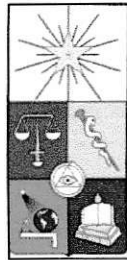


UCH-FC
Q. Ambiental
M672
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DETERMINACION DE CURVAS DE ADSORCION DE PLAGUICIDAS EN
SUELOS, UTILIZANDO TECNICAS ISOTOPICAS”**

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

Química Ambiental

Bernarda Elizabeth Miranda García

Director de Seminario de Título:

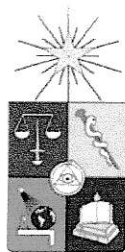
Dra. Adriana Nario Mouat

Profesor Patrocinante:

M. Cs. Sylvia Violeta Copaja

2013

Santiago – 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 la candidata:

Bernarda Elizabeth Miranda García

“DETERMINACION DE CURVAS DE ADSORCION DE PLAGUICIDAS EN SUELOS, UTILIZANDO TECNICAS ISOTOPICAS”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dra. Adriana Nario Mouat
Director Seminario de Título

M. Cs. Silvia Copaja
Profesor Patrocinante

Dr. Antonio Galdamez
Corrector

M Cs. Héctor Bravo
Corrector

Se muestran tres firmas manuscritas sobre líneas horizontales. A la derecha de las firmas se encuentra un sello circular que dice "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL" y "U. DE CHILE".

Santiago de Chile, 2013



Bernarda nace un 02 de Octubre de 1986, en Santiago. Desde los primeros años de vida, gracias al apoyo de sus padres, está siempre en los primeros lugares en cuanto a rendimiento en su colegio, y esta situación se mantiene hasta que egresó de la enseñanza media desde un liceo técnico profesional.

El 2005 realiza su práctica profesional, pero rápidamente se da cuenta de que su verdadera vocación es la ciencia, por ello, el año 2006 y luego de bastante preparación, logra ingresar a la carrera de Química Ambiental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

El tiempo transcurrido en la Universidad le permite relacionarse con personas de distintos pensamientos e ideales, forma lazos de amistad y tiene buena relación con profesores. También recibe una excelente formación académica que le permite enfrentar de buena forma la vida fuera de la Universidad.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mis padres, Marcela y Javier, el potenciar mis habilidades académicas a través de la entrega de su apoyo incondicional en estos años, y en especial a mi madre por alentarme a seguir en aquellos momentos donde dudé de mis elecciones.

De igual forma, agradezco de todo corazón a mi abuela Bernarda, por estar siempre para mí desde el primer día de vida y hasta hoy. También a mis hermanas, a Camila por ayudarme cuando se lo pedía y a mi Javita por darme tantos buenos momentos y muchas veces hacerme pasar el estrés del estudio.

Gracias también a mi pololo, Francisco, por preocuparse siempre de mí, ser mi apoyo en las buenas y en las malas, y contagiarme con su optimismo.

Un especial agradecimiento también a la Profesora Sylvia, quien siempre tiene la mejor voluntad para resolver dudas a sus alumnos y por jugársela por la carrera. De igual forma a mis compañeros de generación, especialmente a mi amigo Carlos, por tantos informes compartidos, largas conversaciones y buenos momentos.

Gracias a la Sección Agricultura de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, por recibirme y enseñarme varias cosas, de Química y de la vida. Gracias a la Sra. Any por sus consejos y excelente disposición, a la Sra. Adriana, una de las jefas más alegres que he tenido, y a la Sra. Ximena, una excelente y muy alegre persona.

INDICE DE CONTENIDOS

	Página
I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes generales	1
1.1.1 Aspectos generales de los plaguicidas	1
1.1.2 Clasificación de los plaguicidas	3
1.1.3 Plaguicidas en Chile	6
1.2 Evolución de los plaguicidas en el suelo	7
1.2.1 Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente	7
1.2.2 Adsorción de los plaguicidas en el suelo	9
1.2.3 Desorción de los plaguicidas en el suelo	10
1.2.4 Factores que influyen en la adsorción de los plaguicidas en el suelo	10
1.3 Caracterización de la adsorción de plaguicidas en el suelo	14
1.3.1 Isotermas de adsorción	14
1.3.2 Isoterma de Langmuir	16
1.3.3 Isoterma de Freundlich	17
1.3.4 Coeficiente de distribución (Kd)	17
1.3.5 Coeficiente de distribución normalizado con respecto al	18



contenido de carbono orgánico (Koc)	
1.3.6 Metodologías para la determinación experimental de la adsorción de plaguicidas en suelos	19
1.3.7 Tiempo de equilibrio	20
1.4 Técnicas Isotópicas	20
1.4.1 Isótopos y radiactividad	20
1.4.2 ^{14}C	21
1.4.3 Unidades de medición de la radiactividad	22
1.4.4 Contador de Centelleo Líquido (CCL)	22
1.4.5 Técnicas Nucleares en Agricultura	23
1.5 Descripción y clasificación de los plaguicidas en estudio	24
1.5.1 Atrazina	24
1.5.2 Glifosato	26
1.5.3 Clorpirifos	28
1.6 Hipótesis	30
1.7 Objetivos	31
1.7.1 Objetivo general	31
1.7.2 Objetivos específicos	31

II MATERIALES Y MÉTODOS	32
2.1 Muestras de suelo	32
2.1.1 Suelo Serie Quillota	34
2.1.2 Suelo Serie Rancagua	35
2.1.3 Suelo Serie O'Higgins	36
2.1.4 Suelo Asociación La Lajuela	37
2.1.5 Suelo Serie Zapallar	38
2.2 Plaguicidas utilizados en el estudio	39
2.2.1 ¹⁴ C- Atrazina	39
2.2.2 ¹⁴ C- Glifosato	40
2.2.3 ¹⁴ C- Clorpirifos	40
2.3 Caracterización físicoquímica de los suelos	41
2.4 Determinación de las curvas de adsorción en suelos de los plaguicidas ¹⁴ C-Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos	41
2.4.1 Preparación de soluciones de plaguicidas	41
2.4.2 Determinación de la adsorción de los plaguicidas en suelos mediante el método de equilibrio en Batch	42
2.5 Determinación del límite de detección y cuantificación del equipo	49

CCL (Beckman LS 5000 TD) para los plaguicidas en estudio

III RESULTADOS	50
3.1 Parámetros físicos y químicos de los suelos en estudio	50
3.2 Isotermas de adsorción de ¹⁴ C-Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos	55
3.3 Coeficientes de distribución (Kd y Koc) para ¹⁴ C-Atrazina, ¹⁴ C- Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos en los suelos en estudio	58
3.4 Porcentaje de adsorción y desorción de los ¹⁴ C-plaguicidas para los suelos en estudio	60
3.5 Recuperación del método	63
IV DISCUSIÓN	64
V CONCLUSIONES	72
VI REFERENCIAS	74
VII ANEXOS	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Unidades de medición de la radiactividad y unidades derivadas	22
Tabla 2: Curvas de adsorción para ¹⁴ C- Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos	43
Tabla 3: Características físicoquímicas del suelo Serie Rancagua	50
Tabla 4: Características físicoquímicas del suelo Serie O'Higgins	51
Tabla 5: Características físicoquímicas del suelo Serie Zapallar	52
Tabla 6: Características físicoquímicas del suelo Serie Asociación La Lajuela	53
Tabla 7: Características físicoquímicas del suelo Serie Quillota	54
Tabla 8: Coeficientes de Freundlich para las curvas de adsorción de ¹⁴ C- Atrazina, ¹⁴ C- Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos en los suelos en estudio	57
Tabla 9: Coeficiente de adsorción (Kd) para ¹⁴ C- Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos en los suelos en estudio	58
Tabla 10: Coeficiente de adsorción normalizado (Koc) para ¹⁴ C-Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos en los suelos en estudio	59
Tabla 11: Porcentaje de adsorción de ¹⁴ C- plaguicida en los suelos en estudio	60
Tabla 12: Porcentaje de desorción de ¹⁴ C- plaguicida en los suelos en estudio	62
Tabla 13: Porcentajes (%) de recuperación para ¹⁴ C- Atrazina, ¹⁴ C-Glifosato y ¹⁴ C-Clorpirifos determinado mediante la combustión de los suelos	63
Tabla 14: Curva de calibración de determinación de contenido de C orgánico	81
Tabla 15: Determinación de contenido de materia orgánica en los suelos	82
Tabla 16: Curva de calibración de determinación de pH en los suelos	82
Tabla 17: Determinación de pH en los suelos	82
Tabla 18: Determinación de conductividad (mS cm ⁻³) de los suelos	83
Tabla 19: Determinación de contenido de Nitrógeno de los suelos	83
Tabla 20: Ejemplo de cálculo de porcentaje de adsorción del ¹⁴ C-plaguicida	84

Tabla 21: Clasificación de la adsorción de los plaguicidas de acuerdo al Koc	85
Tabla 22: Adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en el suelo Serie Rancagua	85
Tabla 23: Adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en el suelo Serie O´Higgins	86
Tabla 24: Adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en el suelo Serie Zapallar	86
Tabla 25: Adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en el suelo Asociación La Lajuela	87
Tabla 26: Adsorción de ¹⁴ C-Atrazina en el suelo Serie Quillota	87
Tabla 27: Adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en el suelo Serie Rancagua	88
Tabla 28: Adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en el suelo Serie O´Higgins	88
Tabla 29: Adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en el suelo Serie Zapallar	89
Tabla 30: Adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en el suelo Asociación La Lajuela	89
Tabla 31: Adsorción de ¹⁴ C-Glifosato en el suelo Serie Quillota	90
Tabla 32: Adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en el suelo Serie Rancagua	90
Tabla 33: Adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en el suelo Serie O´Higgins	91
Tabla 34: Adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en el suelo Serie Zapallar	91
Tabla 35: Adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en el suelo Asociación La Lajuela	92
Tabla 36: Adsorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en el suelo Serie Quillota	92
Tabla 37: Datos de la determinación de la desorción de ¹⁴ C-Atrazina en los suelos	93
Tabla 38: Datos de la determinación de la desorción de ¹⁴ C-Glifosato en los suelos	94
Tabla 39: Datos de la determinación de la desorción de ¹⁴ C-Clorpirifos en los suelos	95
Tabla 40: Determinación del porcentaje de recuperación para ¹⁴ C-Atrazina en los suelos	98
Tabla 41: Determinación del porcentaje de recuperación para ¹⁴ C-Glifosato en los suelos	99

