

UCH-FC
Q. Ambiental
C 824
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“BIODISPONIBILIDAD DE ALDRIN Y HEXACLOROBENCENO EN SUELOS
TRATADOS CON BIOSOLIDO, UTILIZANDO PLANTAS DE TRIGO COMO
INDICADOR”**

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

Químico Ambiental

Patricia Beatriz Correa Hernández

Directores de Seminario de Título: M. Cs. Inés Ahumada Torres
Dr. Pablo Richter Duk

Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia V. Copaja

Diciembre de 2012
Santiago – Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD
DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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 o (la) candidato (a):

Patricia Beatriz Correa Hernández

““BIODISPONIBILIDAD DE ALDRIN Y HEXACLOROBENCENO EN SUELOS
TRATADOS CON BIOSOLIDO, UTILIZANDO PLANTAS DE TRIGO COMO
INDICADOR”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

M. Cs. Inés Ahumada Torres

Dr. Pablo Richter Duk

Directores Seminario de Título

Firmas manuscritas en azul de Inés Ahumada Torres y Pablo Richter Duk, cada una sobre una línea horizontal.

Comisión de Evaluación Seminario de Título

M. Cs. Sylvia Violeta Copaja
Profesor Patrocinante

M. Cs. Héctor Bravo
Corrector

Profesora María Inés Toral
Corrector

Firmas manuscritas en azul de Sylvia Violeta Copaja, Héctor Bravo y María Inés Toral, cada una sobre una línea horizontal. A la derecha se encuentra un sello circular de la Facultad de Ciencias, Biblioteca Central, U. de Chile.

Santiago de Chile, Diciembre 2012



Ingresé a Química Ambiental de la Universidad de Chile buscando una carrera que lograra entregarme las herramientas científicas para desarrollarme en el área medioambiental. Los años vividos en la Facultad de Ciencias fueron de dulce y agraz, sin embargo, la sumatoria es positiva ya que la carrera cumplió con las expectativas que me había planteado al momento de mi ingreso.

Desarrolle mi unidad de Investigación titulada "Síntesis de Compuestos de Inclusión de α -Ciclodextrina utilizando Diaminas como Huéspedes" en el laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias. En el laboratorio de Química Ambiental de la Ciencias Químicas y Farmacéuticas desarrolle mi Seminario de título "Biodisponibilidad de Aldrín y Hexaclorobenceno en suelos tratados con biosólido, utilizando plantas de trigo como indicador".

Actualmente me desempeño como Supervisor de Calidad y Medioambiente en una multinacional japonesa.



A Violeta...

AGRADECIMIENTOS

Mi mayor agradecimiento es para mis padres Isabel Hernández y Pedro Correa quienes junto a mis hermanos Juan Carlos y Mario me han entregado su infinito amor e incondicional apoyo en cada uno de mis pasos.

Le doy las gracias a cada una de las personas que han sido parte de mi vida, gracias a ellos, a las experiencias compartidas he llegado a ser quién soy.

A mis profesores Inés y Pablo por su paciencia y entrega a cada uno de sus alumnos, a la profesora Sylvia por el apoyo a cada estudiante para lograr finalizar esta etapa.

A quienes conocí y me acompañaron durante este proceso, a quienes han formado parte del laboratorio de Química Ambiental, especialmente a Claudio y Cristina por estar siempre dispuestos a entregar un gesto de apoyo.

Para finalizar quiero agradecer al proyecto Fondecyt N° 1080357 por el financiamiento de este trabajo.



INDICE DE CONTENIDOS



I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Definición y clasificación de plaguicidas	1
1.2. Origen de los plaguicidas en el suelo	5
1.3. Dinámica de los plaguicidas en el suelo	6
1.3.1. Factores que influyen en la dinámica de los plaguicidas en el suelo	10
1.4. Plaguicidas en estudio	16
1.4.1. Hexaclorobenceno (HCB)	16
1.4.2. Aldrín	18
1.5. Caracterización fisicoquímica de aldrín y HCB	20
1.6. Normativa aldrín y hexaclorobenceno	21
1.7. Biosólidos	22
1.7.1. Definición	22
1.7.2. Tratamiento de aguas residuales o servidas en la Región Metropolitana	23
1.7.3. Proceso de Tratamiento de Aguas Servidas	24
1.7.4. Disposición de Biosólidos	26
1.8. Técnicas de extracción y análisis	27
1.8.1. Extracción asistida por ultrasonido (USE)	27
1.8.2. Extracción acelerada con Solventes (ASE)	29
1.8.3. Cromatografía de gases	30
II. MATERIALES Y MÉTODOS	34
2.1. Materiales	34

2.2. Procedimiento experimental	37
2.2.1. Obtención y caracterización del biosólido y los suelos	37
2.2.2. Desarrollo del método cuantitativo de extracción acelerada con solventes	39
2.2.3. Extracción cuantitativa de plaguicidas en suelo y biosólido	40
2.2.4. Estudio de biodisponibilidad utilizando cultivos de plantas de trigo	42
2.2.5. Metodología de extracción.....	44
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
3.1. Caracterización química de suelos y biosólido	46
3.2. Curvas de calibración	48
3.3. Validación del sistema de “clean-up” con sílica gel.....	49
3.4. Validación del sistema de clean-up con Cu en polvo.....	51
3.5. Extracción de plaguicidas con el método de solventes presurizados (ASE)	52
3.5.1. Evaluación de variables mediante “screening” para el método de extracción acelerada con solventes (ASE)	52
3.5.2. Determinación de la precisión y recuperación de Hexaclorobenceno y Aldrín.....	56
3.5.3. Determinación del contenido total de HCB y Aldrín en el biosólido y en los suelos Chada y Linderos	57
3.6. Estudio de la biodisponibilidad de Aldrín y Hexaclorobenceno	57

IV. CONCLUSIONES	63
V. REFERENCIAS	64
VI. ANEXOS.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su periodo de vida media	3
Tabla 2. Clasificación plaguicidas según el riesgo recomendada por la OMS	4
Tabla 3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas en estudio.	20
Tabla 4. PTAS consideradas en el Plan de Saneamiento Hídrico de la Cuenca de Santiago	24
Tabla 5. Destino de Lodo indicado en la RCA	27
Tabla 6 Clasificación y ubicación de las muestras de suelo	36
Tabla 7. Suelo y plaguicida utilizado para los cultivos realizados	42
Tabla 8. Cantidades de suelo y plaguicida utilizadas para obtener una concentración de 200 mg/kg en cada cultivo.....	43
Tabla 9. Caracterización de las muestras de suelos y biosólido.....	46
Tabla 10. Determinación de humedad en las muestras.....	47
Tabla 11. Clasificación de los suelos según su textura	48
Tabla 12. Recuperación de pesticidas organoclorados.	50
Tabla 13. Porcentajes de recuperación de pesticidas después de la limpieza en fase sólida y de la limpieza con cobre en polvo	52
Tabla 14. Variables evaluadas en ASE	53
Tabla 15. Matriz diseño experimental multifactorial 2 ³	54
Tabla 16. Estudio de recuperación de hexaclorobenceno y aldrín en muestra biosólido fortificado.....	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Origen de los plaguicidas en el suelo	5
Figura 2. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	7
Figura 3. Hexaclorobenceno (HCB).....	17
Figura 4. Aldrín.....	19
Figura 5. Composición generalizada de las aguas servidas	23
Figura 6. Esquema de implosión de una burbuja.	28
Figura 7. Diagrama de un equipo utilizado para USE.....	29
Figura 8. ASE 100.....	30
Figura 9. Cromatograma de estándares de Aldrín y Hexaclorobenceno a una concentración de 400 µgL ⁻¹	49
Figura 10. Cromatograma de pesticidas organoclorados que muestra la interferencia de azufre en muestras de biosólido	51
Figura 11. Gráfico de Pareto para Hexaclorobenceno.....	55
Figura 12. Gráfico de Pareto para aldrín	55
Figura 13. Superficie de respuesta estimada	56
Figura 14. Cultivo de plantas de trigo	57
Figura 15. Determinación de la concentración de HCB en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada (A) y en el suelo Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido.	58
Figura 16. Determinación de la concentración de Aldrín en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada tratados con diferentes dosis de biosólido.....	59

Figura 17. Determinación de la concentración de HCB en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada (A) y en el suelo Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido	60
Figura 18. Determinación de la concentración de Aldrín en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada tratado con diferentes dosis de biosólido.....	61

SIGLAS Y ABREVIATURAS

- ASE** : Extracción acelerada con solventes
- ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- DL₅₀** : Dosis letal media
- EUA** : Extracción asistida por ultrasonido
- IRET** : Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas
- K_h** : Constante de Henry
- PTAS** : Planta de Tratamiento de Aguas Servidas
- RCA** : Resolución de Calificación Ambiental
- TBA** : Tribromoanisol
- UNEP** : United Nations Environment Programme

RESUMEN

Los plaguicidas organoclorados como Aldrín y Hexaclorobenceno, presentan características químicas que hacen de ellos un riesgo para las personas y el medio ambiente, es por esta razón que fueron incluidos en la llamada docena sucia declarada en el Convenio de Estocolmo y su uso fue prohibido. En Chile el año 1988 se prohibió el aldrín y con respecto a hexaclorobenceno, aunque no existen registros acerca de su utilización en suelos agrícolas desde el año 1985, su prohibición fue legalizada recién el año 2002.

En Chile, debido al tratamiento de las aguas servidas se ha presentando una nueva problemática ambiental, la disposición final de biosólidos provenientes de plantas de tratamiento de aguas servidas. La Región Metropolitana, produce alrededor de 112 toneladas diarias de lodos y algunos rellenos están llegando a su capacidad máxima recomendada. Una alternativa válida, es la aplicación de estos residuos en suelos agrícolas, lo que incidiría directamente en la dinámica de un plaguicida organoclorado en los suelos, ya que el biosólido aportaría materia orgánica, que contribuiría notablemente a la adsorción del plaguicida afectando su movilidad y persistencia.

El principal objetivo de este trabajo fue determinar la biodisponibilidad de Aldrín y Hexaclorobenceno a través de ensayos de invernadero con plantas de trigo (*triticum aestivum*), cultivadas en suelos enriquecidos con ambos pesticidas, tratados con biosólidos en distintas dosis. Para determinar la presencia de estos plaguicidas en las matrices suelo y biosólido, se desarrolló un método de determinación cuantitativo

rápido, preciso y exacto, el cual se basó en una extracción a través del método de extracción por solvente acelerada (ASE) y la cuantificación por medio de cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (ECD). En ambas matrices, la presencia de los analitos no fue detectada.

Respecto del estudio de biodisponibilidad de Aldrín y Hexaclorobenceno, se encontró que la biodisponibilidad de los plaguicidas, se ve afectada por la estructura química y las diferentes solubilidades de los compuestos. El Aldrín es más biodisponible que el Hexaclorobenceno, ya que tanto en la raíz, como en la parte aérea, se observó una mayor concentración de Aldrín que de HCB. Por otra parte, se encontró que la parte radicular de las plantas de trigo, presentó una mayor acumulación de plaguicida que la parte aérea. La materia orgánica del biosólido, fue capaz de inmovilizar a los plaguicidas disminuyendo su biodisponibilidad, ya que se observó que tanto en la raíz como en la parte aérea de las plantas, hubo una disminución de la concentración de Aldrín y hexaclorobenceno al aumentar la dosis de biosólido.

ABSTRACT

Organochlorinated pesticides such as Aldrin and Hexachlorobenzene, exhibit chemical characteristics that make them hazardous for people and environment. For this reason they were included in the so-called dirty dozen stated in the Stockholm Convention and their use was banned. In 1988, Aldrin was banned in Chile and Hexachlorobenzene was officially banned as of 2002, even though there has been no record of its use in agricultural soils since 1985.

In Chile, wastewater treatment has brought about a new environmental problem, that is, the final disposition of biosolids from wastewater treatment plants. The Metropolitan Region has a daily production of about 112 tons of sludge and some landfills are reaching their maximum recommended capacity. A valid choice seems to be to apply these residues to agricultural soils, which would directly affect the dynamics of an organochlorinated pesticide in soils, since the biosolid would contribute organic matter, which in turn would remarkably contribute to the pesticide absorption, thus affecting its mobility and persistence.

The main purpose of this study, was to determine Aldrin and Hexachlorobenzene bioavailability through greenhouse assays, using wheat seedlings (*triticum aestivum*) grown in soils enriched with both pesticides, treated with biosolids at different rates. In order to determine the presence of these pesticides in soil and pesticide matrices, a fast, precise and exact quantitative determination method was developed, based on extraction through the method of accelerated solvent extraction (ASE) and

quantification by gas chromatography with electron capture detector (ECD). No analyte presence was detected in either matrix.

As to Aldrin and Hexachlorobenzene bioavailability, it was found that pesticide bioavailability is affected by chemical structure and by the different solubilities of compounds. Aldrin is more bioavailable than Hexachlorobenzene, since root and shoot showed a higher concentration of Aldrin than of HCB. On the other hand, it was found that root showed a higher accumulation of pesticide than shoot. The organic matter in the biosolid was able to immobilize the pesticides, decreasing their bioavailability, since it was observed that both in shoot and root there was a decrease in Aldrin and Hexachlorobenzene concentration with increasing biosolid rate.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Definición y clasificación de plaguicidas

Un plaguicida se define como una sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal; las especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan un daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos; los artículos agrícolas de consumo, la madera y sus productos, el forraje para animales o los productos que pueden administrárseles para el control de arácnidos, insectos u otras plagas corporales (OMS, 1993).

