	76,5	70,0	93,2	75,7
10-20 cm	dpm del sobrenadante	882	910	920	887	901
	dpm adsorbidos	82965	66625	62780	67369	61683
	Balance	83847	67535	63700	68256	62584
	Recuperación (%)	71,8	57,5	54,3	58,4	53,5
20-30 cm	dpm del sobrenadante	882	904	892	895	916
	dpm adsorbidos	71897	83584	91280	82621	73848
	Balance	72779	84488	92172	83516	74764
	Recuperación (%)	62,3	71,9	78,5	71,5	63,9
30-40 cm	dpm del sobrenadante	881	866	883	888	892
	dpm adsorbidos	77655	63843	65597	72485	63474
	Balance	78536	64709	66480	73373	64640
	Recuperación (%)	67,2	55,1	56,6	62,8	55,2

Tabla 91: Valores para la recuperación del método para Tebuconazol en las 4 profundidades estudiadas.

Profundidad	dpm agregados	5121	5227	5252	5216	5256
0-10 cm	dpm del sobrenadante	1598	1742	2016	2212	2668
	dpm adsorbidos	35115	34037	33420	32922	34372
	Balance	36713	35779	35436	35134	37039
	Recuperación (%)	71,7	68,5	67,5	67,4	70,5
10-20 cm	dpm del sobrenadante	2522	2779	3002	3249	3617
	dpm adsorbidos	34052	34621	35392	32549	33722
	Balance	36573	37400	38394	35798	37339
	Recuperación (%)	71,4	71,6	73,1	68,6	71,0
20-30 cm	dpm del sobrenadante	2882	3309	3779	4203	4622
	dpm adsorbidos	31287	33467	31766	23549	31956
	Balance	34168	36776	35546	27751	36578
	Recuperación (%)	66,7	70,4	67,7	53,2	69,6
30-40 cm	dpm del sobrenadante	4705	5456	6033	6356	7090
	dpm adsorbidos	29511	32064	28010	28347	22943
	Balance	34215	37521	34044	34703	30033
	Recuperación (%)	66,8	71,8	64,8	66,5	57,1

Anexo 9

Determinación del límite de detección (LD) y de cuantificación (LC)

Tabla 92: Curva de calibración del equipo CCL.

Concentración agregada (mg L ⁻¹)	Actividad leída (dpm mL ⁻¹)			Promedio	Desviación Estándar
0	73	74	67	72	3,6
0,2	182	169	181	177	7,6
0,4	300	293	299	297	4,2
0,6	405	407	401	404	3,1
0,8	532	532	517	527	8,6
1,0	646	640	650	645	5,0

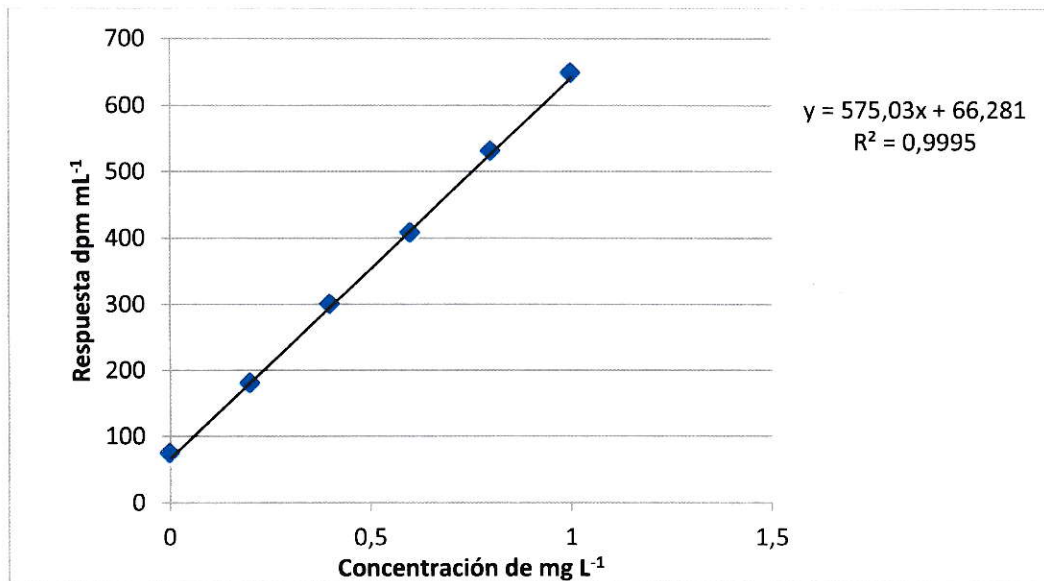


Figura: Curva de calibración del equipo CCL para la determinación de LC y LD.

Tabla 93: Límite de detección (LD) y cuantificación (LC) determinado para los plaguicidas en el equipo CCL.

Plaguicida	LD (mg L ⁻¹)	LC (mg L ⁻¹)
Atrazina*	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Carbaril**	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Clorpirifos*	0,01	0,03
Diazinón	0,019	0,062
Glifosato*	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Tebuconazol**	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

*Fuente: Miranda, 2013.

**Fuente: Datos determinados en Sección Agricultura, CCHEN.