Tabla 42: Determinación del porcentaje de recuperación para ^{14}C -Clorpirifos en los suelos	100
Tabla 43: Curva de calibración del equipo CCL para ^{14}C -Atrazina	101
Tabla 44: Curva de calibración del equipo CCL para ^{14}C -Glifosato	102
Tabla 45: Curva de calibración del equipo CCL para ^{14}C -Clorpirifos	102
Tabla 46: Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) determinados para los ^{14}C -plaguicidas, en el equipo CCL	104

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Volumen de plaguicidas vendidos por región en Chile, el año 2008 (expresados en Kg L ⁻¹).	6
Figura 2: Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente	7
Figura 3: Clasificación de las isotermas de adsorción	15
Figura 4: Molécula del herbicida Atrazina	25
Figura 5: Molécula del herbicida Glifosato	28
Figura 6: Molécula del insecticida Clorpirifos	29
Figura 7: Mapa de las regiones Quinta: Quillota (Serie Quillota), Sexta: El Olivar (Serie Rancagua y O'Higgins), Santa Cruz (Asociación La Lajuela) y Séptima: Curicó (Serie Zapallar).	33
Figura 8: Suelo Serie Quillota bajo plantación de limones	34
Figura 9: Suelo Serie Rancagua bajo plantación de manzanos	35
Figura 10: Suelo Serie O'Higgins bajo plantación de vides	36
Figura 11: Suelo Asociación La Lajuela bajo plantación de vides	37
Figura 12: Suelo Serie Zapallar bajo plantación de ciruelos	38
Figura 13: Atrazina marcada con el radioisótopo carbono 14, en el anillo triazínico	39
Figura 14: Glifosato marcado con el radioisótopo carbono 14, en el grupo fosfometil	40
Figura 15: Clorpirifos marcado con el radioisótopo carbono 14, en el grupo etilo	40
Figura 16: Agitador de pulso horizontal	44
Figura 17: Centrifuga termorregulada. Traspaso de alícuota de sobrenadante a un vial de vidrio luego de centrifugar la muestra.	45
Figura 18: Equipo Contador de Centelleo Líquido (Beckman LS 5000 TD)	46
Figura 19: Remoción manual de sobrenadante	47

Figura 20: Equipo Oxidizador Biológico (OX-500, Harvey)	48
Figura 21: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Atrazina en los suelos en estudio	55
Figura 22: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Glifosato en los suelos en estudio	56
Figura 23: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Clorpirifos en los suelos en estudio	56
Figura 24: Curva de calibración del equipo CCL para la determinación de LD y LC de ^{14}C -Atrazina	103
Figura 25: Curva de calibración del equipo CCL para la determinación de LD y LC de ^{14}C -Glifosato	103
Figura 26: Curva de calibración del equipo CCL para la determinación de LD y LC de ^{14}C -Clorpirifos	104

RESUMEN

Los herbicidas Atrazina y Glifosato junto al insecticida Clorpirifos, son plaguicidas de distintas características fisicoquímicas y que actualmente son ampliamente utilizados en diversas zonas agrícolas a nivel mundial, incluido Chile. Es común que la mayor parte de los plaguicidas aplicados en zonas agrícolas lleguen al suelo, una vez ahí, la dinámica que sigan en el medio dependerá de varios procesos, siendo el más relevante el de adsorción / desorción.

En este trabajo se determinó las isotermas de adsorción de los plaguicidas ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos, en cinco suelos agrícolas provenientes de las regiones V, VI y VII, mediante el método de equilibrio en Batch utilizando técnicas isotópicas. A partir de las isotermas de adsorción, se determinó los coeficientes de distribución K_d y K_{oc} . Se realizó para cada suelo una curva de adsorción utilizando cinco concentraciones distintas de cada ^{14}C -plaguicida en CaCl_2 0,01 M, con una relación suelo: solución de 1:2. El tiempo de equilibrio fue de 24 horas, en agitación continua, manteniendo durante todo el ensayo una temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Se determinó la cantidad de plaguicida marcado no adsorbido por el suelo mediante la cuantificación de la actividad (dpm) de la muestra en el equipo Contador de Centelleo Líquido (CCL). La cantidad de plaguicida adsorbido se determinó por la diferencia entre la cantidad de plaguicida agregada al suelo y la cantidad no adsorbida. Una de las concentraciones de la curva, se seleccionó para determinar la desorción del ^{14}C -plaguicida luego de 24 horas, para esto, se siguió el mismo procedimiento para determinar la adsorción, con la diferencia que luego de transcurrido el tiempo de equilibrio, se reemplazó el sobrenadante con 10 mL de CaCl_2 0,01M, después se agitó

24 horas a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Finalizado este tiempo, se determinó la actividad presente en el sobrenadante, con el fin de poder determinar los porcentajes de desorción de los suelos para los tres plaguicidas.

Con el objetivo de determinar la recuperación del método, se comburió el suelo con el plaguicida adsorbido en el equipo Oxidador Biológico (OX-500, Harvey), donde todo el plaguicida marcado con carbono 14, se transforma en $^{14}\text{CO}_2$. En general las recuperaciones obtenidas se consideran buenas.

En cuanto a las isotermas de adsorción obtenidas, Atrazina y Clorpirifos presentaron isotermas lineales, y para Glifosato se obtuvo isotermas lineales y no lineales. Los valores de K_d y K_{oc} mostraron que Atrazina (K_{oc} entre 100 a 167 L Kg^{-1}) presenta una adsorción baja a moderada en suelos, Glifosato presenta una adsorción moderada a fuerte (K_{oc} entre 1005 a 10.625 L Kg^{-1}), al igual que Clorpirifos (K_{oc} entre 538 a 1118 L Kg^{-1}), en el caso de Glifosato, la mayor adsorción se presentó en el suelo Serie Zapallar ($K_{oc} 10.625 \text{ L Kg}^{-1}$), cuyo contenido de materia orgánica, es el mayor de los suelos en estudio (6,3%).

En cuanto a los porcentajes de desorción, se encontró que Atrazina (desorción entre 22,1 a 39,1%) podría lixiviar de forma importante desde los suelos, en cambio Glifosato, cuyos porcentajes van desde 0,3 a 4,4%, se considera prácticamente inmóvil, al igual que Clorpirifos, aunque éste último es desorbido en mayor proporción que Glifosato, entre un 2,0 a 12%. Los resultados permiten relacionar el contenido de materia orgánica con la adsorción en suelos para Atrazina y Glifosato, pero no se puede relacionar la adsorción de Clorpirifos a un único constituyente.

ABSTRACT

Herbicides Atrazine and Glyphosate by the insecticide Chlorpyrifos, are pesticides with different physicochemical characteristics and currently are widely used in various agricultural areas worldwide, including Chile. It is common for most of the pesticides applied in agricultural areas reach the ground, once there, the dynamics continue in the medium depends on several factors, the most significant being the adsorption / desorption.

This study determined the adsorption isotherms of pesticides ^{14}C -Atrazine, ^{14}C -Glyphosate and ^{14}C -Chlorpyrifos in five agricultural soils from regions V, VI and VII, using the batch equilibrium method by isotopic techniques. From the adsorption isotherms, was determined the distribution coefficients K_d and K_{oc} . The adsorption curves for each soil was performed using five different concentrations of each ^{14}C -pesticide in 0,01 M CaCl_2 (solution ratio 1:2). The equilibration time was of 24 hours, with stirring continuing throughout the test to maintain a temperature of $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

The amount of pesticide unadsorbed on the soil was determined by quantifying the activity (dpm) in the sample in the liquid scintillation counter equipment (CCL). The amount of pesticide adsorbed was determined by the difference between the amount of pesticide added to the soil and the quantity adsorbed. One of the curve concentrations was selected to determine the ^{14}C -pesticide desorption after 24 hours, for this, the same procedure was followed to determine the adsorption, the difference being that the time elapsed after equilibrium was replaced the supernatant with 10 mL of 0,01 M CaCl_2 , then stirred 24 hours at $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. After this time, the activity was determined in the supernatant, in order to determine the soil desorption rates for the three pesticides.

In order to determine recovery method, the soil with the adsorbed pesticide was burned in the Biological Oxidizador equipment (OX-500, Harvey), where all the carbon 14, becomes $^{14}\text{CO}_2$. Overall recoveries obtained are generally considered good.

In terms of adsorption isotherms obtained, Atrazine and Chlorpyrifos presented linear isotherms, and Glyphosate presented linear and non-linear isotherms. The values of Kd and Koc showed that Atrazine (Koc between 100 to 167 L Kg⁻¹) has a low to moderate adsorption on soils, Glyphosate has a moderate to strong adsorption (Koc between 1005 to 10.625 L Kg⁻¹), as Chlorpyrifos (Koc between 538 to 1118 L Kg⁻¹), in the case of Glyphosate, the greatest adsorption occurred in Serie Zapallar soil (Koc 10.625 L Kg⁻¹), whose organic content is the largest of the soils under study (6,3%).

As desorption percentages found that Atrazine (desorption between 22,1 to 39,1%) could leach significantly from soils, Glyphosate however, with percentages ranging from 0,3 to 4,4 %, it is considered practically stationary, as Chlorpyrifos, although the latter is desorbed in a higher proportion than Glyphosate, between 2,0 to 12%. The results allow to relate the content of organic matter in soil adsorption for Atrazine and Glyphosate, but not is possible relate the Chlorpyrifos adsorption to a single constituent of the soil.