Existen diversas formas de clasificar los plaguicidas, las cuales se basan en las características principales de estos compuestos como son la estructura química, función específica, vida media y toxicidad.

a. Según su estructura química

Los plaguicidas se pueden clasificar en diversas familias. Las familias que abarcan la mayoría de los plaguicidas orgánicos son:

- Organoclorados (Ejemplo: Aldrín, Hexaclorobenceno, Lindano)
- Organofosforados (Ejemplo: Malation, Paration)
- Carbamatos (Ejemplo: Carbaril, Carbofurano)
- Triazinas (Ejemplo: Atrazina, Propazina)
- Piretroides (Ejemplo: Cipermetrina, Deltametrina)

b. Según su función específica

Existen diversas clasificaciones según su función específica, la más utilizada considera 10 grupos, los cuales se nombran a continuación:

- Insecticidas
- Acaricidas
- Fungicidas
- Nematocidas, desinfectantes y fumigantes en general
- Herbicidas
- Fitorreguladores y productos afines
- Molusquicidas, rodenticidas y varios
- Específicos post-cosecha y simientes
- Protectores de maderas, fibras y derivados
- Plaguicidas específicos varios

c. Según su vida media

El periodo de vida media está definido como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la mitad del plaguicida presente después de una aplicación se descomponga en productos de degradación. En base a su periodo de vida media los plaguicidas se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes. La persistencia se puede definir como la capacidad de una sustancia o un compuesto de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó, las consecuencias de la persistencia pueden ser muy importantes, dependiendo de la toxicidad del plaguicida y de su biodisponibilidad.

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su periodo de vida media.

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	De días hasta 12 semanas	Malatión, Diazinón, Carbarilo, Diametrín
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, Lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, Aldrín, Dieldrín
Permanentes	Indefinidamente	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico

(Ramírez A. y Lacasaña M., 2001)

d. Según su peligrosidad

Esta clasificación fue realizada en 1973 por la Organización Mundial de la Salud, la peligrosidad o grado de toxicidad aguda, se encuentra definida como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente corto. Esta clasificación se basa en la dosis letal media (DL₅₀) oral o dermal, la cuál en términos simples se define como la dosis expresada en mg por kg de peso corporal necesaria para eliminar al 50% de una población de prueba (por ejemplo ratones de laboratorio). Cuanto menor es el valor DL₅₀, mayor es la toxicidad. (Ver Tabla 2)

Tabla 2. Clasificación de plaguicidas según el riesgo recomendada por la OMS.

Clase	Descripción	DL ₅₀ rata [mg/kg]			
		Oral		Dérmico	
		Sólido*	Líquido*	Sólido*	Líquido*
I.a	Extremadamente peligroso	5 ó menos	20 o menos	10 ó menos	40 ó menos
I.b	Altamente peligroso	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Moderadamente peligroso	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Ligeramente peligroso	Más de 500	Más de 2000	Más de 1000	Más de 4000

* Sólido o líquido es el estado físico del plaguicida.

1.2. Origen de los plaguicidas en el suelo

La presencia de plaguicidas en el suelo tiene diversos orígenes representados en la Figura 1, donde (I) (II) y (III) corresponden a las vías principales, (IV) y (V) a las vías por las cuales llegan los plaguicidas al suelo en menor proporción.

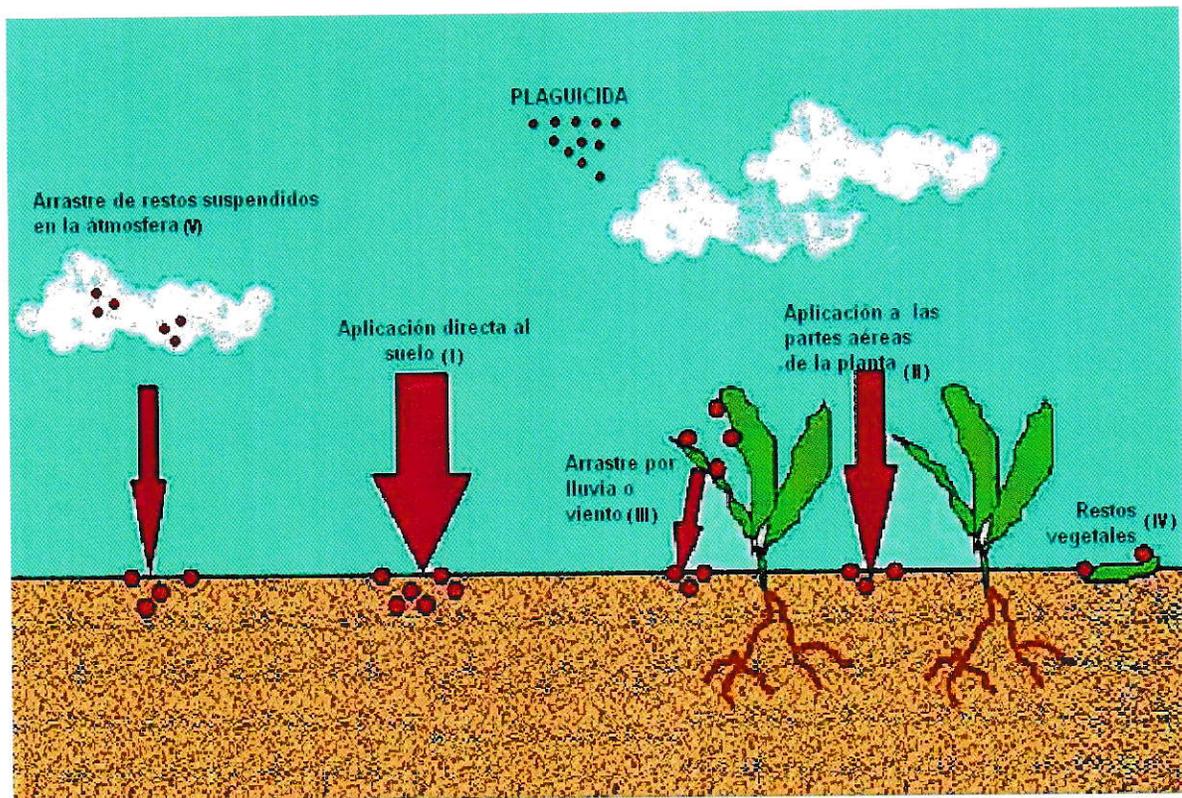


Figura 1. Origen de los plaguicidas en el suelo (Cornejo J., 2001).

(I) La aplicación directa al suelo, ya sea sobre la superficie o incorporándolo a cierta profundidad.

(II) La aplicación a las partes aéreas de la planta, ya que gran parte del plaguicida no llega al objetivo deseado, que es la planta y se deposita en la superficie del suelo.

(III) El plaguicida que se ha depositado en la planta puede llegar al suelo por acción del agua o el viento.

(IV) A través de restos vegetales desprendidos o que quedan en el suelo al cosechar.

(V) Por arrastre de restos suspendidos en la atmósfera por la lluvia o el viento.

1.3. Dinámica de los plaguicidas en el suelo

Los plaguicidas, una vez en el suelo están sometidos a diversos procesos que determinan su comportamiento, todos estos procesos se encuentran relacionados entre sí y pueden ser agrupados en:

Procesos de transferencia o transporte:

- Lixiviación
- Escorrentía
- Volatilización

Procesos de acumulación:

- Adsorción-desorción
- Absorción

Procesos de transformación:

- Fotodegradación
- Degradación química
- Degradación biológica

En la Figura 2 se encuentran esquematizados los procesos de transferencia, transformación y acumulación.

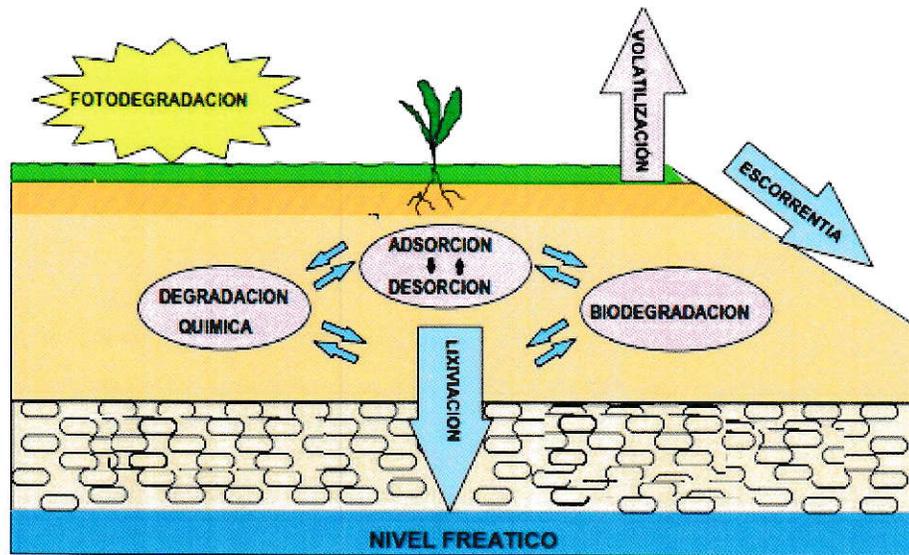


Figura 2. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

a. Lixiviación

La lixiviación es el fenómeno por el cual el plaguicida se desplaza hacia el interior del compartimento suelo fuera de su área objetivo causando en algunos casos la contaminación de las napas subterráneas dependiendo de la profundidad de esta y de la movilidad del plaguicida. La lixiviación es un proceso que depende de las características químicas del plaguicida y las propiedades químicas y físicas del suelo. (Enríquez P., 2002). Los valores de Koc sirven para cuantificar el potencial de un plaguicida para ser lixiviado, esto principalmente en plaguicidas hidrofóbicos, un valor de Koc bajo es más susceptible a sufrir lixiviación.

b. Escorrentía

La escorrentía es el movimiento del agua que el suelo no es capaz de infiltrar sobre superficies inclinadas, la fracción de plaguicida asociada a este movimiento, depende de factores tales como: la pendiente, el tiempo transcurrido entre la aplicación y la lluvia o riego, el tipo de suelo, la cantidad de agua en el suelo, la solubilidad en agua del plaguicida utilizado y la cantidad aplicada.

c. Volatilización

Al cambio del estado sólido o líquido a vapor, se le llama evaporación y es el primer paso en la volatilización de los plaguicidas de los suelos. Después de la evaporación, el vapor se desplaza a través del suelo y se dispersa en la atmósfera por difusión o turbulencia.

d. Absorción

Los plaguicidas penetran las raíces de la planta y se dispersan a través de ella, pudiendo permanecer intactos dentro de la planta o ser degradados por medio de alguna o varias de las siguientes reacciones, tales como óxido-reducción, hidrólisis, hidroxilación, dehalogenación, dealquilación, conjugación o β -oxidación.

e. Adsorción - desorción

Es un fenómeno de atracción entre una superficie sólida y un líquido o un vapor. Por este mecanismo, las moléculas de plaguicidas pueden ser adsorbidas o retenidas por los coloides presentes en el suelo, arcilla y materia orgánica. Cuando un plaguicida es adsorbido, su concentración en la solución del suelo disminuye, estableciéndose un equilibrio entre las concentraciones de materia activa disuelta y adsorbida (Sánchez M.

y Sánchez C., 1984). El mecanismo de desorción es el proceso inverso a la adsorción, las sustancias adsorbidas por la fase sólida vuelven a la solución del suelo o a su fase gaseosa. Cuando la desorción es total, se habla de adsorción reversible o puede ser que no lo sea en gran medida en este caso se dice que es irreversible.

Los principales componentes del suelo implicados con la adsorción son los constituyentes de las fracciones más finas o fracción coloidal, tanto orgánica como inorgánica (Bailey y White, 1970). La adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo puede producir cambios en la actividad, persistencia y degradación del plaguicida, si la adsorción es irreversible se produce una "inactivación del plaguicida" ya que estas moléculas al quedar bloqueadas no pueden ejercer su efecto tóxico, pero si se producen cambios en las condiciones ambientales de temperatura o humedad, o en la estructura del suelo se pueden originar desprendimientos lentos del compuesto al estado disponible, pudiendo entrar de alguna forma a la cadena de alimentos y ser nocivo para determinados organismos diferentes de aquellos para los que había sido destinado. La adsorción puede influir en la degradación del plaguicida, impidiéndola o retrasándola, ya que al encontrarse adsorbido los mecanismos de degradación no pueden actuar o actúan más lentamente. También existen casos en que la adsorción aumenta la degradación del plaguicida por medio de la formación arcilla-molécula orgánica que debilitarán ciertos enlaces dentro de la molécula. (Sánchez M. y Sánchez C., 1984)

g. Fotodegradación

Se produce por efecto del espectro de luz ultravioleta o visible de la luz solar. Las fuentes de luz y su intensidad, regulan el grado de descomposición de los plaguicidas.

h. Degradación química

Es un proceso de menor intensidad que la degradación biológica que puede llevarse a cabo por diversas reacciones tales como oxidación, reducción, hidroxilación, dealquilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación.

i. Degradación biológica

Es el principal mecanismo de degradación de un plaguicida en el suelo, por transformación estructural en el compuesto original, inducida biológicamente.

Los microorganismos del suelo, bacterias, algas y hongos, obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos sobre todo cuando carecen de otras fuentes (Sánchez M. y Sánchez C., 1984).