I.INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Aspectos generales de los Plaguicidas

Los plaguicidas son compuestos químicos utilizados ampliamente en el mundo para el control de plagas. Estos compuestos son uno de los factores que durante el último siglo, ha contribuido al aumento de la productividad agrícola, lo cual ha sido necesario debido al progresivo aumento de la población humana.

El primer plaguicida sintético, utilizado en el mundo a gran escala durante la segunda guerra mundial, llamado DDT (dicloro difenil tricloroetano), un organoclorado, cambió para siempre el control de plagas y marcó el inicio del mercado de los plaguicidas (Bergel, 2004).

En el sector agrícola se utilizan ampliamente los plaguicidas, ya que éstos traen consigo una serie de beneficios, como los que se describen a continuación:

-Excelente control de plagas: Los plaguicidas combaten una gran cantidad de plagas, son rápidos y efectivos.

-Altos rendimientos en la producción de cultivos: El control de las plagas agrícolas, ha evitado las pérdidas de cultivos que antes del uso de los plaguicidas, era común en el sector agrícola.

-Mejor calidad de los productos: Los cultivos tratados con plaguicidas, ofrecen productos de calidad uniforme (que cumplen con los exigentes requisitos de los mercados actuales).

-Ganancias económicas: Se busca una mayor productividad, junto a las características de calidad exigidas por los mercados de productos agrícolas, propiciando la competitividad económica entre agricultores, logrando mayores ventas de sus productos (Aktar y col., 2009).

A pesar de los beneficios productivos que implica el uso de plaguicidas en el sector agrícola, antecedentes bibliográficos indican que si éstos no son aplicados en condiciones de manejo adecuado, son causa de manera directa o indirecta, de problemas ambientales, afectando tanto al medio biótico como abiótico, incluido el ser humano.

Así, se han observado una serie de desventajas, derivadas en gran parte, del mal manejo y excesiva utilización de estos productos, lo que ha causado que la población cuestione el uso de los plaguicidas.

Entre las desventajas que presenta el uso de plaguicidas, se encuentran:

-Impacto sobre la salud humana: Gran parte de la población humana se encuentra expuesta a los plaguicidas y sus residuos, ya sea de manera directa (por ejemplo, los trabajadores agrícolas) o indirecta (por ejemplo, al consumir frutas y verduras a las cuales se les aplicó plaguicidas). Se ha estimado, que al año se producen en el mundo cerca de 1 millón de muertes y enfermedades crónicas, debido al uso de estos productos (Aktar y col., 2009).

-Impacto sobre el medio ambiente: Estudios corroboran que se han encontrado plaguicidas y sus residuos, en aguas subterráneas y superficiales, suelos, aire, y alimentos de consumo humano y animal. Así mismo, la inadecuada utilización de estos productos puede generar alteraciones del equilibrio ecológico, donde las plagas se vuelven resistentes obligando a desarrollar plaguicidas más potentes o aumentar las dosis aplicadas, además se van extinguiendo otras especies que no son consideradas plagas.

A pesar de esto, prohibir el uso total de plaguicidas, actualmente no es una alternativa en gran parte del mundo, debido a las altas exigencias de alimentos. Los agricultores requieren el uso de productos químicos que aseguren una producción acorde a las demandas del mercado. Sin embargo, los problemas asociados al uso de plaguicidas, pueden ser controlados, si éstos son utilizados siguiendo las indicaciones del fabricante y manejando el conocimiento de la dinámica de éstos productos con el medio.

1.1.2 Clasificación de los plaguicidas

Existe una amplia variedad de plaguicidas, de distintos tipos, que pueden ser clasificados siguiendo distintos criterios (Ibarra, 2003):

1. Según plaga que controlan: Insecticidas (insectos), Herbicidas (malezas), Rodenticidas (roedores), Bactericidas (bacterias), Acaricidas (ácaros), Fungicidas (hongos), Nematicidas (nematodos), Molusquicidas (moluscos).

2. Según modo de acción:

-De contacto: Se aplican directamente en los lugares donde se encuentre la plaga, para así poder entrar en contacto directo con ésta.

-Sistémicos: Son absorbidos por la planta a tratar, y se mueven a través de ésta.

-Digestivos: La plaga se controla cuando ésta consume el follaje tratado.

-Fumigantes: Son gases o vapores tóxicos, que entran en el sistema respiratorio del organismo a atacar.

-Repelentes: Alejan a las plagas de los cultivos, tienen un efecto preventivo.

-De acción residual: Inhiben el desarrollo de plántulas y semillas.

3. Según formulación comercial:

-Secos: Existen distintas formulaciones dentro de esta categoría, tal como, polvo seco y mojable, polvo soluble, cebos tóxicos y fumigantes sólidos. No se recomienda la aplicación a gran escala debido a que pueden ser arrastrados por el viento hacia lugares donde no se requiere su utilización.

-Líquidos: Se encuentran concentrados emulsionables, líquidos miscibles, microencapsulados, suspensiones concentradas, fumigantes líquidos y aerosoles. Pueden utilizarse tal cual como se adquieren o deben diluirse en agua o mezclas con aceite.

4. Según su composición química: Básicamente, se dividen entre compuestos inorgánicos y orgánicos.

-Compuestos inorgánicos: Moléculas sin carbono en su estructura, algunos plaguicidas pertenecientes a este grupo son: derivados del cobre y del mercurio, y sales de zinc, manganeso, arsénico.

-Compuestos orgánicos: Compuestos con carbono en su estructura. Existen distintos tipos de plaguicidas orgánicos, según la familia química a la cual pertenecen: organoclorados, organofluorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, entre otros.

5. Según clasificación toxicológica: Se clasifican de acuerdo al riesgo que representan para la salud humana, en 4 categorías. En Chile, esta categorización, se encuentra en la Resolución N° 2196 del SAG: Ia (Sumamente peligroso), Ib (Muy peligroso), II (Moderadamente peligroso), III (Poco peligroso), IV (Producto que normalmente no ofrece peligro).

5. Según época de aplicación. Se clasifican según el período en el cual sean aplicados, en el caso de los herbicidas, se clasifican en:

-Presiembra: Se aplican previos a la siembra del cultivo comercial.

-Preemergencia: Se aplican después de la siembra.

-Postemergencia: Se aplica una vez que las malezas han emergido en el suelo.

1.1.3 Plaguicidas en Chile

En Chile el control sobre el uso, fabricación, importación y exportación de los plaguicidas depende del Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), el cual es un organismo dependiente del Ministerio de Agricultura.

La actividad agrícola en el país, se ha visto incrementada en los últimos años, debido en gran parte, a las exportaciones de productos agrícolas hacia exigentes mercados internacionales, lo que ha provocado un aumento en el uso de plaguicidas. Las importaciones de plaguicidas en el país han aumentado considerablemente. Entre los años 1998 y 2005 las importaciones tuvieron un alza de más del 50 %. En los años 2006 y 2008, las mayores ventas de estos productos se concentraron en las regiones Sexta y Metropolitana. En el año 2006 las ventas de estos productos se concentraron en las regiones RM, VI y VII, mientras que en el año 2008, las regiones donde se registraron las mayores ventas fueron la VI y XIII (Muñoz, 2011) (Figura 1). En estas regiones, la actividad agrícola es particularmente importante, contribuyendo en gran medida a la economía local.

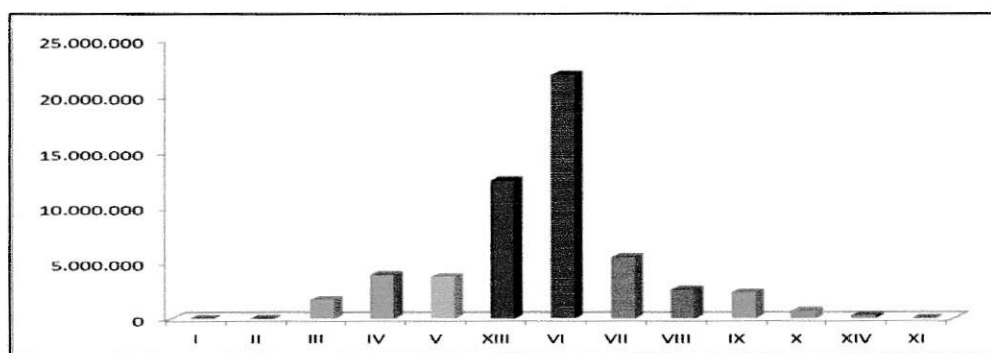


Figura 1: Volumen de Plaguicidas vendidos por Región en Chile, el año 2008 (expresados en Kg L⁻¹) (SAG, 2008).

1.2 Evolución de los plaguicidas en el suelo

1.2.1 Dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente

Debido al diverso uso de los plaguicidas, estos compuestos se encuentran incorporados en el medio ambiente. En el caso de la actividad agrícola, los plaguicidas se aplican ya sea directa o indirectamente en el suelo o sobre el follaje de los cultivos. Independiente de la forma de aplicación, entre un 30 y un 100% del plaguicida aplicado llega al suelo, donde ocurren diversos procesos que determinan la dinámica de éstos (Sánchez M. y Sánchez C., 1984). Los principales procesos que ocurren con los plaguicidas en el suelo, se detallan a continuación (Figura 2):

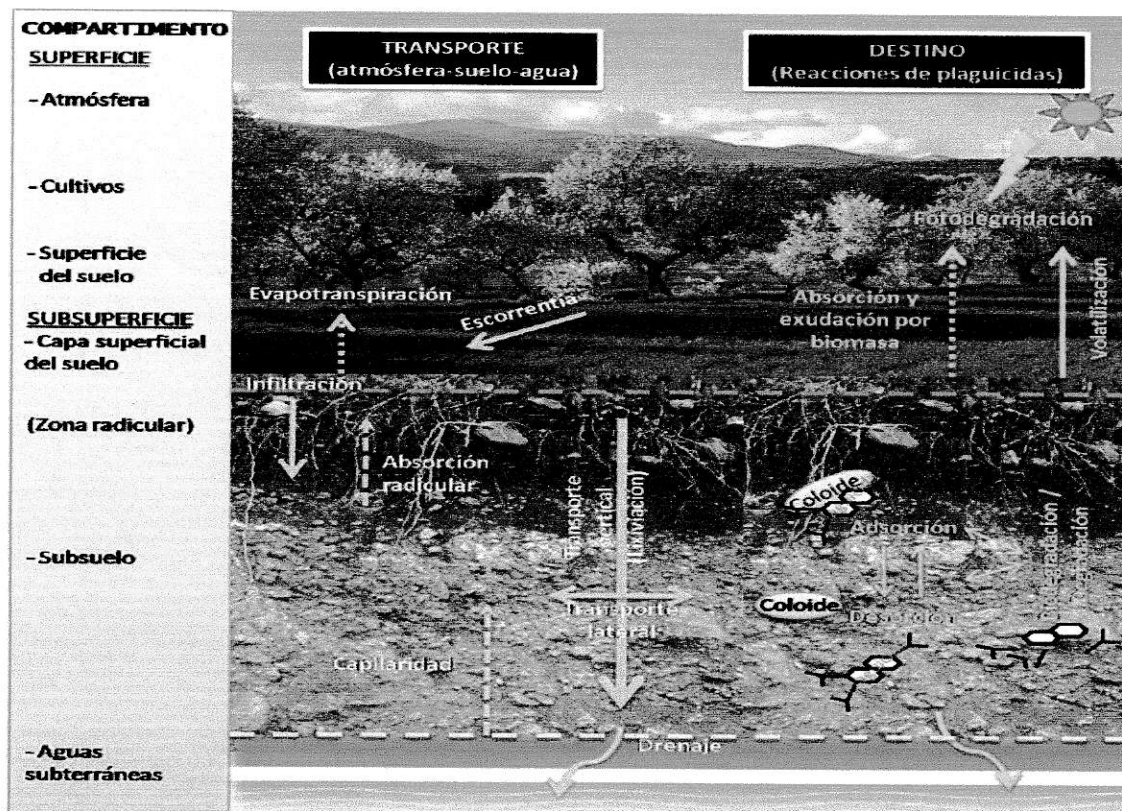


Figura 2: Dinámica de los Plaguicidas en el medio ambiente (Bruna, 2010).

- Volatilización: Ciertos plaguicidas, debido a sus características fisicoquímicas, como la presión de vapor, pueden volatilizarse, perdiéndose desde la fase suelo en forma de vapor.
- Lixiviación: El movimiento del agua a través del perfil de suelo, causa la movilización de los plaguicidas, ya sea por dilución o arrastre mecánico. Cabe destacar que aquellos plaguicidas con características polares, tienen mayores probabilidades de lixiviar.
- Difusión: Es el movimiento de masa desde zonas más concentradas hacia zonas menos concentradas.
- Fotodegradación: La radiación solar puede causar la degradación de ciertos plaguicidas.
- Escorrentía: Es el movimiento de plaguicidas debido al efecto del agua superficial, que produce una movilización de tipo horizontal.
- Absorción: En ocasiones, el plaguicida puede ser absorbido por las plantas, donde es degradado por los procesos metabólicos.
- Descomposición química: El plaguicida puede sufrir reacciones químicas en el suelo, tal como, óxido-reducción, hidroxilación, hidratación, rompimiento de anillos, dealquilación.
- Descomposición por los microorganismos: Los microorganismos presentes en el suelo pueden utilizar a los plaguicidas como fuente de energía, ejerciendo un efecto de descomposición y degradación del mismo.

- Adsorción: La adsorción es la interacción a nivel de superficie, entre los constituyentes del suelo y las moléculas de plaguicida, esto causa que las moléculas orgánicas queden retenidas por los coloides del suelo (arcilla y materia orgánica principalmente).

La adsorción es uno de los principales fenómenos que controla la movilidad de los plaguicidas en el suelo, ya que condiciona la acumulación y transporte de éstos al influir en los otros procesos (Oliveira y col., 2000) por ejemplo, si un plaguicida es adsorbido en el suelo, la fotodegradación disminuirá, al igual que la volatilización, y la degradación microbiana, entre otros.

1.2.2 Adsorción de los plaguicidas en el suelo

La adsorción es la transferencia de un soluto desde una fase, líquida o gaseosa, a una fase sólida. Es un proceso reversible en el cual están involucrados distintos mecanismos (Crúz-Guzmán, 2007): Fuerzas de Van der Waals, Enlaces de Hidrógeno, Transferencia de cargas, Enlace iónico, Enlace covalente, Cambio de ligando, Interacción hidrofóbica.

La adsorción es uno de los principales procesos que ocurre con los plaguicidas en el suelo, ya que influye sobre otros procesos tal como biodegradación, movilidad, volatilización. Es un proceso dinámico, en el cual las moléculas de plaguicida se acumulan y liberan en la solución suelo de manera continua, produciéndose el fenómeno de adsorción-desorción (Madrigal-Monarez, 2004).

Generalmente en la adsorción en suelos se distinguen dos etapas, una rápida debido a la adsorción de moléculas cercanas a la superficie sólida y que está limitada

por la difusión molecular de la capa de agua en contacto con el suelo, y una etapa lenta que corresponde a la absorción de las moléculas en las partículas del suelo, la cual puede tomar varios días en llevarse a cabo (Madrigal-Monarez, 2004).

1.2.3 Desorción de los plaguicidas en el suelo

La desorción se define como el paso del soluto, adsorbido en la fase sólida, hacia la fase líquida o gaseosa. Es el proceso inverso de la adsorción. La desorción y la adsorción son procesos dinámicos, que ocurren continuamente, y controlan el comportamiento de los plaguicidas en el suelo (Madrigal-Monarez, 2004).

La desorción, al igual que la adsorción, puede ser total o parcial, considerando que puede ocurrir desorción reversible o irreversible. Conocer las características del suelo, y la cantidad de plaguicida que éste puede ser adsorber y desorber, es importante en la determinación del comportamiento del plaguicida, así un plaguicida que es desorbido fácilmente desde el suelo, puede movilizarse rápidamente a las aguas subterráneas y generar potencial contaminación (Don Wauchope y col., 2002).

1.2.4 Factores que influyen en la adsorción de plaguicidas en el suelo

Existen varios elementos que influyen sobre la adsorción de los plaguicidas, los cuales pueden agruparse en: propiedades del suelo, propiedades del plaguicida y factores ambientales (Crúz-Guzmán, 2007).

a) Propiedades del suelo

- i. Fracción mineral: Está compuesta principalmente por minerales de arcilla y por óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos. Los minerales de arcilla

corresponden a silicatos laminares que debido a su estructura son capaces de adsorber moléculas orgánicas. Las características de los minerales que influyen sobre la adsorción son: Capacidad de cambio, densidad de carga laminar, tipo de catión de cambio, capacidad de expansión, área superficial.

ii. Fracción orgánica: Está compuesta por la materia orgánica, dentro de esta categoría se distinguen básicamente dos tipos de sustancias, húmicas y no húmicas. Las sustancias no húmicas son aquellos compuestos de baja masa molar y que son fácilmente degradados por los microorganismos, en cambio las sustancias húmicas son más estables y tienen una elevada masa molar.

iii. Características de la solución suelo: Entre las características que influyen sobre la adsorción de moléculas orgánicas, encontramos el pH, fuerza iónica, humedad y temperatura del suelo:

-pH: Determina la carga superficial que tendrán los componentes con carga variable del suelo y de los plaguicidas ionizables.

-Fuerza iónica: Un aumento de la fuerza iónica implica una competencia entre las moléculas de plaguicidas y los iones en solución por los sitios de adsorción. Por lo tanto, la adsorción disminuye.

-Humedad: Influye sobre la solubilidad del plaguicida y su adsorción, ya que el agua se encuentra adsorbida por los coloides del suelo, y una baja humedad del suelo implicará que el agua será adsorbida con mayor fuerza, disminuyendo los sitios de adsorción libres para interactuar con la moléculas de plaguicida.

-Temperatura: La adsorción es un proceso exotérmico mientras que la desorción es un proceso endotérmico por lo tanto un aumento de la temperatura del suelo, favorece la desorción y desfavorece la adsorción.

b) Propiedades del plaguicida

- i. Estructura molecular del plaguicida: Es fundamental en el proceso de adsorción, ya que determina el grado de ésta y las interacciones que controlarán el proceso. Entre las características del plaguicida que influyen en el proceso de adsorción se encuentran: tipo de grupos funcionales y sustituyentes presentes en la estructura, efecto estérico, insaturaciones, etc. Además, la estructura de un plaguicida influye sobre su tamaño molecular, lo cual afecta el grado en que será adsorbido, ya que condicionará la interacción con los distintos constituyentes del suelo. (Morell y Candela, 1998).
- ii. Carácter polar: La presencia o ausencia de cargas en la molécula influyen en su adsorción, ya que una carga positiva será fácilmente atraída hacia las moléculas negativas de las arcillas, mientras que moléculas cargadas negativamente, serán atraídas por otros constituyentes del suelo, como los óxidos metálicos (Conceição, 2004).
- iii. Solubilidad: La solubilidad en el agua de un plaguicida, influye sobre su grado de adsorción, si un compuesto altamente soluble en agua, no es adsorbido en un grado importante por el suelo, al estar sometido a contacto con agua, ya sea debido a escorrentías, precipitaciones, etc. éste podrá ser desorbido con facilidad, produciéndose su movilización a través del medio. Cabe destacar que

la relación entre solubilidad en agua y desorción desde el suelo, será distinta para cada plaguicida y variará de un suelo a otro (Conceição, 2004).

c) Factores ambientales

Los factores externos a las características del suelo y del plaguicida que influyen en la adsorción, son:

- i. Temperatura ambiente: Influye sobre la volatilización y degradación de los plaguicidas.
- ii. Precipitación: Tiene diversos efectos sobre la adsorción, ya que disminuye la adsorción inicial y aumenta la movilidad del plaguicida, en caso de ser soluble.
- iii. Cubierta vegetal: Muchos vegetales son capaces de adsorber los plaguicidas, con lo que disminuye la cantidad que quedará adsorbida en el suelo.
- iv. Prácticas de manejo agrícola: Este es uno de los principales factores externos, ya que las malas prácticas agrícolas, tales como uso de dosis excesivas de producto, aplicación inadecuada, uso de plaguicidas inapropiados y falta de alternancia en los productos utilizados, conlleva a que gran cantidad de plaguicidas tengan como destino final el suelo, donde pueden permanecer retenidos incluso por años.