1.3.1. Factores que influyen en la dinámica de los plaguicidas en el suelo

De todos los mecanismos implicados en la dinámica de plaguicidas en el suelo, la adsorción-desorción es el más importante, por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros procesos (Sánchez M. y Sánchez C., 1984), los plaguicidas adsorbidos presentan una mayor probabilidad de moverse con el suelo erosionado, ser adsorbidos por animales desde el suelo y ser degradados químicamente, en cambio los plaguicidas desorbidos presentan mayor probabilidad de volatilizarse, moverse hacia las napas subterráneas por lixiviación, ser degradados por los microorganismos y ser absorbidos por las plantas superiores.

El presente trabajo, se enfoca principalmente en la biodisponibilidad, definida como el grado en el cual un contaminante está disponible para ser absorbido por un receptor

biológico, en este caso, las plantas. La biodisponibilidad se encuentra directamente relacionado con el proceso de adsorción-desorción definido en la sección **1.3. e.** el suelo al aumentar su capacidad adsorbente disminuye el contaminante disponible para las plantas, las plantas absorben los nutrientes desde la solución suelo que es una vía para el intercambio de nutrientes entre las raíces y el suelo.

Tanto las características del plaguicida a utilizar como las del suelo que va a actuar de receptor son factores que influyen en los procesos de adsorción-desorción.

Características del plaguicida

a. Estructura Química

La naturaleza de los grupos funcionales del compuesto orgánico, la posición estérica de grupos funcionales con respecto a otros, además de la presencia y magnitud de insaturaciones en la molécula que pueden afectar el balance hidrofílico-hidrofóbico, son los factores estructurales que determinan el carácter químico del plaguicida y en consecuencia afectan su adsorción. (Bailey y White, 1970)

b. Presión de Vapor

Es una medida de la volatilidad de una sustancia química (plaguicida) en estado puro y es un determinante importante de la velocidad de volatilización al aire desde suelos o cuerpos de agua superficiales contaminados.

c. Solubilidad

Esta es una medida de la cantidad del plaguicida que se disuelve en agua a una determinada temperatura. Se expresa como cantidad máxima del plaguicida disuelta en 1 litro de agua a una temperatura (25 °C), es decir en unidades de concentración de mg del plaguicida / L de agua (ppm) o µg del plaguicida / L de agua (ppb). Plaguicidas muy solubles en agua pueden presentar potencial de lixiviación y llegar a contaminar el nivel freático.

d. Constante de Henry (K_h)

Describe la tendencia de un compuesto a volatilizarse del agua o suelo húmedo. El valor se calcula usando la presión de vapor, solubilidad en agua y masa molar de ese compuesto.

Las unidades en que se mide son $\text{m}^3\text{Pa/mol}$ y cuanto mayor es este valor mayor será la probabilidad de pasar a la fase gaseosa siendo menor la solubilidad del gas en el agua.

En base a los valores de K_h se pueden clasificar los plaguicidas en 3 categorías (Jury y Col, 1983)

- $K_h \gg 2,65 \times 10^5$: Plaguicidas altamente volátiles, cuya velocidad de volatilización es más alta después de la aplicación y disminuye a una velocidad que depende de la evaporación del agua del suelo.

- Plaguicidas moderadamente volátiles con valores intermedios de K_h .

- $K_n \ll 2,65 \times 10^5$, plaguicidas ligeramente volátiles, que tienden a acumularse en la superficie del suelo y a medida que se evapora el agua del suelo, aumenta la volatilización con el tiempo, y disminuye lentamente si el agua no se evapora.

e. Coeficiente de reparto octanol/agua (K_{ow})

Es la relación entre la concentración de un compuesto en una fase de octanol y una fase acuosa. En otras palabras, es una medida de la tendencia de un compuesto para separarse entre una fase orgánica y una acuosa. Los compuestos con valores altos de K_{ow} son considerados hidrofóbicos y tienden a acumularse en superficies orgánicas (Van Deuren y col, 1997).

f. Coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc})

Es una medida de la tendencia de un plaguicida a ser adsorbido por la materia orgánica del suelo. El K_{oc} es específico para cada plaguicida e independiente de las propiedades del suelo (Cornejo, 2001).

Características del suelo

a. Composición coloidal

Los coloides son partículas que poseen un diámetro inferior a $2 \mu\text{m}$, poseen una elevada superficie específica y reactividad superficial, pueden ser minerales u orgánicos y son los principales responsables de las interacciones entre la fase sólida del suelo y los plaguicidas que llegan a él. Los coloides orgánicos, bajo la forma de humus y los coloides minerales de arcilla son de suma importancia en el proceso de adsorción.

El humus se constituye por sustancias altamente polimerizadas, de alta masa molar, con grupos funcionales variados y una carga superficial negativa dependiente del pH. Poseen un doble carácter, hidrofílico e hidrofóbico. Aquellos compuestos que presentan un elevado coeficiente de reparto octanol:agua, de fuerte carácter lipófilo, pueden adsorberse en las porciones apolares de sustancias húmicas, esta interacción hidrofóbica es función de las características del pesticida, de la naturaleza de la fase sólida y del medio.

Los minerales de arcilla poseen una morfología laminar, algunos pueden expandirse al hidratarse, formándose una superficie interna entre las láminas que puede ser accesible a las moléculas del plaguicida. Los minerales de arcilla que poseen una mayor capacidad de adsorción son la montmorillonita y la vermiculita, ya que presentan una alta capacidad de intercambio catiónico y un espacio interlaminar accesible y expandible.

b. Humedad

La humedad del suelo influye en la adsorción de los plaguicidas por medio de dos mecanismos, uno debido a la solubilidad del plaguicida. Cuando el contenido de humedad es bajo, los plaguicidas debido a su baja solubilidad tienden a quedar en estado sólido, siendo difícil su adsorción. El otro mecanismo se relaciona con la competencia del plaguicida por los lugares de adsorción con el agua. Cuando la humedad es baja, se origina una fuerte retención del agua en los lugares de adsorción de los coloides, dejando pocos sitios activos libres para que el plaguicida se pueda adsorber.

c. Temperatura

Los procesos de adsorción son exotérmicos, mientras que los de desorción son endotérmicos, por lo que un incremento de temperatura dará lugar a una disminución de la adsorción y a un aumento de la desorción. Además, la temperatura también conduce a la volatilización de los plaguicidas, a mayor temperatura, mayor volatilización (Navarro y col. 2007)

d. pH

Influye en la adsorción de los plaguicidas dependiendo del tipo de compuesto y el tipo de enlaces involucrados en el proceso de adsorción, el pH de la solución del suelo determina la carga superficial de los componentes con carga variable del suelo y la ionización de los plaguicidas con propiedades ácidas o básicas. En suelos ácidos la adsorción es más alta, ya que el plaguicida puede convertirse en un catión. La adsorción es más alta en suelos ácidos, ya que el plaguicida puede convertirse en un catión cargado positivamente incrementándose su adsorción.

e. Textura y estructura

La textura, es la distribución porcentual de las partículas de acuerdo a su tamaño que tenga un suelo también influye en la retención del plaguicida. Mientras mayor sea el tamaño de grano que posee el suelo, mayor es la posibilidad de que un plaguicida lixivie. La estructura es como se agrupan los granos en el suelo para formar agregados. La textura y la presencia de coloides orgánicos e inorgánicos determina la porosidad de un suelo y por tanto una mayor porosidad permitiría que los plaguicidas

circulen más fácilmente por el suelo, siendo más susceptibles a la volatilización o a pasar al nivel freático.

1.4. Plaguicidas en estudio

Se utilizaron dos plaguicidas, Aldrín y Hexaclorobenceno, ambos pertenecientes a la familia de los organoclorados. Estos plaguicidas presentan ciertas características en común, entre ellas su gran estabilidad química, baja solubilidad en agua y una baja presión de vapor. Se caracterizan por ser altamente liposolubles, tendiendo a acumularse como residuo en el tejido adiposo de los organismos vivos. Además, son compuestos persistentes, es decir, poseen una vida media de varios años. Esto se debe a que poseen estructuras químicas muy estables y por tanto poseen una baja degradabilidad. Estas propiedades permiten que se encuentren difundidos por toda la tierra y presentes en todos los eslabones de la cadena trófica.

1.4.1. Hexaclorobenceno (HCB)

La producción industrial de HCB comenzó en 1945, se utilizó en todo el mundo como fungicida agrícola, sobre todo para el tratamiento de las semillas para prevenir enfermedades fungosas de los cereales y otros cultivos extensivos. El HCB también se utilizó, en menor medida como conservante de la madera, para impregnar el papel, como medio de controlar la porosidad en la fabricación de electrodos de grafito para procesos electrolíticos, como fundente en la fabricación de aluminio y en la formulación de productos pirotécnicos, militares y proyectiles trazadores.

Debido a su extremada persistencia junto a que hoy en día sigue siendo emitido como subproducto por la industria química y en procesos de combustión, se considera un contaminante ambiental muy extendido.

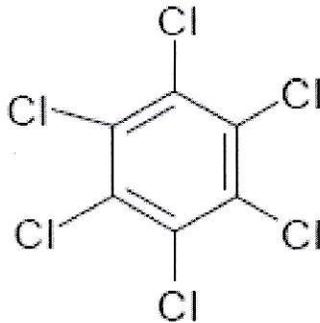


Figura 3. Hexaclorobenceno (HCB).

Perclorobenceno

A temperatura ambiente, el HCB adopta forma cristalina de color blanco; es insoluble en agua, pero es soluble en éter, benceno y cloroformo.

Las propiedades fisicoquímicas del HCB hacen que sea resistente a la degradación, tiene una vida media aproximada entre 2,7 y 5,7 años en suelos y entre 0,5 y 4,2 años en el aire (UNEP, 2002), por lo que puede acumularse dentro de los organismos vivos pudiendo llegar a concentrarse en varios órdenes de magnitud con respecto al medio que lo rodea (Cortinas, 2003).

La OMS clasifica al Hexaclorobenceno en la categoría IA, extremadamente peligroso, la mayor parte de los datos acerca de los efectos de este plaguicida en el ser humano

proviene de las intoxicaciones accidentales que ocurrieron los años 1955-1959 en Turquía, se presentaron más de 600 casos de "Porfiria cutánea tardía", esta afección provoca alteraciones en el metabolismo de la porfirina, esta enfermedad produce ulceración de la piel, cambios de color de la piel, artritis, problemas en el hígado, el sistema nervioso y el estómago, entre otros (ATSDR, 2002). Los niños amamantados por madres expuestas al HCB como consecuencia de ese accidente desarrollaron un trastorno conocido como "*pembe yara*" (ulceración rosada), y la mayor parte murieron antes de un año.

Estudios en animales han demostrado que ingerir HCB por largo tiempo, puede dañar el hígado, la tiroides, el sistema nervioso, los huesos, los riñones, la sangre y los sistemas inmune y endocrino. En ratas que respiraron HCB por unas pocas semanas, se observó daño del sistema inmune (ATSDR, 2002).

1.4.2. Aldrín

Se sintetizó como plaguicida en Estados Unidos en 1948 y se utilizó en todo el mundo hasta comienzos de 1970 para combatir las plagas de los suelos, como el gusano de la raíz del maíz, el gusano de alambre, el gorgojo acuático del arroz y los saltamontes, también se utilizó para proteger estructuras de madera.

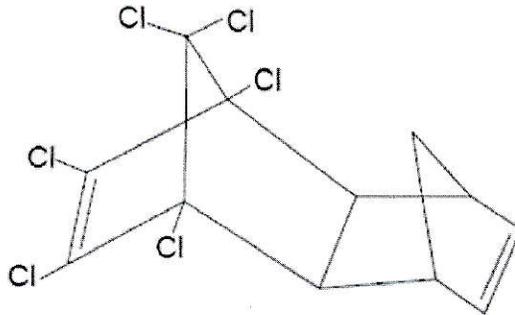


Figura 4. Aldrín.

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,2,4 α ,5,8,8 α -hexahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftalina

Químicamente, cuando se encuentra en estado puro es una sustancia sólida, cristalina, inodora y blanquecina. Presenta una solubilidad en agua muy baja pero se disuelve fácilmente en compuestos orgánicos, grasas y aceites, es estable ante los ácidos débiles, las bases y el calor.

El Aldrín el año 2004 fue clasificado por la OMS como un plaguicida obsoleto o discontinuado. En las clasificaciones anteriores figuraba en la categoría Ib, altamente peligroso, personas que han ingerido intencionalmente o accidentalmente cantidades grandes de Aldrín, han sufrido convulsiones y algunas fallecieron. Dolores de cabeza, mareo, irritabilidad, vómitos y movimientos musculares sin control fueron experimentados por personas expuestas al Aldrín (ATSDR, 1995). Los efectos en el sistema nervioso central son los efectos tóxicos predominantes de este compuesto, manifestados en signos, síntomas y anomalías electro-encefalográficas. La caracterización de las intoxicaciones severas, son convulsiones y contracciones fuertes

de grupos completos de músculos y pérdida de la conciencia. Toxicidad hepática y dermatitis han sido también reportadas en asociación con la exposición al Aldrín. Además la exposición al Aldrín puede estar asociada a la enfermedad de Parkinson (IRET, 2004).

Animales expuestos a cantidades altas de Aldrín, también sufrieron efectos del sistema nervioso. En animales, la exposición oral prolongada a niveles más bajos, también afectó el hígado y disminuyó su capacidad para combatir infecciones. Los estudios en animales, han proporcionado resultados contradictorios acerca de si el Aldrín perjudica la reproducción en machos o si estas sustancias químicas, pueden dañar los espermatozoides. También se ha demostrado que el Aldrín produce cáncer del hígado en ratones (ATSDR, 1995).

1.5. Caracterización fisicoquímica de Aldrín y HCB

En la Tabla 3 se presentan propiedades fisicoquímicas relevantes de Aldrín y HCB,

Tabla 3: Características fisicoquímicas de los plaguicidas en estudio.

Plaguicida	MM (g/mol)	Sol (mg/L)	Pv (mPa) (20°C)	Log Kow	Koc
Aldrín	364,92	0,017 (25°C)	8,6	7,4	407
Hexaclorobenceno	284,81	0,005	1,45	5,5	50000

En donde:

MM: masa molar

Sol: Solubilidad

Pv: Presión de Vapor

Log Kow: Logaritmo de coeficiente de reparto octanol-agua

Koc: Coeficiente de adsorción de carbono orgánico

Estas propiedades, definidas en la sección **1.3.1.** nos entregan información valiosa sobre como estos compuestos se comportarían en el ambiente, como se mencionó anteriormente tanto Aldrín como HCB, son compuestos que presentan una muy baja solubilidad en agua, esto debido a su carácter apolar, son compuestos semivolátiles y se adhieren fuertemente a la materia orgánica.

1.6. Normativa Aldrín y Hexaclorobenceno

El Aldrín fue prohibido definitivamente en 1987 en Chile por la EPA, según las resoluciones N° 2.003 de 1988 y N° 90 de 2002 se prohíbe la importación, fabricación, venta, distribución y uso de los plaguicidas Aldrín y Hexaclorobenceno (HCB) respectivamente.

Aunque estos plaguicidas están restringidos y prohibidos desde hace un buen número de años en el país, estudios realizados sobre pesticidas organoclorados han demostrado que debido a su persistencia y uso clandestino, podrían encontrarse en los organismos y en el ambiente (Rozas, 1998).

Convenio de Estocolmo

La Convención de Estocolmo es un tratado global para proteger la salud humana y el medio ambiente de las sustancias contaminantes orgánicas persistentes. Estas sustancias son productos químicos que permanecen intactos en el ambiente por largos períodos, llegando a ser ampliamente distribuidos geográficamente, acumulados en los tejidos adiposos de los organismos vivos y son tóxicos para los humanos y la vida silvestre. El convenio centra su atención en la reducción y eliminación de 12 contaminantes orgánicos persistentes conocidos como la “docena sucia” a la cual pertenecen el Aldrín y el Hexaclorobenceno. Nuestro país ratificó el Convenio de Estocolmo el 20 de enero de 2005 y fue aprobado por Decreto N° 38 del 19 de mayo de 2005.

1.7. Biosólidos

1.7.1. Definición

Dentro de la operación de plantas de tratamiento de aguas servidas de origen doméstico se generan gran cantidad de lodos, que corresponden a residuos sólidos predominantemente orgánicos, sedimentables que son separados en las distintas etapas del tratamiento. De manera adicional, luego de una serie de procesos para evitar la putrefacción se generan los lodos estabilizados o biosólidos (DS-4, 2009).

La norma EPA 503 define los biosólidos como “lodos que han sido estabilizados respecto a patógenos y atracción de vectores que pueden ser usados en aplicación benéfica al suelo”. Los biosólidos contienen una gran cantidad de materia orgánica,

microorganismos, macro y micro nutrientes, por lo cuál pueden actuar como mejoradores de las propiedades del suelo ya que poseen valor fertilizante.

1.7.2. Tratamiento de aguas residuales o servidas en la Región Metropolitana

Las aguas residuales corresponden a efluentes que resultan del uso del agua en las viviendas, el comercio o la industria como resultado de actividades urbanas, industriales o agrícolas. La composición de las aguas servidas es muy diversa, ya que depende fundamentalmente de su origen, contiene residuos líquidos y sólidos contaminados que la hacen inutilizable, por lo que es necesario tratarlas. En el caso particular de los residuos líquidos provenientes de las viviendas, reciben la denominación de Aguas Servidas y en la Figura 5 se muestra su composición generalizada.

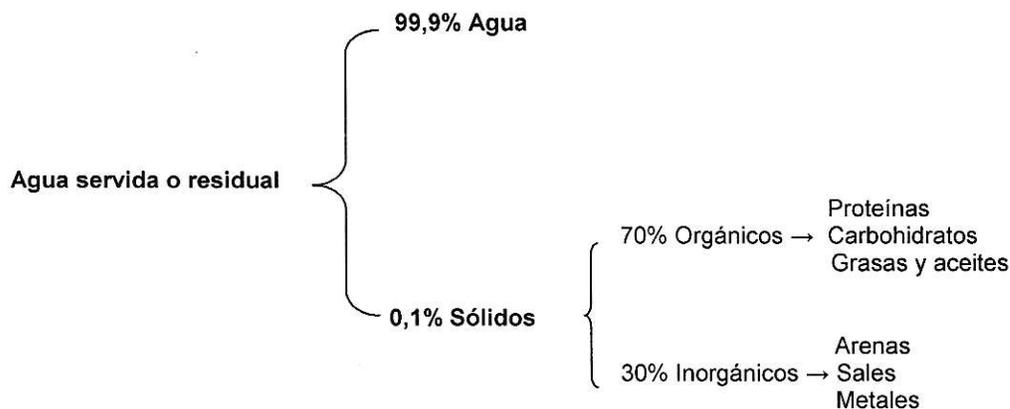


Figura 5. Composición generalizada de las aguas servidas.

La Región Metropolitana de Santiago concentra aproximadamente el 40 % de la población nacional, el sistema de abastecimiento de agua potable y servicio de

alcantarillado presenta una cobertura cercana al 100 %, sin embargo, hasta el año 2000 sólo el 1,5% recibía tratamiento antes de su descarga a algún curso receptor contaminándolo y trayendo consigo problemas de salud a la población, al respecto, desde el año 1999 se esta ejecutando el llamado “Plan de Saneamiento Hídrico de la Cuenca de Santiago” (PSHCS), con la construcción de 2 grandes plantas de tratamiento, El Trebal y La Farfana se ha logrado tratar el 86% de las aguas servidas, se espera que el año 2012 al iniciar sus funciones la Planta Mapocho el 100% de las servidas sean depuradas.

Tabla 4. Plantas de tratamiento de aguas servidas consideradas en el Plan de Saneamiento Hídrico de la Cuenca de Santiago.

Planta de Tratamiento de Aguas Servidas	Inicio operaciones	Caudal tratado M^3s^{-1}
El Trebal	2001	4,4
La Farfana	2003	8,8
Mapocho	2012	2,2

1.7.3. Proceso de Tratamiento de Aguas Servidas

A continuación se realizará una breve descripción de los procesos a los cuales se somete el agua servida al ingresar a una planta de tratamiento basada en el uso de lodos activados.

Línea de agua: cuyo resultado final son las aguas tratadas y depuradas, que cumpliendo con la norma vigente son restituidas al medio ambiente. Incluye los siguientes procesos.

- Tratamiento Preliminar: Un tratamiento en base a rejillas y desarenador para la remoción de sólidos de gran tamaño y arenas.

- Tratamiento Primario: Una decantación primaria para remover una parte del material en suspensión.

- Tratamiento secundario: Un tratamiento biológico del tipo de lodos activados con estanques de aireación y clarificadores secundarios.

- Desinfección: Un tratamiento de desinfección mediante el contacto de cloro gaseoso antes de realizar la descarga al curso receptor.

Línea de Lodos: cuyo resultado final son los biosólidos.

- Espesamiento: Los lodos provenientes del tratamiento primario y secundario son espesados.

- Digestión Anaerobia: se realiza una fermentación del 45% a 50 % de la materia orgánica contenida en los lodos produciendo biogas que contiene un 70% de metano.

- Deshidratación: la humedad de los lodos digeridos (estabilizados) es reducida mediante centrifugas, de un 95% a un 75% aproximadamente.
- Secado en cancha: los lodos o ya biosólidos en este punto, son dispuestos en canchas de secado donde pueden obtener humedades del orden del 35%.
- Finalizado este proceso los biosólidos son llevados a lo que recibe el nombre de monofill o monorelleno, que consiste en una cancha impermeabilizada con polietileno de alta densidad.

1.7.4. Disposición de Biosólidos

La Región Metropolitana genera cerca del 50% de los biosólidos en Chile, se espera que para el año 2025 la producción de biosólidos sea cercana a las 145 Kton, hasta la fecha los principales destinos de los biosólidos son monorelleno o relleno sanitario autorizado, esto se puede observar en la Tabla 5, donde se muestran la resolución de calificación ambiental de varios proyectos de plantas de tratamiento en Santiago, esto trae como consecuencia una gran acumulación de los biosólidos y un desaprovechamiento de sus propiedades sobre el suelo.

Tabla 5. Destino de Lodo indicado en la RCA.

PTAS	RCA	Destino del Lodo
El Trebal	081-A/1998	Co-disposición en vertedero autorizado, monorelleno
La Farfana	458/2001	Monorelleno al interior de la PTAS, durante 5 años.
Mapocho	266/2009	Se contempla trasladar los biosólidos a un lugar autorizado para su disposición temporal y posterior reuso benéfico o para su disposición final.
Melipilla	324/2006	Relleno sanitario, sitio autorizado, y/o Planta de compostaje autorizada.
San José	434/1999	Relleno sanitario Loma Los Colorados
Paine	278/1999	Vertedero autorizado
El Monte, Lo Chacon, El Paico	356/2002	Relleno sanitario
Talagante	145/2003	Relleno sanitario y traslado a monorelleno de PTAS El Trebal
Curacaví	475/2003	Traslado a monorelleno de PTAS El Trebal
Buín- Maipú	651/2006	Relleno sanitario y/o planta de compostaje Autorizada
Til- Til	28/2007	Relleno sanitario y disposición en sitio autorizado
Isla de Maipo	(*)	Relleno sanitario; monorelleno; planta de compostaje o a PTAS El Trebal

SAG, 2009

1.8. Técnicas de extracción y análisis

1.8.1. Extracción asistida por ultrasonido (USE)

El ultrasonido, se entiende como una señal de audio que no puede ser captada por el oído humano, es decir frecuencias superiores a los 18 Khz aproximadamente.

Los ultrasonidos ejercen su efecto a través de lo que se conoce como burbujas de cavitación. Estas se forman en el ciclo de depresión de la onda, cuando la estructura del líquido "se abre", por la presión negativa, formando burbujas microscópicas. En el siguiente ciclo de compresión, las burbujas se ven obligadas a contraerse y, en consecuencia implotan.

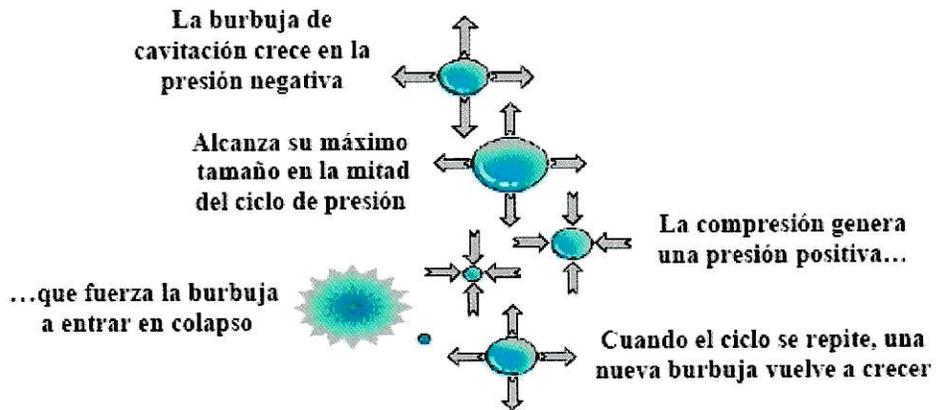


Figura 6. Esquema de implosión de una burbuja.

Al producirse la implosión, se libera una alta cantidad de calor y se generan en micropuntos del medio, presiones de cientos de atmósferas en un periodo de tiempo muy corto, dando lugar a ondas de choque que se dispersan por el medio de reacción.

La cavitación es un fenómeno dependiente de ciertos parámetros, entre ellos:

a. Frecuencia

A mayores frecuencias el efecto de la cavitación disminuye debido a que el tiempo dado a la burbuja para que crezca y afecte el sistema es menor.

b. Viscosidad del medio de propagación

A mayor viscosidad menor el efecto de la cavitación.

c. Temperatura

A mayor temperatura, la cavitación puede darse para intensidades acústicas menores.

d. Presión externa

El aumento de este factor provoca una mayor violencia en la colisión de las burbujas.

e. Intensidad

A mayor intensidad ultrasónica, mayor es el efecto de este fenómeno.

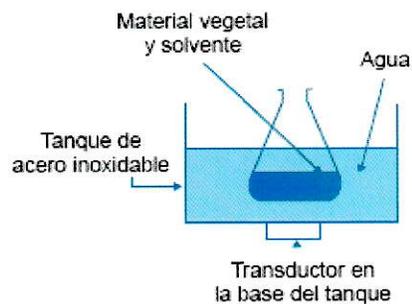


Figura 7. Diagrama de un equipo utilizado para USE.