1.3 Caracterización de la adsorción de plaguicidas en el suelo.

1.3.1 Isotermas de adsorción

La forma gráfica de representar la adsorción es mediante las isotermas de adsorción, donde se relaciona la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente, con respecto a la concentración de sustancia en equilibrio (Crúz-Guzmán, 2007).

El ensayo para obtener estas isotermas se lleva a cabo con soluciones de distinta concentración de plaguicida en contacto con el adsorbente (suelo), a temperatura constante, luego se mide la concentración de plaguicida en equilibrio (C_e) y por diferencia con la concentración inicial agregada, se calcula la concentración adsorbida (C_s).

La forma de la isoterma varía ampliamente ya que está relacionada con el tipo de sustancia adsorbida y las características del adsorbente. De acuerdo a Giles y col. (1960), las isotermas de adsorción pueden clasificarse en cuatro tipos: L, S, C y H.

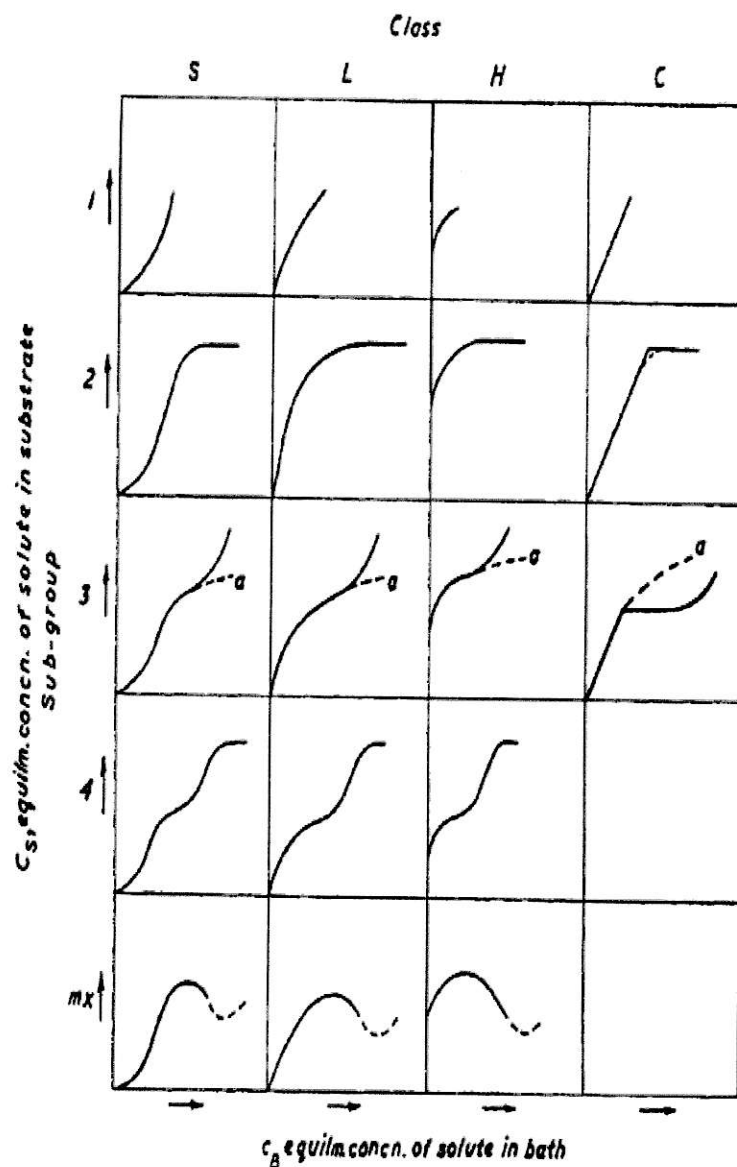


Figura 3: Clasificación de las isotermas de adsorción (Giles y col., 1960).

Esta clasificación se basa en la observación de las curvas de adsorción de distintos solutos y adsorbentes, pero no se fundamentan sobre ecuaciones matemáticas. Muchas veces las curvas suelen ajustarse con modelos de adsorción, siendo los más utilizados, los de Langmuir y Freundlich (Rodríguez y col., 2006).

1.3.2 Isoterma de Langmuir

Este modelo se basa en una serie de consideraciones teóricas, el cual fue empleado inicialmente para describir la adsorción de gases sobre superficies planas, y actualmente se utiliza para describir diversos fenómenos de adsorción sobre superficies sólidas (Crúz-Guzmán, 2007).

Algunas de las consideraciones de este modelo son: El adsorbente tiene una capacidad de adsorción limitada, existen sitios bien definidos en donde son adsorbidas las moléculas de soluto, la distancia entre los sitios de adsorción es suficiente para impedir la interacción entre las moléculas de soluto adsorbidas, tanto la adsorción como la desorción, ocurren a igual velocidad.

La forma de la ecuación de Langmuir es la siguiente (Kogan y Pérez, 2003) (Ecuación 1):

$$C_s = C_m \frac{K_1 * C_e}{1 + K_1 C_e} \quad /1/$$

Donde, C_s es la cantidad de soluto adsorbido ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_m es la cantidad máxima de soluto adsorbido ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_e es la concentración en equilibrio del soluto en solución ($\mu\text{g mL}^{-1}$) y K_1 es el coeficiente de adsorción ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$).

Al utilizar esta ecuación se puede estimar la capacidad máxima de adsorción, la cual teóricamente corresponde a una monocapa de moléculas del soluto sobre la superficie del adsorbente.

1.3.3 Isoterma de Freundlich

Este modelo supone que en la adsorción sólo interviene la fisiosorción. Se basa en una adsorción monosuperficial donde no se admiten fenómenos de saturación y se refiere a la adsorción de un soluto único (Rodríguez y col., 2006).

La ecuación que describe esta isoterma es la siguiente (Kogan y Pérez, 2003)
(Ecuación 2):

$$C_s = K_f C_e^n \quad /2/$$

Donde, C_s es la cantidad adsorbida de plaguicida ($\mu\text{g g}^{-1}$), K_f es el coeficiente de adsorción ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración en equilibrio del plaguicida en la solución ($\mu\text{g mL}^{-1}$) y n es el factor de linearización (determina la intensidad de adsorción).

Cuando el factor n es igual o cercano a la unidad, la ecuación de Freundlich tiene una forma lineal.

Es importante conocer la adsorción de los plaguicidas en el suelo para así poder predecir su grado de impacto ambiental y las técnicas de prevención de la contaminación, que éste pudiese causar.

1.3.4 Coeficiente de distribución (K_d).

El proceso de adsorción, por lo general es caracterizado mediante la constante de distribución, K_d , en el caso de los plaguicidas, esta constante representa la relación entre las concentraciones de plaguicida en el agua y en el suelo (Beltrán y col., 1995)
(Ecuación 3):

$$K_d = \frac{\mu\text{g pesticida} / \text{g de suelo}}{\mu\text{g pesticida} / \text{mL de solución}} \quad /3/$$

Donde, C_s es la Concentración del plaguicida adsorbido en el suelo ($\mu\text{g g}^{-1}$) y C_e es la Concentración del plaguicida en la fase acuosa no adsorbido en equilibrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Este valor no es constante para cada plaguicida, presenta variaciones según las características propias del suelo, pero si es independiente de la concentración de plaguicida agregado al suelo. La determinación del valor de K_d es la primera aproximación hacia el estudio de las isotermas de adsorción de un plaguicida.

1.3.5 Coeficiente de distribución normalizado con respecto al contenido de Carbono orgánico (K_{oc}).

Como cada suelo es único en sus características, predecir la adsorción de un mismo plaguicida en distintos suelos a través del coeficiente de distribución, K_d , no es lo más conveniente, ya que éste varía de manera importante entre distintos tipos de suelos, por esta razón, generalmente se trabaja con el coeficiente de distribución normalizado con respecto al contenido de carbono orgánico (K_{oc}). Esta aproximación se realiza debido a que se asume que la adsorción de moléculas apolares está relacionada de forma directa con el contenido de carbono orgánico presente en el suelo (Morell y Candela, 1998) (Ecuación 4):

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad /4/$$

Donde, K_{oc} ($L\ Kg^{-1}$) es el coeficiente de distribución normalizado con respecto al contenido de carbono orgánico, K_d ($L\ Kg^{-1}$) es el coeficiente de distribución, y f_{oc} es la fracción de carbono orgánico en el suelo.

1.3.6 Metodologías para la determinación experimental de la adsorción de plaguicidas en suelos

Para estudiar la adsorción de un plaguicida en el suelo, se emplean dos técnicas de laboratorio: ensayos en Batch y en columnas. Los ensayos en Batch se utilizan para estudiar el equilibrio de adsorción, a partir de soluciones de distinta concentración del plaguicida con el suelo a temperatura constante, donde se hace el supuesto que la superficie de las partículas está totalmente disponible para interaccionar con el plaguicida, debido a esto, es que los valores de adsorción obtenidos a través de éste método podrían ser mayores a los que se darían en condiciones de campo.