1.8.2. Extracción acelerada con Solventes (ASE)

Es una técnica relativamente nueva que permite extracciones rápidas y efectivas de muestras sólidas.

Se basa en la utilización de solventes orgánicos a alta presión y temperatura. Algunos de los efectos producidos por las elevadas temperaturas son el aumento de las

cinéticas de desorción de los compuestos de la matriz y mejores solubilidades de los analitos en líquidos.

Para realizar la extracción total de HCB y Aldrín desde matrices sólidas (suelos y biosólido) se utilizó un equipo ASE 100 que se muestra en la Figura 8.

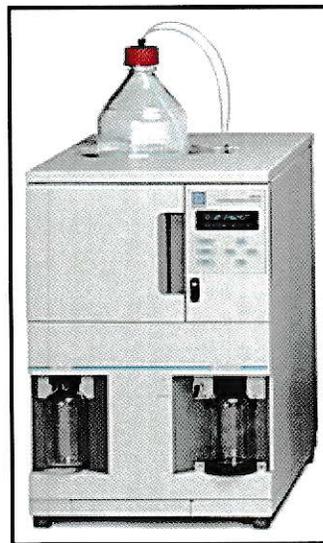


Figura 8. ASE 100.

1.8.3. Cromatografía de gases

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil, que viene a ser un gas portador inerte. Es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. A diferencia de los

otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Detector de captura de electrones (ECD)

Este detector ha sido uno de los más ampliamente utilizados en el análisis de muestras medioambientales, ya que es muy selectivo y sensible a la presencia de moléculas con grupos electronegativos, como los plaguicidas organoclorados, además presenta la ventaja de no alterar sustancialmente la muestra como sucede con otros detectores.

La muestra que sale de la columna pasa a través de un emisor de partículas beta radiactivas, que suele ser de Ni^{63} . Cuando un electrón del emisor ioniza el gas de transporte (que por lo general es nitrógeno) se genera un estallido de electrones. Si en el detector no hay una especie orgánica, la corriente generada por la ionización permanece constante entre un par de electrodos. Sin embargo, en presencia de

moléculas orgánicas que poseen grupos funcionales electronegativos la corriente disminuye notablemente, ya que estos grupos tienden a capturar electrones.

Hipótesis:

Debido a la gran cantidad de materia orgánica presente en los biosólidos, su incorporación al suelo, afectaría la biodisponibilidad de Hexaclorobenceno y Aldrín.

Objetivo general:

Determinar la fracción biodisponible de Hexaclorobenceno y Aldrín en suelos tratados con biosólidos utilizando plantas de trigo (*Triticum aestivum*).

Objetivos específicos:

- Realizar un ensayo en invernadero con plantas de trigo en suelos enmendados con distintos niveles de biosólido.
- Implementar un método de extracción cuantitativo de pesticidas organoclorados basado en el sistema ASE.
- Optimizar las variables de extracción para cada pesticida seleccionado, utilizando un método multivariado (temperatura, tiempo).
- Determinar mediante cromatografía gaseosa acoplada a detector de captura de electrones los contenidos totales de Hexaclorobenceno y Aldrín en suelo y biosólido.
- Determinar la fracción biodisponible de Hexaclorobenceno y Aldrín en el suelo Chada y Hexaclorobenceno en suelo Linderos.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Equipos

- Balanza analítica Precisa 125 A
- Cromatógrafo de gases HP 5890 Series II con detector de captura de electrones
- Equipo ASE100®
- Evaporador rotatorio Laborota 4001 efficient, Heidolph
- Evaporador Nitrógeno
- Baño ultrasónico ELMA transonic 310
- Microbalanza analítica Precisa 0,01mg
- Vortex Mixer KMC-1300, Vision Scientific

Estándares

- Aldrín (Accustandar, 97,9% pureza)
- HCB (Dr. Ehrenstorfer; Alemania, 99,5% pureza)
- Tribromo-Anisol (TBA), como estándar interno

Material de vidrio

- Jeringas cromatográficas Hamilton (10 y 1000 μ L)
- Matraces de aforo (10 y 50 mL)
- Vasos precipitados (50 y 100 mL)
- Viales con tapa de 30 mL
- Viales de 1,8 mL con *liner* de teflón
- Pipetas aforadas de 10 mL
- Probeta 100 mL

Muestras

Biosólido

El biosólido utilizado es proveniente de la planta de tratamiento de aguas servidas de la Región Metropolitana El Trebal. El muestreo fue realizado durante el año 2008 y se identificó como BET 2008.

Suelos

Se seleccionaron dos series de suelo, Chada y Linderos. La clasificación y ubicación de éstos se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6: Clasificación y ubicación de las muestras de suelo.

Serie Suelos	Nombre	UTM*	Orden
Chada	CHD	6253,4 348,8	Mollisol
Linderos	Lind	6263,7 340,8	Inceptisol

* Coordenadas en Km de latitud y longitud, respectivamente.

Reactivos

- Gas de purga N₂ extra puro 99,999%, AGA.
- Acetona para análisis Merck
- Acetona Suprasolv, Merck
- n-Hexano Suprasolv, Merck

Semillas

- Trigo (*Triticum aestivum*)

2.2. Procedimiento experimental

2.2.1. Obtención y caracterización del biosólido y los suelos

El biosólido se obtuvo de un muestreo realizado el año 2008, en la Planta de Tratamiento de Aguas Servidas de la Región Metropolitana El Trebal.

Las muestras de los suelos utilizados, Chada y Linderos, se recolectaron de la parte superficial, a una profundidad de 0 a 20 cm., luego se almacenaron en bolsas de polietileno para su transporte al laboratorio, donde fueron secadas al aire, disgregadas, tamizadas (tamiz de 2 mm) y almacenadas en frascos de polietileno de alta densidad a temperatura ambiente.

Los suelos y el biosólido fueron caracterizados química y físicamente a través de las determinaciones de pH, contenido de materia orgánica, humedad y granulometría.

Determinación de pH

La determinación de pH en los suelos y el biosólido se realizó potenciométricamente en el sobrenadante de una suspensión de suelo-agua 1:2,5 (p/v), utilizando un electrodo de vidrio - calomelano. (Sadzawka, 2006).

Determinación de Materia Orgánica

El contenido de materia orgánica se determinó por el método de Metson, que consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio H_2SO_4 . Después de la reacción, se cuantifica espectrofotométricamente el Cr^{3+} formado, en un espectrofotómetro UV-Visible Unicam UV-2, con celdas de 1 cm a una longitud de onda de 600 nm (Sadzawka, 2006).

Determinación de Humedad

Se masó en balanza analítica en triplicado, 5 g de suelo en un recipiente previamente tarado. Las muestras de suelo se secaron durante 24 h a 105 ± 5 °C. Luego, las muestras se retiraron de la estufa, se dejaron enfriar en un desecador y se masaron. (Sadzawka, 2006).

Determinación de la Granulometría de Suelos

La determinación de textura se realizó a través del análisis de tamaño de partículas por el método del hidrómetro de Bouyoucos, para esto se masó 50 g de suelo, a los cuales se les agregó 700 mL de agua y 20 mL de polifosfato de sodio al 10%. Se agitó durante 15 minutos y trasvasijó a una probeta de 1 L y se aforó. Se tapó y agitó durante 1 minuto, se dejó reposar 4 minutos y luego se midió la temperatura y lectura del hidrómetro. Se dejó reposar 2 horas y se repitió el proceso de medida.

Para conocer la textura de la muestra se realizó un tratamiento matemático de los datos y se utilizó el esquema de clasificación textural del suelo que se muestra en el ANEXO I. (Sadzawka, 2006).

2.2.2. Desarrollo del método cuantitativo de extracción acelerada con solventes

Fortificación del biosólido con Hexaclorobenceno y Aldrín

Para el estudio de optimización se utilizó una muestra de biosólido fortificada en una concentración de 5 mg/kg a continuación se describe el proceso de fortificación:

Se depositó 40 g de biosólido en una cápsula de porcelana y se agregó n-hexano de manera que el biosólido quedara completamente cubierto, luego fueron adicionados 200 µL de cada estándar de 1000 µg/mL y se agitó la mezcla durante 1 hora.

El solvente se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose una concentración final de 5 mg/kg de cada plaguicida.

Optimización de variables para método de extracción ASE 100 mediante screening

Se realizó un diseño experimental multifactorial de (2^3) y se trabajó con una mezcla de solventes n-hexano/acetona en proporción (1:1, v/v) según metodología EPA 3545.

Para optimizar la extracción en el ASE[®] Dionex se evaluaron los siguientes factores variables:

- Temperatura del solvente
- Tiempo estático de extracción
- N° de ciclos estáticos de extracción

2.2.3. Extracción cuantitativa de plaguicidas en suelo y biosólido

Las condiciones utilizadas para la extracción mediante el equipo ASE 100 son las siguientes:

Solvente de extracción: mezcla n-hexano/acetona (50/50 v/v)

Temperatura: 120°C

Presión: 1600 ± 50 psi.

Tiempo estático de extracción: 10 min.

Ciclos: 1

La celda de extracción utilizada fue de 10 mL, se carga con un filtro de celulosa y luego se agregan 0,5 g de muestra y una cantidad equivalente de tierra diatomea, la cuál se utiliza como dispersante.

"Clean Up" de los extractos de biosólido

Antes de usar la sílica en el proceso de *clean-up* de los extractos, ésta fue activada por 16 horas a 130 °C y luego fue desactivada con 3,0% de agua destilada. El extracto concentrado fue evaporado con corriente de N₂ hasta 1 mL, luego fue transferido a una columna empacada con escasa cantidad de lana de vidrio, 3 g de sorbente sílica gel desactivada y 1 g de sulfato de sodio haciendo eluir a través de la columna 130 mL de n-hexano con un caudal de 5 mL/min, obteniéndose extractos transparentes, según método EPA 3630. Después de la etapa de *clean-up* la mezcla fue concentrada en un rotavapor a 10 mL.

Remoción de sulfuros

Se adicionaron 20 mg de Cu en polvo activado con HCl al 30% a 2 mL del extracto (método EPA 3660b), el cual se colocó en un baño ultrasonido y se sonicó por 10 minutos y se transfirió una alícuota de 1 mL a un vial de colección de muestra; luego fueron adicionados 10 µl de estándar interno (Tribromo anisol) antes de ser inyectada al cromatógrafo de gases.

2.2.4. Estudio de biodisponibilidad utilizando cultivos de plantas de trigo

Los cultivos realizados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Suelo y plaguicida utilizado para los cultivos realizados.

Cultivo	Suelo	Plaguicida
1	Chada	Hexaclorobenceno
2	Chada	Aldrín
3	Linderos	Hexaclorobenceno

Fortificación de los suelos con plaguicidas

Para cada cultivo se fortificaron aproximadamente 2,4 Kg de suelo, de manera que la concentración final fuera 200 mg/kg. Considerando el porcentaje de pureza de cada plaguicida las cantidades utilizadas para cada preparación se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Cantidades de suelo y plaguicida utilizadas para obtener una concentración de 200 mg/kg en cada cultivo.

Cultivo	Suelo [kg]	Plaguicida [mg]
1	2.400	482,4
2	2.400	490,3
3	2.400	482,4

El plaguicida se disuelve en acetona grado HPLC, luego se adiciona al suelo y se homogeniza la mezcla agitando hasta la evaporación total del solvente.

Cultivos de plantas de trigos

Para cada ensayo se utilizaron 4 dosis de biosólido, 0, 50, 100 y 200 Mg ha⁻¹, por triplicado. Los cálculos realizados para obtener estas dosis se detallan en el ANEXO II.

En cada maceta se colocó una malla plástica al fondo como soporte para el cuarzo, y así evitar la pérdida de muestra. Posteriormente a cada maceta se agregaron las mezclas de suelo y biosólido, previamente pesadas y homogeneizadas. Durante 1 semana se regaron a capacidad de campo, para lograr la estabilización de las mezclas, luego de transcurrido este tiempo se sembraron 100 semillas de trigo (*triticum aestivum*). Los cultivos se mantuvieron durante 28 días en condiciones de luz y humedad controladas, por lo cual se les aplicó artificialmente un fotoperíodo de 8 h. de luz:16 h. oscuridad y se regaron diariamente con agua destilada para mantener la condición de humedad a capacidad de campo.

Preparación de muestras de plantas de trigo a partir del cultivo.

Luego de transcurridos los 28 días las plantas fueron desmontadas de las macetas, se separó la parte aérea de la raíz, las muestras se lavaron con agua destilada para sacar restos de suelo. Ambas partes fueron almacenadas en bolsas de papel y secadas en estufa a 40°C.

Las muestras ya secas fueron molidas utilizando un molinillo eléctrico con el fin de optimizar el proceso de extracción y posteriormente guardadas en frascos plásticos.

2.2.5. Metodología de extracción

Para la parte aérea y raíz de la planta se utilizó la extracción con solventes asistida por ultrasonido (EUA) (método EPA 3550 b).

Extracción en plantas de trigo (parte aérea y raíz)

Se utilizó como extractante una mezcla n-hexano/acetona (50/50 v/v), la cantidad de muestra vegetal utilizada fue de 0,3 g. A cada muestra se agregó 10 mL de extractante, se sonicó por 10 minutos, y el extracto obtenido se filtró a través de papel filtro, luego, se repitió este procedimiento 2 veces más. El extracto final de 30 mL se concentró a un volumen de 10 mL.

Determinación de plaguicidas por cromatografía gaseosa acoplada a detector de captura de electrones (GC-ECD)

A los extractos obtenidos se les agrega un estándar interno, Tribromoanisol (TBA) con una concentración de 4 µg/L, para luego cuantificar y caracterizar los analitos por medio de GC-ECD. El equipo utilizado es Cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5890 Series II, y las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Columna: HP5 (30 m, ID= 0,25 mm, 0,25 µm film)
- Gas portador: Helio
- Presión: 10 PSI
- Modo de inyección: Split 1:50
- Volumen de inyección: 1 µL
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura de inicio: 180°C
- Rampa: 5 °C/min
- Temperatura final: 230 °C

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización química de suelos y biosólido

pH y materia orgánica.

En la Tabla 9 se puede observar que el suelo Chada presenta un pH ligeramente básico y Linderos entra en la categoría de suelo básico, el biosólido se clasifica como neutro, también están expuestos los resultados del contenido de materia orgánica en los suelos y el biosólido utilizados, el contenido de materia orgánica presente en el biosólido es significativamente mayor al presente en los suelos Chada y Linderos, esta característica es la que hace del biosólido una alternativa a considerar para incorporar al suelo, mejorando su estructura, su capacidad de adsorber y mantener la humedad, reducir la erosión de los suelos, entre otras.

Tabla 9. Caracterización de las muestras de suelos y biosólido.

Análisis	Unidad	Suelo Chada	Suelo Linderos	Biosólido
pH-H ₂ O	-	7,83	8,10	7,09
Carbono Orgánico	%	4,57	3,74	35,0

Humedad

Los suelos varían en su capacidad de retener agua, es de suma importancia determinar el contenido de humedad de los suelos a utilizar, para mantener el desarrollo de las plantas en condiciones óptimas, un exceso de agua en el suelo y poco drenaje puede provocar que las raíces de las plantas mueran por falta de oxígeno, por el contrario, poca agua, retarda el crecimiento de las plantas.

Se determinó el contenido de humedad de los suelos y el biosólido a utilizar. En la Tabla 10 se observa que la humedad del biosólido es mayor a la que presentan los suelos Chada y Linderos.

Tabla 10. Determinación de humedad en las muestras.

Muestra	fh
Chada	1,02
Linderos	1,02
Biosólido	1,11

Determinación de la Textura de suelos

Se determinó el porcentaje de cada fracción de tamaño de partícula en los suelos, para el suelo Chada se encontró un 58,6% arena, 19% limo y 22,4% arcilla y para Linderos 59,24% arena, 19,16% limo y 21,6% arcilla, luego utilizando estos valores en el triángulo textural se desprende la clasificación del suelo utilizado, la cual se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Clasificación de los suelos según su textura.

Suelo	Unidad	Arena	Limo	Arcilla	Textura (USDA)
Chada	%	58,6	19,0	22,4	Franco Arenoso
Linderos	%	59,2	19,2	21,6	Franco Arcillo Arenoso

3.2. Curvas de calibración

Las curvas de calibración de los plaguicidas se elaboraron a partir de soluciones estándar, las cuales se prepararon en un rango de 100 a 500 μgL^{-1} . Las condiciones seleccionadas en el GC-ECD se describieron con anterioridad en la sección métodos, considerando la razón entre las áreas de la señal cromatográfica de cada analito y el área correspondiente a la señal del estándar interno utilizado, versus la concentración de cada analito.

Se determinaron las siguientes ecuaciones de regresión y coeficientes de correlación:

$$\text{Razón de áreas} = 0,028 \times [\text{HCB}] - 0,2528 \quad (r^2 = 0,9964)$$

$$\text{Razón de áreas} = 0,0219 \times [\text{Aldrín}] - 0,2488 \quad (r^2 = 0,9922)$$

Donde [HCB y Aldrín] están dados en μgL^{-1} .

Los valores obtenidos de r^2 son cercanos a 1 lo que indica una alta correlación entre las áreas obtenidas de los cromatogramas y las concentraciones de los plaguicidas.

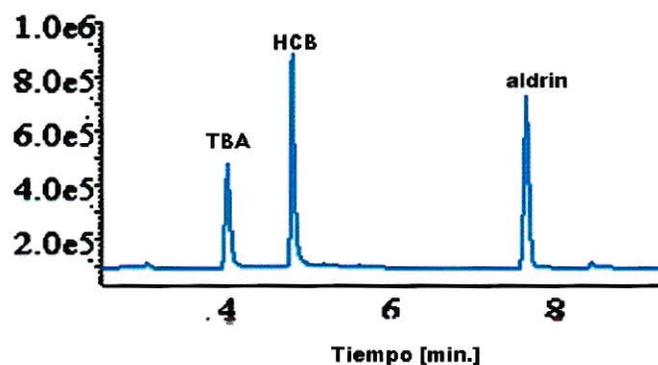


Figura 9. Cromatograma de estándares de Aldrín y Hexaclorobenceno a una concentración de $400 \mu\text{gL}^{-1}$.

3.3. Validación del sistema de “clean-up” con silica gel

Uno de los pasos más importantes en el análisis de pesticidas organoclorados a nivel de traza es la preparación de la muestra, en la cual se deben obtener extractos limpios antes de inyectarlos en el cromatógrafo, lo cual sirve para eliminar interferencias y proteger el sistema cromatográfico. (Concha-Graña y col. 2004). El *clean-up* de las

muestras fue realizado de acuerdo al método EPA 3630 c y según Concha-Graña y col (2004), quienes utilizaron sílica gel como sorbente en muestras de biosólidos contaminados con pesticidas. Se consideraron soluciones estándares de los pesticidas organoclorados en concentraciones de 400 µg/L. Se realizaron experimentos en duplicado para evaluar la recuperación a través de tres fracciones sucesivas con 80 mL de hexano, como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Recuperación de pesticidas organoclorados.

	Fracción I	Fracción II	Fracción III	Total recup (%)
	$HCB = y^* = 0,028x + 0,2528$			
y*	9,7	0,2	nd	nd
Conc. rec.(ug/kg)	338	1,88	nd	nd
% Rec.	84,5	0,5	nd	85,0
	$Aldrín = y^* = 0,0219x - 0,2488$			
y*	6,99	0,152	nd	nd
Conc. Rec. (ug/kg)	332	18,327	nd	nd
% Rec.	82,9	4,6	nd	87,5

* y = Relación de áreas entre la muestra y el estándar interno, x = Concentración,
* nd= no detectado.

Como se puede observar en la Tabla 12 con el sistema de *clean-up* empleado, se obtuvieron recuperaciones de 85 y 87,5%. Los analitos; Hexaclorobenceno y Aldrín, eluyen mayoritariamente en la primera fracción (sobre el 82%). El Aldrín, además, eluye en una magnitud significativa en la segunda fracción de elución, al hacer pasar 50 mL adicionales de hexano por la columna de sílica. En la última fracción (fracción

III) se adicionaron 15 mL de diclorometano y como puede apreciarse, ambos analitos no fueron detectados. En este contexto, para todos los experimentos siguientes se seleccionará una elución con 130 mL de hexano, que involucra las dos primeras fracciones señaladas anteriormente.

3.4. Validación del sistema de “clean-up” con Cu en polvo

En los extractos se observaron señales interferentes de azufre, que solapaban las señales de los pesticidas considerados. De acuerdo a lo descrito por el método EPA 3660 b, el tratamiento de los extractos de biosólidos deben ser tratados con Cu en polvo, activado con HCl al 30%, de manera de eliminar los interferentes azufrados presentes en el extracto. Como se observa en la Figura 10, el tratamiento para remover interferentes de azufre en la determinación de los pesticidas organoclorados, eliminó tales interferencias, resultados similares fueron obtenidos por Riis V. y W. Babel (1999) donde se obtuvieron porcentajes de recuperaciones similares.



Figura 10. Cromatograma de pesticidas organoclorados que muestra la interferencia de azufre en muestras de biosólido.

Tabla 13. Porcentajes de recuperación de pesticidas después de la limpieza en fase sólida y de la limpieza con cobre en polvo.

Pesticida	Conc. [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	(%) recup.	SD
Hexaclorobenceno	269	67	11
Aldrin	287	72	5

En la Tabla 13, se muestran los porcentajes de recuperación en la etapa del *clean-up* para los dos pesticidas organoclorados, en extractos enriquecidos con $400 \mu\text{g L}^{-1}$ para $n=2$.

Una vez implementado el método de *clean-up*, que involucra la separación en fase sólida de sílica y el tratamiento con polvo de cobre, se comenzó a estudiar el proceso de extracción de los analitos desde el biosólido.

3.5. Extracción de plaguicidas con el método de solventes presurizados (ASE)

3.5.1. Evaluación de variables mediante “screening” para el método de extracción acelerada con solventes (ASE)

Los parámetros que podrían influir en la extracción acelerada con solventes (ASE) son temperatura, tiempo estático de extracción y número de ciclos. El parámetro más importante en la extracción acelerada con solventes es la temperatura, ya que cuando aumenta, la viscosidad del disolvente se reduce, aumentando su capacidad de penetrar la matriz y solubilizar los analitos. El tiempo estático de extracción, sumado a temperaturas elevadas, permite que la difusión del solvente dentro de los intersticios de

la matriz sólida ocurra en una mayor extensión, evitando que los analitos queden retenidos en los poros u otras estructuras del sustrato sólido. El último parámetro a considerar, es el número de ciclos, este factor se considera ya que en cada ciclo se introduce solvente fresco favoreciendo el equilibrio de partición (Dionex Technical Notes 208).

Se realizó un diseño experimental de *screening*, de dos niveles y los tres factores mencionados anteriormente, el cual consta de 11 experimentos, que incluyen 3 puntos centrales, que se aprecia en la Tabla 15.

Tabla 14. Variables evaluadas en ASE.

Factores	Unidad	-1	0	1	Intervalos
Temperatura	°C	60	90	120	(40-120)
*Tiempo	min.	2	6	10	(0-99)
Nº de Ciclos	-	1	2	3	(1-5)

*Tiempo estático de extracción.

Tabla 15. Matriz diseño experimental multifactorial 2³.

N	Temperatura °C	Tiempo [min.]	Ciclos	HCB [mg/kg]	Aldrín [mg/kg]
1	90	6	2	3,914	2,147
2	90	6	2	4,310	2,030
3	90	6	2	3,649	1,832
4	60	2	1	3,789	1,583
5	120	2	1	3,615	1,551
6	60	10	1	3,699	1,106
7	120	10	1	5,099	2,174
8	60	2	3	4,045	1,554
9	120	2	3	4,770	2,475
10	60	10	3	5,162	1,485
11	120	10	3	4,309	2,308

Los resultados obtenidos para ambos analitos, Aldrín y Hexaclorobenceno fueron analizados con el programa estadístico Statgraphics. Mediante los gráficos de Pareto presentados en las Figuras 11 y 12 se puede interpretar que influencia tienen los parámetros seleccionados en la eficiencia de la extracción, la línea de corte (línea vertical sobre el gráfico) muestra cuales son los factores que tienen efectos estadísticamente significativos. Para Hexaclorobenceno, los parámetros seleccionados no influyen significativamente sobre la eficiencia de la extracción, en cambio, en la Figura 12 se aprecia claramente la influencia significativa del factor temperatura en la extracción de Aldrín.

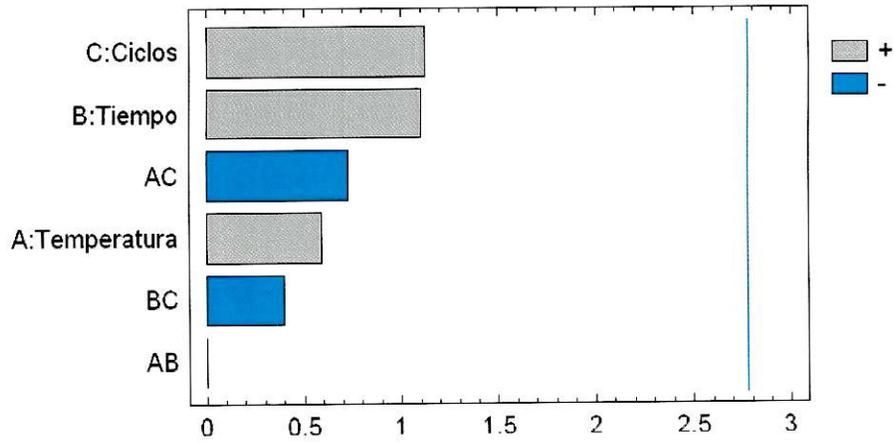


Figura 11. Gráfico de Pareto para Hexaclorobenceno.

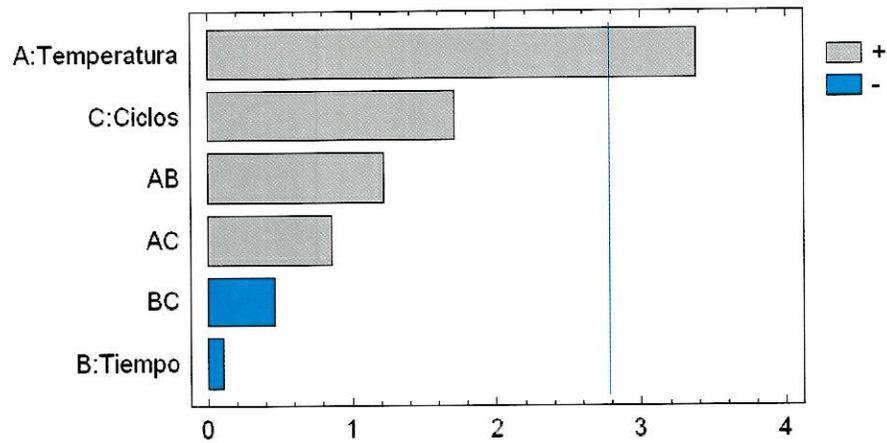


Figura 12. Gráfico de Pareto para Aldrín.