Las experiencias en columnas son, en cuanto al montaje experimental, más complejas que las experiencias en Batch y además existen ciertas variables que deben ser muy bien controladas, tal como el empaquetamiento de la columna, de lo contrario pueden llevar a la obtención de resultados erróneos, que finalmente se traducirán en valores de K_d poco reales (Ramos L. y col., 2000). Antes de realizar este tipo de ensayos, se debe determinar los coeficientes de adsorción en Batch, por lo tanto, ambos métodos son complementarios (Beltrán y col. 1995).

1.3.7 Tiempo de equilibrio

En las experiencias en Batch, se acepta el supuesto de que el plaguicida luego de cierto tiempo de contacto con el suelo, alcanza un equilibrio aparente, el cual se ha considerado que es por lo general, luego de transcurridas 24 horas. Muchos investigadores cuestionan este supuesto debido a que por ejemplo, la adsorción sobre la materia orgánica necesita de varios días para alcanzar un equilibrio, y existen además, ciertos plaguicidas que requieren un tiempo de equilibrio mucho menor. Sin embargo, se ha convenido que un tiempo de equilibrio de 24 horas, conduce a obtener coeficientes de adsorción que representan bien el equilibrio entre el plaguicida y el suelo a una escala macroscópica, y además permite comparar resultados de distintos estudios (Beltrán y col. 1995, OECD, 2000, Ramos y col., 2000).

1.4 Técnicas Isotópicas

1.4.1 Isótopos y radiactividad

Muchos de los elementos utilizados en la investigación científica tienen isótopos pesados estables, es decir, elementos con el mismo número atómico pero con mayor número másico, que presentan las mismas características y propiedades químicas que los demás átomos del elemento. Se presentan de manera natural en pequeñas cantidades. Los denominados radioisótopos son elementos radiactivos de origen natural (generados por la inestabilidad de los núcleos) o artificial (se obtienen a través del bombardeo de elementos estables con neutrones o partículas cargadas) (CCHEN, 2012). A través del tiempo, los radioisótopos decaen de forma exponencial, este decaimiento radiactivo emite radiación ionizante que se clasifica en 3 categorías:

- Partículas alfa: Partículas poco energéticas, recorren distancias cortas y pueden ser detenidas por la piel humana.
- Partículas beta: Partículas de mayor energía que las alfa y de mayor velocidad, pueden ser detenidas por un papel de aluminio.
- Radiación gamma: Es altamente energética y de alta velocidad. Solo pueden ser detenidas por una pared de plomo o cemento.

Los radioisótopos son utilizados como trazadores, ya que permiten seguir la trayectoria de un compuesto a través de variados sistemas, de manera cuantitativa y eficaz.

1.4.2 ^{14}C

Las moléculas orgánicas tienen estructuras con átomos de carbono. El carbono tiene isótopos de manera natural. Uno de los isótopos utilizados en estudios de sistemas ambientales es el ^{14}C , que se comporta de igual forma que el carbono 12. La formación del ^{14}C ocurre cuando partículas de alta velocidad provenientes de los rayos cósmicos, interaccionan con las partículas constituyentes de la atmósfera terrestre, dando origen a neutrones que pueden ser absorbidos por ^{14}N , el cual se transforma así en ^{14}C , un radioisótopo con una vida media de 5730 años (Edwin, 1998).

1.4.3 Unidades de medición de la radiactividad

Las unidades en que se mide la radiación o actividad de un elemento es el Becquerel (Bq), que se define como 1 desintegración nuclear por segundo. Anteriormente, la unidad de medición era el Curie (Ci) (Tabla 1). A partir del Bq se han definido unidades derivadas, como el dpm, que representa las desintegraciones por minuto de un elemento radiactivo, esta unidad se utiliza para cuantificar radiaciones tipo beta débil.

Tabla 1. Unidades de medición de la radiactividad y unidades derivadas (FAO/IAEA, 2001).

Unidad	Equivalencia
1 Becquerel (Bq)	60 desintegraciones por minuto (dpm)
1 Curie (Ci)	3.7×10^{10} Bq 2.22×10^{12} dpm

1.4.4 Contador de Centelleo Líquido (CCL)

Para llevar a cabo estudios con técnicas isotópicas, se requiere de instrumentación específica, para poder cuantificar la radiactividad liberada por los elementos trazadores. Uno de los equipos comúnmente utilizado, para medir la

actividad de las muestras con trazadores, es el Contador de Centelleo Líquido (CCL). Este equipo mide radiación del tipo Beta, y permite identificar distintos radioisótopos simultáneamente, como Tritio, Fósforo 32 y Carbono 14.

El principio del funcionamiento del CCL se basa en el fenómeno de luminiscencia, e involucra la detección y conteo del decaimiento radiactivo de las moléculas marcadas con radioisótopos. El CCL consta de un tubo fotomultiplicador, el cual transforma la intensidad luminosa en una señal eléctrica medible.

Requiere que la muestra a ser medida, sea combinada con un centellador, los cuales son compuestos de tipo orgánico u inorgánico, que emiten luz visible al ser expuestos a radiación ionizante. En el caso de la radiación tipo beta poco energética, como la que emite el carbono 14, se utilizan centelladores orgánicos solubilizados en una mezcla de solventes (Camarda, 2005).

1.4.5 Técnicas nucleares en agricultura

Debido a que en la actividad agrícola el uso de plaguicidas, es una práctica común, es que muchos de estos productos y sus residuos se encuentran incorporados en los sistemas ambientales. Por esta razón, es necesario poder cuantificar donde y en qué proporción se encuentran distribuidos los plaguicidas en el medio. Para esto, se requiere la aplicación de técnicas altamente sensibles que permitan medir pequeñas cantidades (trazas) de compuestos.

El uso de radioisótopos ofrece una alternativa para llevar a cabo este tipo de investigaciones, ya que permite estudiar de forma precisa y confiable la distribución del plaguicida y de sus productos de degradación. Existen antecedentes de

investigaciones sobre la dinámica de plaguicidas marcados con radioisótopos, pero estos datos no pueden extrapolarse hacia otras regiones. Debido a las diferentes características de los suelos y condiciones ambientales, es necesario determinar la información bajo las condiciones locales de la región a estudiar.

1.5 Descripción y clasificación de los plaguicidas en estudio

1.5.1 Atrazina

Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) es un herbicida selectivo pertenece al grupo de las Triazinas. Fue introducido en los mercados mundiales durante los años 50. Es moderadamente persistente en el medio ambiente, por lo cual se considera un potencial contaminante de las aguas subterráneas (González-Márquez y Hansen, 2009).

El modo de acción de éste compuesto es por contacto (absorción radicular) y se basa en la inhibición del fotosistema I en plantas objetivo (Fuentes y col., 2003).

Una vez que la Atrazina es liberada al medio ambiente, sufre diversas transformaciones, influenciadas de forma importante por varios factores abióticos, siendo los principales cantidad de Carbono y Nitrógeno en el suelo (influye en su mineralización), cubierta vegetal, temperatura, pH del suelo y contenido de humedad (Fuentes y col., 2003).

El factor biótico con mayor incidencia en la degradación de este herbicida es la acción de los microorganismos del suelo, ya que son capaces de utilizar la Atrazina como fuente de Nitrógeno y energía. Los principales metabolitos de Atrazina son,

Hidroxiatrazina (HA) (6-hidroxi-N etil-N'-(1-metil etil)-1,3,5 triazina-2,4-diamina), Desetilatrazina (DEA) (6-cloro-N-(1-metil etil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina), Desisopropialatrazina (DIA) (6-cloro-N-etil-1,3,5-triazina), y Dietildesisopropilatrazina (DEDIA) (6-cloro-1,3,5-triazina-2,4-diamina) (Díaz, 2007).

En cuanto a su adsorción en suelos, se considera que la materia orgánica es uno de los constituyentes que más influye sobre la retención de Atrazina, existen estudios que afirman que la adsorción de Atrazina no se relaciona con el contenido de arcilla presente en el suelo, sino con el grado de humificación de la materia orgánica (Ruíz, 2001). Dadas las características del medio, su retención puede variar ampliamente entre suelos con contenidos de materia orgánica similares (Hang y Sereno, 2002).

Debido a su estructura molecular y composición química, el pH influye sobre la adsorción, siendo máxima en el pH cercano al valor de pKa, además, dado el par de electrones libres que presenta en el anillo, es capaz de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas que forman la capa de hidratación de los cationes presentes en la intercapa de arcillas como por ejemplo, la esmectita (Díaz, 2007). Se ha propuesto que una de las formas de adsorción con la materia orgánica sería a través de enlaces de Hidrógeno de Atrazina con los grupos amidas y ácidos carboxílicos (Ruíz, 2001).

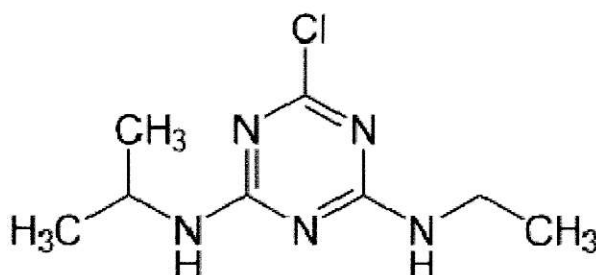


Figura 4: Molécula del herbicida Atrazina (Footprint, 2011).

1.5.2. Glifosato

El Glifosato (N-fosfometilglicina), es un herbicida de origen sintético, perteneciente al grupo de las glicinas. El glifosato es un ácido pero comúnmente es utilizado en forma de sal de isopropilamina. A principios de los años 70` es introducido en los mercados, y actualmente, es uno de los herbicidas más populares en el control de las malezas anuales, bienales y perennes a nivel mundial (Kogan y Pérez, 2003).