Analizando los resultados de los experimentos por medio de la superficie de respuesta (Figura 13), se concluye que para Aldrín la mejor respuesta es cuando incrementa la temperatura.

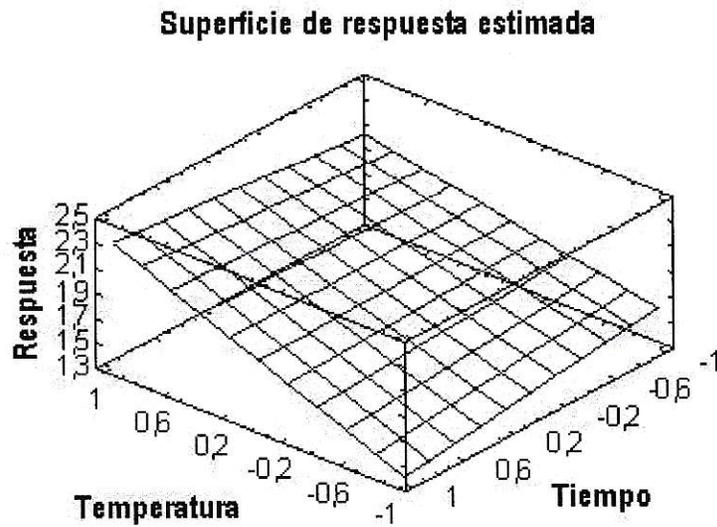


Figura 13. Superficie de respuesta estimada.

Finalmente, las condiciones óptimas de extracción son a una temperatura de 120 °C, tiempo estático 10 min. y un ciclo de extracción.

3.5.2. Determinación de la precisión y recuperación de Hexaclorobenceno y Aldrín

Con el método de extracción optimizado, se obtuvieron recuperaciones en un rango de 70 a 92 % de los pesticidas organoclorados seleccionados. En la Tabla 16, se muestran los resultados utilizando las condiciones descritas, se realizaron 4 extracciones para cada analito.

Tabla 16. Estudio de recuperación de Hexaclorobenceno y Aldrín en muestra de biosólido fortificado.

Analitos	N	Concentración [µg/kg]	% recuperación	SD
HCB	4	231	92	12
Aldrín	4	175	70	8

3.5.3. Determinación del contenido total de HCB y Aldrín en el biosólido y en los suelos Chada y Linderos

Se determinó el contenido total de HCB y Aldrín en las matrices a utilizar en el estudio mediante el método optimizado, no se encontró presencia de los plaguicidas en ningún caso.

3.6. Estudio de la biodisponibilidad de Aldrín y Hexaclorobenceno utilizando cultivo de plantas de trigo



Figura 14. Cultivo de plantas de trigo.

A continuación se presentan los resultados de los análisis realizados a las plantas de trigo cultivadas en suelo tratado con diferentes dosis de biosólido.

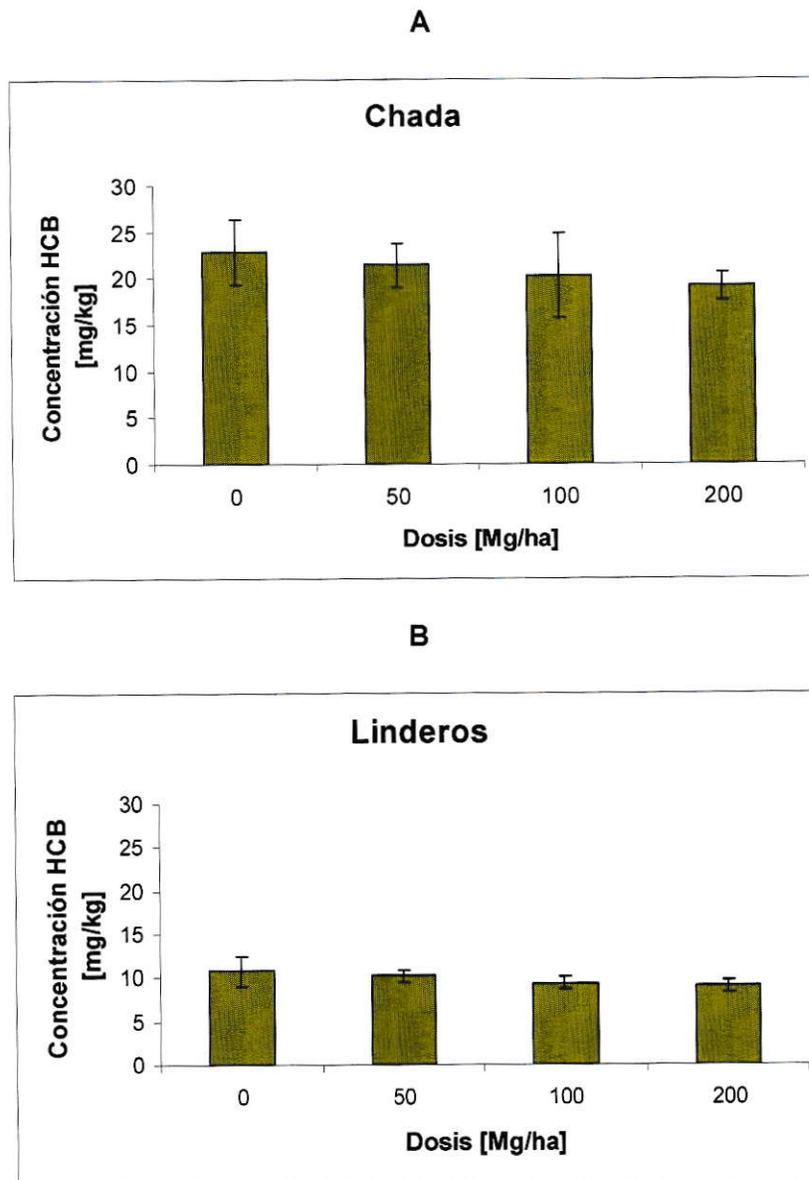


Figura 15. Determinación de la concentración de HCB en las raíces de las plantas de trigo cultivadas en los suelos Chada (A) y Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido.

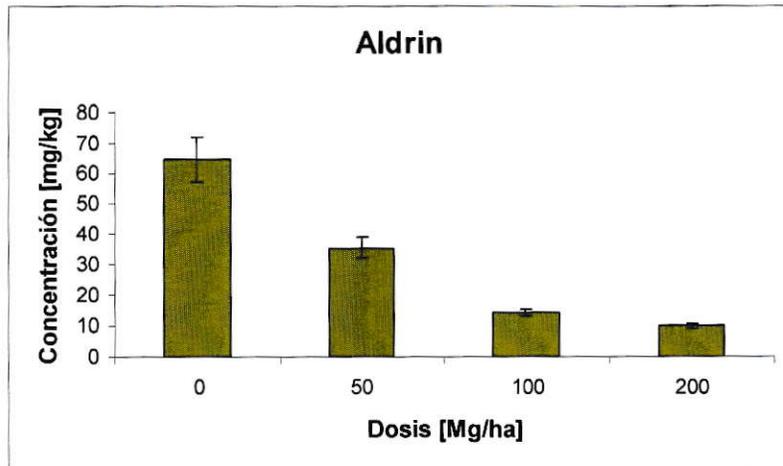


Figura 16. Determinación de la concentración de Aldrin en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada tratados con diferentes dosis de biosólido.

Se observa en las Figuras 15A, 15B y 16A que la concentración de los plaguicidas en las raíces de las plantas de trigo, disminuyen al aumentar la dosis de biosólido, para HCB esto se observa en ambos suelos utilizados.

Para HCB, existe una mayor absorción del plaguicida en las raíces de las plantas de trigo cultivadas en suelo Chada que en el suelo Linderos.

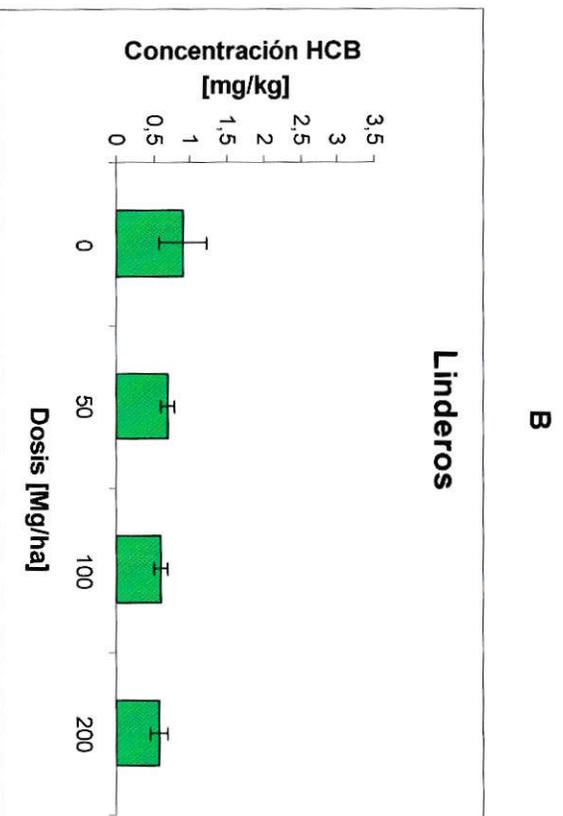
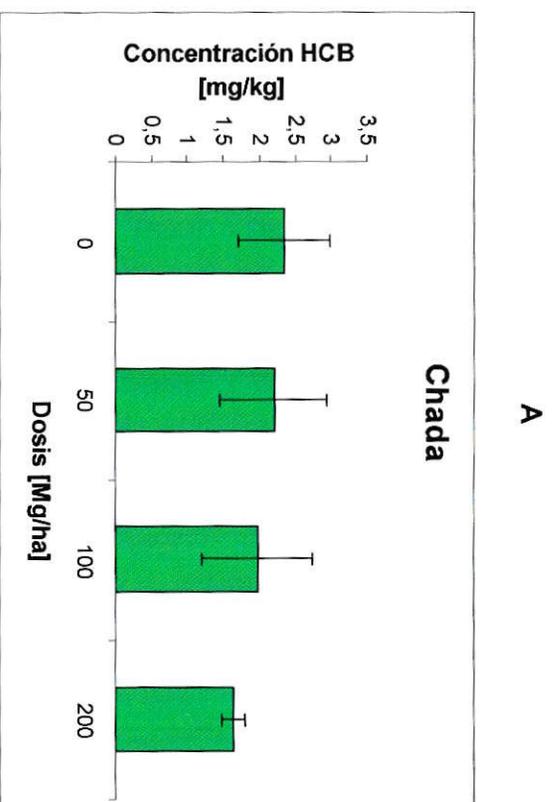


Figura 17. Determinación de la concentración de HCB en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en los suelos Chada (A) y Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido.

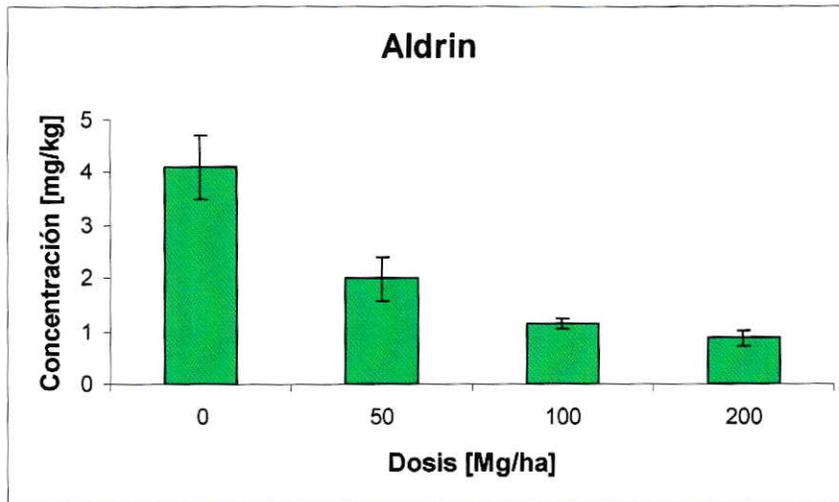


Figura 18. Determinación de la concentración de Aldrín en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada tratados con diferentes dosis de biosólido.

En la Figura 17A, 17B y 18 se observa que la concentración de plaguicida en la parte aérea de las plantas de trigo, es menor de la que presentaron las raíces, y disminuye al aumentar la dosis de biosólido aplicada a los suelos. Rama Krishna y Philip (2008) hicieron un estudio en el cual se concluyó que el contenido de arcilla y materia orgánica jugaba un importante papel en la adsorción y desorción de plaguicidas, presentándose la capacidad de adsorción en diferentes suelos en el siguiente orden: Suelo compost > arcilloso > arenoso.

En los cultivos realizados en suelo Chada se aprecia claramente una mayor absorción de los plaguicidas en la raíz, que en la parte aérea de las plantas de trigo. Hay evidencia de que las concentraciones de plaguicidas organoclorados en la parte aérea

de las plantas, no son significativamente dependientes del nivel de contaminación del suelo. Se presume que la movilidad de estos contaminantes desde la raíz es escasa. (Bacci y Gacci, 1980).