Está clasificado de acuerdo a su modo de acción, como de amplio espectro, sistémico y de post-emergencia. Es móvil en el floema, desde donde es rápidamente transportado a través de la planta (Schuette, 1998).

Químicamente, el glifosato está constituido por tres grupos funcionales, amino, carboxilato y fosfonato. Estos grupos pueden coordinarse fuertemente con metales iónicos divalentes y trivalentes. Glifosato es un organofosfonato, muy soluble en agua y prácticamente insoluble en compuestos orgánicos. Tiene un alto coeficiente de adsorción (K_d) y un bajo coeficiente octanol/agua (K_{ow}), por lo cual muchas veces se dice que Glifosato es inactivado a través de la adsorción en el suelo, la que por lo general, se describe a través de las isotermas de adsorción de Freundlich (Vereecken, 2005).

Dada la tendencia de quedar adsorbido en el suelo, se considera que tiene un bajo potencial de lixiviación, la pérdida por volatilización es casi inexistente y es resistente a la degradación química y fotodegradación. La vida media en suelos es variable, se encuentra en un rango entre unos pocos días hasta varios años. Debido a sus características, el Glifosato retenido en el suelo es resistente a la degradación y además no es lixiviable (Vereecken, 2005).

Existen varios estudios en los que se ha encontrado que el contenido y tipo de arcilla presente en el suelo juega un rol importante en la adsorción de Glifosato. Se han propuesto varios mecanismos por los cuales podría ocurrir esta situación, en el caso de arcillas saturadas con cationes, la adsorción de Glifosato se debe principalmente a la formación de puentes de Hidrógeno y mecanismos de intercambio catiónico. También se ha demostrado que Glifosato puede ser adsorbido en el suelo al ocupar sitios de enlace libres para fosfato (Schuette, 1998).

Otro factor que influye en la adsorción de Glifosato, es el contenido de materia orgánica. Se ha encontrado que la adsorción varía inversamente con el pH y directamente con el contenido de materia orgánica en el suelo. Al igual que ocurre con las arcillas, Glifosato es capaz de formar puentes de Hidrógeno con la materia orgánica (Bozzo de B., 2010).

Se considera que la mayor ruta de degradación en suelos ocurre a través de procesos microbianos. Los microorganismos son capaces de utilizarlo como fuente de fósforo, pero no de Nitrógeno o Carbono. El principal metabolito de este herbicida, es el ácido 1-aminometilfosfónico (AMPA). En general la degradación de este metabolito es más lenta que la de Glifosato, existen dos razones probables de porque ocurre esto, porque AMPA puede ser adsorbido por las partículas del suelo con mayor intensidad o porque es menos probable que difunda en la pared celular de los microorganismos del suelo (Kogan y Pérez, 2003).

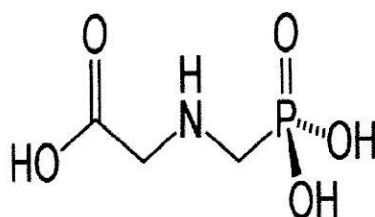


Figura 5: Molécula del herbicida Glifosato (Footprint, 2011).

1.5.3 Clorpirifos

Clorpirifos (0,0-dietil 0 – 3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato) es un insecticida de amplio espectro, perteneciente al grupo de los organofosforados. Tiene una baja solubilidad en agua (2,0 mg L⁻¹ a 25°C), y un alto valor del coeficiente de partición octanol/agua (log Kow de 4,7) este valor indica la naturaleza apolar de Clorpirifos. En cuanto a su volatilización, se considera moderadamente volátil (Racke, 1993).

Clorpirifos en general, es retenido de forma importante por las partículas constituyentes del suelo, donde luego es rápidamente hidrolizado, dando como resultado, su principal metabolito, el 3,5,6-tricloro-2piridinol (TCP), que se considera moderadamente móvil y persistente en suelos (Liang y col., 2011). Otros procesos importantes en la degradación de Clorpirifos en suelos, son la degradación microbiana y fotólisis (Racke y col., 1996). El segundo metabolito importante de Clorpirifos es el 3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina (TMP), el cual tiene un orden de magnitud menos de afinidad por la adsorción que Clorpirifos y se considera muy volátil (Racke y col., 1990).

Los mecanismos por los cuales tiene lugar la adsorción de Clorpirifos en suelos, no han sido ampliamente investigados. Algunas investigaciones han demostrado que la adsorción es dependiente de la concentración inicial agregada al suelo. También se ha

encontrado una correlación importante entre la adsorción de Clorpirifos y el contenido de materia orgánica en el suelo.

El metabolito TCP presenta una amplia variabilidad en cuanto a su adsorción en suelos, esta variabilidad ha sido explicada por dos factores: el contenido de materia orgánica y pH del suelo. Existen diversos factores dependientes del suelo, que influyen en mayor o menor intensidad en la degradación de Clorpirifos (Racke, 1993). La temperatura acelera las reacciones químicas y la actividad microbiana, se ha encontrado que un aumento de 10°C en la temperatura del suelo, causa un aumento al doble en la tasa de degradación de Clorpirifos. Las variaciones en el contenido de humedad del suelo no tienen una mayor significancia en la degradación de Clorpirifos. El rol de los microorganismos influye de manera importante en la degradación del insecticida, ya que en suelos esterilizados se ha encontrado que la degradación ocurre de manera mucho más lenta que en suelos naturales.

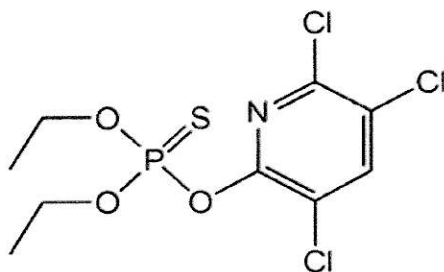


Figura 6: Molécula del insecticida Clorpirifos (Footprint, 2011).

1.6 Hipótesis

Las isothermas de adsorción de los plaguicidas Atrazina, Glifosato y Clorpirifos, pueden ser determinadas utilizando técnicas isotópicas (^{14}C), en muestras de suelos agrícolas de las regiones V, VI y VII.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo General

Determinar las isotermas de adsorción de Atrazina, Glifosato y Clorpirifos, en distintos suelos de uso agrícola en el país, mediante el uso de técnicas isotópicas.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Determinar los coeficientes de adsorción (K_d y K_{oc}), de Atrazina, Glifosato y Clorpirifos, a partir de las isotermas de adsorción.
- Determinar el porcentaje de adsorción y desorción para Atrazina, Clorpirifos y Glifosato en suelos de uso agrícola mediante técnicas isotópicas utilizando ^{14}C .
- Caracterizar fisicoquímicamente los suelos agrícolas en estudio.

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestras de suelo

En este trabajo se utilizaron 5 muestras de suelo provenientes de zonas agrícolas de 3 regiones de Chile:

- Quinta Región: Serie Quillota

- Sexta Región: Serie Rancagua

- Serie O`Higgins

- Asociación La Lajuela

- Séptima Región: Serie Zapallar

2.1.1 Suelo Serie Quillota

Este suelo, bajo plantación de limones, fue recolectado en la Quinta Región de Valparaíso, desde el Fundo Esmeralda, en San Isidro al Sur de Quillota, camino a Valparaíso.

Pertenece al grupo de los Mollisoles. Es de origen lacustrino, plano, de textura franco arcillosa en superficie y pardo grisáceo oscuro en profundidad, matiz 10YR. Está ubicado sobre un pan de carbonatos (CIREN, 1964).



Figura 8: Suelo Serie Quillota bajo plantación de limones (CCHEN, 2011).

2.1.2 Suelo Serie Rancagua

Este suelo fue recolectado en la Sexta Región, desde la localidad de El Olivar, y se encuentra bajo plantación de manzanos variedad Royal Gala y Fuji. Pertenece a la Serie Rancagua, miembro de la Familia franca gruesa, mixta, térmica de los Fluventic Haploxerolls.

Es un suelo de origen aluvial, presenta una topografía plana, en una posición central y marginal dentro del gran abanico aluvial que se extiende en ambos márgenes del río Cachapoal.

En la superficie, tiene una textura franco arcillo limosa, y color pardo oscuro a pardo grisáceo en los matices 7.5YR a 10YR (CIREN- Chile, 2002).



Figura 9: Suelo Serie Rancagua bajo plantación de Manzanos (CCHEN, 2011).

2.1.3 Suelo Serie O`Higgins

La muestra fue recolectada desde un suelo ubicado en la localidad de El Olivar, Sexta Región, y que se encuentra bajo plantación de vides.

Este suelo, pertenece a la Serie O`Higgins, miembro de la Familia limosa gruesa, mixta, térmica de los Fluventic Haploxerolls.

Es un suelo de origen aluvial, profundo, que presenta en general una topografía plana. El pedón es de color pardo rojizo oscuro en el matiz 5YR. El horizonte A, es de textura franco arcillosa. (CIREN-Chile, 2002).



Figura 10: Suelo Serie O`Higgins bajo plantación de Vides (CCHEN, 2011).

2.1.4 Suelo Asociación La Lajuela

Las muestras de suelo, se recolectaron en la localidad de Apalta, provincia de Colchagua, Sexta Región. El suelo se encuentra bajo plantación de vides.

Pertenece a la Serie de Suelos Asociación La Lajuela, miembro de la familia Franca fina, mixta, térmica de los Ultic Haploxeralfs.

Formado desde material generador andesítico. Presenta una topografía de cerro, con texturas que varían entre franco arcillo arenosa en la superficie, a arcillosa en profundidad. En el horizonte A, presenta un color pardo oscuro en húmedo, en el matiz 7,5YR 2,5/2. Tiene estructura de bloques subangulares finos fuertes, ligeramente adhesivo y plástico, con raíces muy finas y abundantes, poros finos abundantes (CIREN, 1996).