Los biosólidos aportan al suelo materia orgánica soluble e insoluble, la materia orgánica insoluble sería capaz de inmovilizar el plaguicida, disminuyendo su biodisponibilidad.

IV. CONCLUSIONES

- Se logró desarrollar un método de determinación cuantitativo para Aldrín y Hexaclorobenceno en muestras de biosólidos, basado en una extracción por solvente acelerada (ASE) y cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (ECD). Con este método se determinó que no había presencia de los plaguicidas en estudio en los suelos y el biosólido utilizados.
- La biodisponibilidad de los plaguicidas se ve afectada por la estructura química y las diferentes solubilidades de los compuestos, tanto en la raíz como en la parte aérea se observa una mayor absorción de Aldrín que de HCB que presenta una menor solubilidad.
- La materia orgánica que aporta el biosólido es capaz de inmovilizar el plaguicida disminuyendo su biodisponibilidad.
- Las raíces de las plantas de trigo presentan una mayor acumulación de plaguicida que la parte aérea.
- En la raíz y en la parte aérea de las plantas se observa una disminución de la cantidad absorbida de Aldrín y Hexaclorobenceno al aumentar la dosis de biosólido.

V. REFERENCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 1995. División de Toxicología ToxFAQs™, Hoja informativa Aldrín.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2002. División de Toxicología ToxFAQs™, Hoja informativa Hexaclorobenceno.

AZUOLA R. y VARGAS P. 2007. Extracción de sustancias asistida por ultrasonido. Tecnología en Marcha. Vol. 20-4, pp. 30-40

BACCI E. y GAGGI C. 1986. Chlorinated pesticides and plant foliage: translocation experiments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 37, pp.850-857.

BAILEY G.W. y J.L.WHITE.1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Review 2,29-92.

CONCHA-GRAÑA E., M.I. TOURNES CAROU. 2004. Development of pressurized liquid extraction and cleanup procedures for determination of organochlorine pesticides in soils Journal of Chromatography A 1047, pp.147-155.

CORNEJO J., 2001. Dinámica de plaguicidas en ecosistemas terrestres. Congreso Implementación del Convenio de Contaminantes Orgánicos Persistentes, Madrid, 26 – 27 de noviembre de 2001.

CORNEJO J. y F. MORENO, 1998. Dinámica de agroquímicos y otros contaminantes en el suelo. En R.M. Jimenez Díaz and J. Lamo de Espinoza (eds.) Agricultura sostenible. pp. 275-294. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

CORTINAS C. 2003. Actividades de Preparación del Plan Nacional de Implementación (PNI) de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) y de los Planes de Acción Nacional sobre Lindano, Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno: El Hexaclorobenceno en perspectiva. Dirección de Investigación

sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos. Instituto Nacional de Ecología – SEMARNAT. México.

CRUZ-GUZMÁN M., 2007. La contaminación de suelos y aguas: su prevención con nuevas sustancias naturales. Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones, Sevilla.

DECRETO SUPREMO N°4. 2009. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas”. Ministerio Secretaria General de la Presidencia de la República.

DIONEX, Technical Notes 208

ENRIQUEZ P., 2002. Evaluación del riesgo ambiental a la liberación de plaguicidas. [En línea] <<http://www.monografias.com/trabajos10/evaries/evaries.shtml>> [consulta : 10 Abril 2010]

EPA METHOD 3545: Accelerated Solvent Extraction – Organics.

EPA METHOD 3550B: Ultrasonic Extraction - Organics.

EPA METHOD 3630C: Silica Gel Cleanup (florisil).

INSTITUTO REGIONAL DE ESTUDIOS EN SUSTANCIAS TOXICAS (IRET) (2004).

Los Plaguicidas de Uso Agropecuario en Costa Rica: Impacto en la Salud y el Ambiente. Informe de consultoría para Área de Servicio Agropecuario y Medio Ambiente de la Contraloría General de la República. Universidad Nacional. Heredia, Costa Rica.

JEREZ S. 1999, "Determinación de pesticidas Organoclorados en suelo agrícola y productos agropecuarios de la Comuna de Chonchi, Provincia de Chiloé". Universidad Austral de Chile.

JURY, W.A. "et al". 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil. I. Model description. J. Environ. Qual. Rev. 12, pp. 558- 564.

MAHAMUD M. "et al". 1996. Biosólidos generados en la depuración de aguas (I): Planteamiento del problema. Ingeniería del Agua. Vol. 3 Num. 2. pp. 47-62.

MAHAMUD M. "et al". 1996. Biosólidos generados en la depuración de aguas (II): Métodos de tratamiento. Ingeniería del Agua. Vol. 3 Num. 3. pp. 45-54

MORELL I. y CANDELA L, 1998. Plaguicidas: Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. 1ª Ed.: pp. 10-18, 275-283. Universidad Jaime I. Servicio de Comunicación y Publicaciones.

NAVARRO, S. "et al". 2007. Review. An Overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. Spanish Journal of Agricultural Research. Rev. 5(3) pp. 357-375.

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS) 1979. Química y especificaciones de los plaguicidas, Ginebra.

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS), 1993. División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington.

RAMA KRISHNA K. y PHILIP, L. 2008. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. Journal of Hazardous Materials 160, pp.559–567.

RAMÍREZ J. A. y LACASAÑA M, 2001. Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. Arch. Prev. Riesgos Labor. Rev 4 pp. 67-75.

ROZAS M. 1998. PRINCIPIO PRECAUTORIO Y POTENCIALES COPS: EL CASO CHILENO. Presentación al Taller Subregional de Sensibilización sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) del Programa de Naciones Unidas Para el Medio Ambiente, Unidad de Productos Químicos y Foro Intergubernamental de Seguridad Química (IFCS), Argentina.

RIIS V. y W. BABEL. 1999. Removal of sulfur interfering in the analysis organochlorines by GC-ECD. *The Analyst* 124, pp.1771-1773.

SADZAWKA M. "et al". 2006. Métodos de Análisis Recomendados para Suelos de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas INIA-N°34, Santiago, Chile.

SERVICIO AGRICOLA GANADERO (SAG). 2010. "Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas" su aplicación para el SAG.

SÁNCHEZ MARTÍN, M. J. y SÁNCHEZ CAMAZANO, M. 1984. Los Plaguicidas. Adsorción y Evolución en el Suelo. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología.

TAO S. "et al". 2004. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents, *The science of the Environmental* 320, pp. 1-9.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). 2002. Evaluación regional sobre sustancias tóxicas persistentes. Sudamérica oriental y occidental. Informe regional. p.92.

VAN DEUREN, J. "et al". 1997. Remediation technologies screening matrix and reference Guide. 3ª Ed. Technology Innovation Office, EPA.

VOLKE T. y VELASCO J. 2002. Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados, Instituto Nacional de Ecología, México.

ANEXOS

ANEXO I. Esquema de clasificación textural del suelo

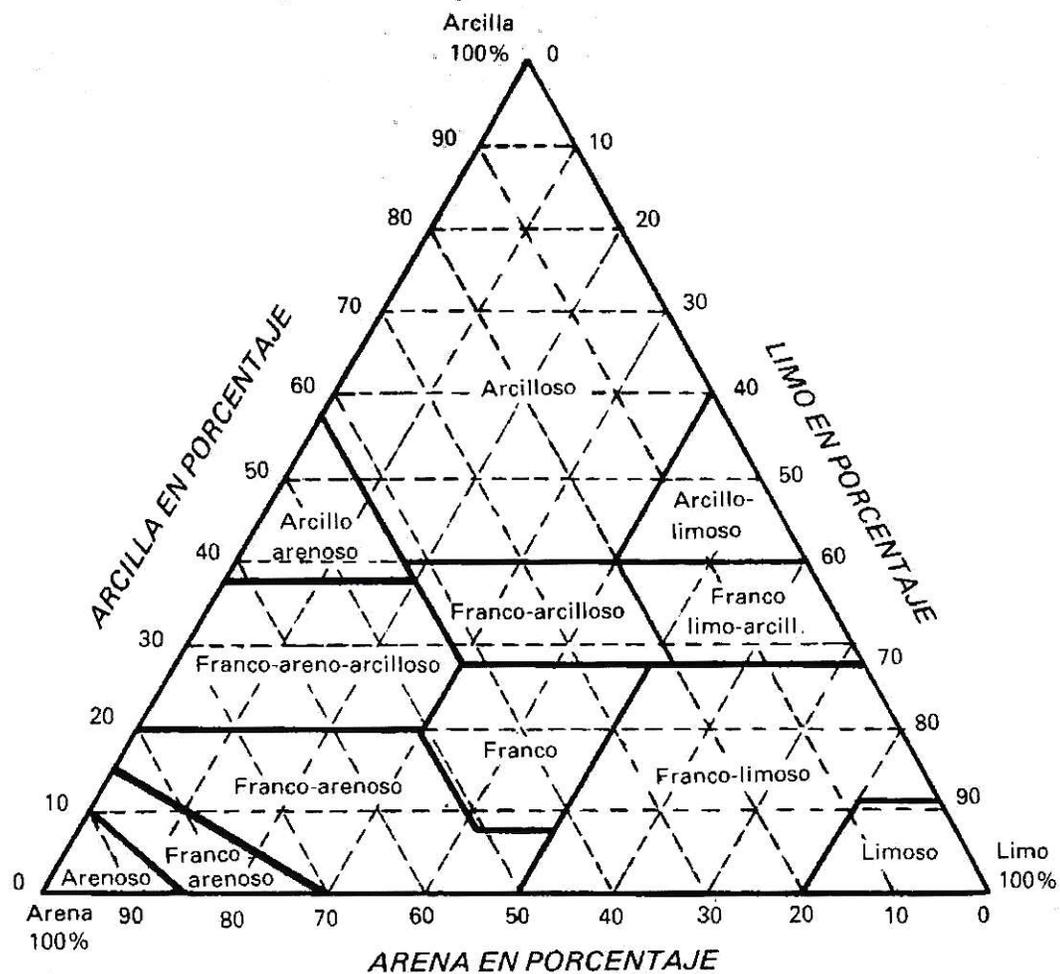


GRAFICO PARA LA DENOMINACION DE LOS SUELOS SEGUN LA TEXTURA

ANEXO II. Cálculos desarrollados

Preparación de dosis de biosólido:

Considerando:

$$1 \text{ ha} = 10000 \text{ m}^2$$

$$\text{Profundidad de muestreo} = 0,2 \text{ m}$$

$$\text{Volumen} = 2000 \text{ m}^3$$

Se determinó de forma experimental la densidad de los suelos utilizados, obteniendo para Chada una densidad de 1111,1 y para Linderos 1111,7, utilizando estos datos se se calcula la masa correspondiente al volumen según:

$$\text{Volumen [m}^3\text{]} \times \text{densidad [kg/m}^3\text{]} = \text{masa [kg]}$$

Obteniendo:

$$\text{Chada: } 2222200 \text{ [kg]}$$

$$\text{Linderos: } 2223400 \text{ [kg]}$$

Entonces por ejemplo para preparar 1 kg de suelo Chada con una dosis de 100 Mg/ha correspondería:

$$[100 \text{ Mg lodo} / 1 \text{ ha}] = [100 \text{ Mg lodo} / 2222200]$$

$$[100 \text{ Mg lodo} / 2222200 \text{ kg Suelo}] \times 0,2 \text{ kg Suelo} = 9 \text{ g lodo}$$

Estas cantidades corresponden en el caso de utilizar suelo y biosólido seco, debido a que el suelo y biosólido están húmedos, se multiplican las masas por un factor obtenido a partir del contenido de humedad del suelo y el biosólido (muestra húmeda /muestra seca) y así se obtiene la cantidad de real de lodo a utilizar, en este caso fue 9,95 g

ANEXO III. Tablas de datos experimentales

Tabla 1. Determinación de la concentración de HCB en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada (A) tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 14 (A))

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	22,82	3,46
50	21,42	2,34
100	20,22	4,54
200	19,12	1,47

N=3, muestra de raíces de plantas de trigo.

Tabla 2. Determinación de la concentración de HCB en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 14 (B))

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	10,79	1,73
50	10,18	0,69
100	9,37	0,69
200	9,01	0,71

N=3, muestra de raíces de plantas de trigo.

Tabla 3. Determinación de la concentración de Aldrín en la raíz de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 15)

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	64,80	7,19
50	35,35	3,40
100	14,09	0,92
200	9,86	0,76

N=3, muestra de raíces de plantas de trigo.

Tabla 4. Determinación de la concentración de HCB en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Chada (A) tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 16 (A))

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	2,35	0,65
50	2,20	0,74
100	1,97	0,77
200	1,63	0,17

N=3, muestra de parte aérea de plantas de trigo.

Tabla 5. Determinación de la concentración de HCB en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Linderos (B) tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 16 (B)).

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	0,89	0,32
50	0,69	0,08
100	0,60	0,09
200	0,57	0,12

N=3, muestra de parte aérea de plantas de trigo.

Tabla 6. Determinación de la concentración de Aldrín en la parte aérea de las plantas de trigo cultivadas en el suelo Linderos tratados con diferentes dosis de biosólido. (Figura 17)

Dosis Mg/ha	Concentración mg/kg	SD
0	4,10	0,62
50	1,99	0,40
100	1,15	0,10
200	0,87	0,15

N=3, muestra de parte aérea de plantas de trigo.