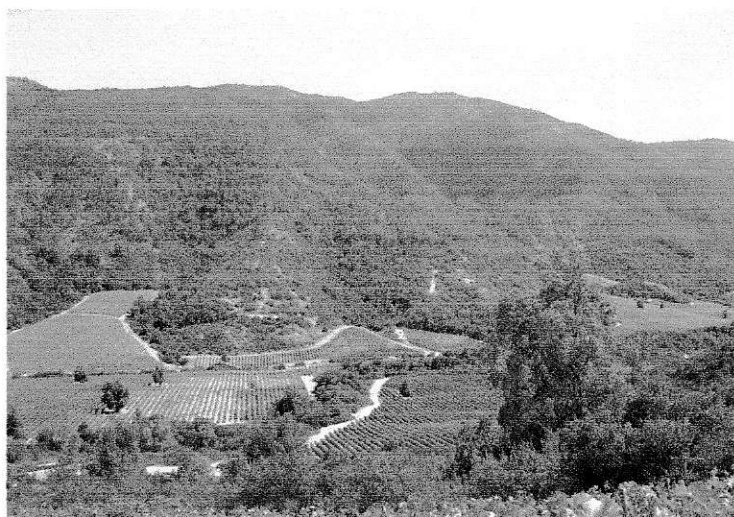


Figura 11: Suelo de la Asociación La Lajuela bajo plantación de vides (CCHEN, 2011).

2.1.5 Suelo Serie Zapallar

Este suelo fue recolectado en la Localidad de Zapallar, Séptima Región. Se encuentra bajo plantación de ciruelos.

Pertenece a la Serie Zapallar, miembro de la orden de los Mollisoles. Es un suelo sedimentario, de textura arcillosa. Presenta una topografía plana, con una permeabilidad de lenta a muy lenta.

En el horizonte Ap (0 a 10 cm) es pardo grisáceo muy oscuro en húmedo (10 YR 3/2), presenta una estructura de bloques angulares, gruesa, fuerte. Tiene poros finos, abundantes, y un límite lineal claro (CIREN, 2012).



Figura 12: Suelo Serie Zapallar bajo plantación de Ciruelos (CCHEN, 2011).

2.2 Plaguicidas utilizados en el estudio

En el estudio se utilizaron los siguientes plaguicidas marcados con ^{14}C dentro de su molécula (Institute of Isotopes Co, Ltd. Hungary):

- El herbicida Atrazina, marcado en el anillo triazínico
- El herbicida Glifosato marcado en el grupo fosfometil
- El insecticida Clorpirifos marcado en el grupo etilo

2.2.1 ^{14}C -Atrazina

Se utilizó ^{14}C -Atrazina, con una actividad de 37 MBq, actividad específica de 6,46 MBq/mol, y una pureza superior al 95% (Izotop, 2012). El carbono radiactivo (^{14}C), se encuentra ubicado dentro del anillo triazínico, en la figura 13, se encuentra destacado con un asterisco:

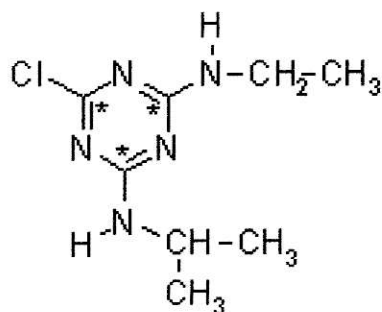


Figura 13: Atrazina marcada con el radioisótopo Carbono 14, en el anillo triazínico (Izotop, 2012).

2.2.2 ^{14}C - Glifosato

Se utilizó Glifosato marcado con ^{14}C , con una actividad de 37 MBq, actividad específica de 2,213 MBq/mg y una pureza superior al 95% (Izotop, 2012). El carbono radiactivo (^{14}C), se encuentra ubicado en el grupo fosfometil, en la figura 14, se encuentra destacado con un asterisco:

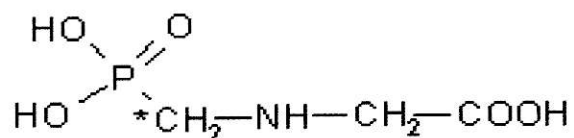


Figura 14: Glifosato marcado con el radioisótopo Carbono 14, en el grupo fosfometil (Izotop, 2012).

2.2.3 ^{14}C -Clorpirifos

Se utilizó Clorpirifos marcado con ^{14}C , con una actividad de 9,25 MBq, actividad específica de 13,43 MBq/g y una pureza superior al 95% (Izotop, 2012). El carbono radiactivo (^{14}C), se encuentra ubicado en el grupo etilo, en la figura 15, se encuentra destacado con un asterisco:

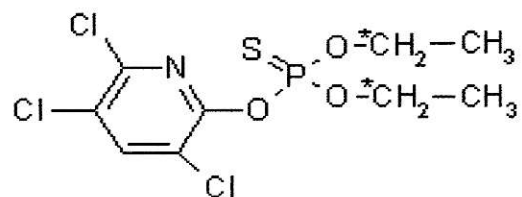


Figura 15: Clorpirifos marcado con el radioisótopo Carbono 14, en el grupo etilo (Izotop, 2012).

2.3 Caracterización físicoquímica de los suelos

La caracterización de los suelos y las técnicas convencionales utilizadas, se detallan a continuación:

- Determinación del pH. Solución suelo: Agua (1:2,5) (Sadzawka y col., 2006).
- Determinación de la conductividad eléctrica (CE). Extracto de Saturación (Sadzawka y col., 2006).
- Determinación de Materia Orgánica. Método de Walkley- Black (Sadzawka y col., 2006).
- Determinación de Nitrógeno Total. Nitrógeno Kjeldhal (Sadzawka y col., 2006).
- Determinación de textura (USDA) de los suelos (método de la pipeta) (Seguel, 2011).
- Determinación mineralógica cualitativa de minerales de arcilla, por difracción de rayos X (CCHEN-DMN, 2011).

2.4 Determinación de las curvas de adsorción en suelos de los plaguicidas ¹⁴C-Atrazina, ¹⁴C-Glifosato y ¹⁴C-Clorpirifos.

2.4.1 Preparación de soluciones de plaguicidas

- Preparación de disolución de Atrazina

A partir de una solución inicial de Atrazina, de actividad $3,78 \times 10^6$ dpm mL⁻¹ (9,75 mg L⁻¹) (en acetona (Merck, Suprasolv)), se tomó 1,32 mL con una micropipeta de desplazamiento positivo (Gilson Microman Presición). Esta solución, se aforó a 25 mL en cloruro de calcio 0,01 M (Merck, p.a.) y 10% en acetona (Merck, Suprasolv),

(OECD, 2000), obteniendo una concentración de $2,0 \times 10^5$ dpm mL⁻¹ (0,52 mg L⁻¹) (Anexo 2).

- Preparación de disolución de Glifosato

A partir de una solución de Glifosato, con actividad $4,35 \times 10^8$ dpm mL⁻¹ (3,28 g L⁻¹), en agua desionizada de grado analítico (Mili-Q, Millipore), se tomó 40 uL con una micropipeta de desplazamiento positivo (Gilson Microman Presición), en un matraz de 10 mL y se aforó con agua desionizada de grado analítico (Mili-Q, Millipore). Se obtiene una concentración de $1,74 \times 10^6$ dpm mL⁻¹ (13,12 mg L⁻¹) (Anexo 2).

- Preparación de disolución de Clorpirifos

Se tomó 200 uL con una micropipeta de desplazamiento positivo (Gilson Microman Presición), de una solución de Clorpirifos marcado, en acetona (Merck, Suprasolv), con actividad $1,56 \times 10^8$ dpm mL⁻¹ (0,19 g L⁻¹), luego esta solución se aforó a 25 mL con acetona (Merck, Suprasolv). Se obtiene una concentración de $1,28 \times 10^6$ dpm mL⁻¹ (1,55 mg L⁻¹) (Anexo 2).

2.4.2 Determinación de la adsorción de los plaguicidas en suelos mediante el método de equilibrio en Batch.

Para determinar la adsorción de los plaguicidas, se siguió el método propuesto por los protocolos de procedimientos de la CCHEN (CCHEN- DAN, 2011) y la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OECD, 2000).

- Determinación de las Isotermas de adsorción.

Para determinar la concentración de plaguicida necesaria para cuantificar la adsorción en cada suelo, se revisó la información bibliográfica existente sobre la adsorción en suelos de los tres plaguicidas y además se llevó a cabo una serie de pruebas, agregando distintas cantidades de cada plaguicida a los cinco suelos en estudio, con el objetivo de seleccionar de forma adecuada el rango de las curvas de adsorción. Las curvas seleccionadas para el estudio son las siguientes:

Tabla 2: Curvas de adsorción para ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos.

^{14}C - Atrazina		^{14}C - Glifosato		^{14}C - Clorpirifos	
Concentración mg L^{-1}	Actividad dpm mL^{-1}	Concentración mg L^{-1}	Actividad dpm mL^{-1}	Concentración mg L^{-1}	Actividad dpm mL^{-1}
0,0032	1.250	0,0377	5.000	6,205	5.000
0,0065	2.500	0,0753	10.000	12,410	10.000
0,0129	5.000	0,1506	20.000*	18,615	15.000*
0,0258	10.000*	0,3013	40.000	24,820	20.000
0,0516	20.000	0,6025	80.000	62,050	50.000

En tubos de centrifuga de 50 mL se masó 5 g de suelo seco al aire, homogenizado y tamizado a 2 mm, posteriormente, se agregó 9 mL de CaCl_2 0,01 M (Merck, p.a.), con el fin de mantener constante la fuerza iónica, se mantuvieron en agitación continua por 4 horas, en un agitador de pulso horizontal (Figura 16), a una temperatura de $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$.

En aquellos puntos de la curva marcados con asterisco, se determinó la desorción de cada plaguicida en los 5 suelos, a un tiempo de 24 horas.

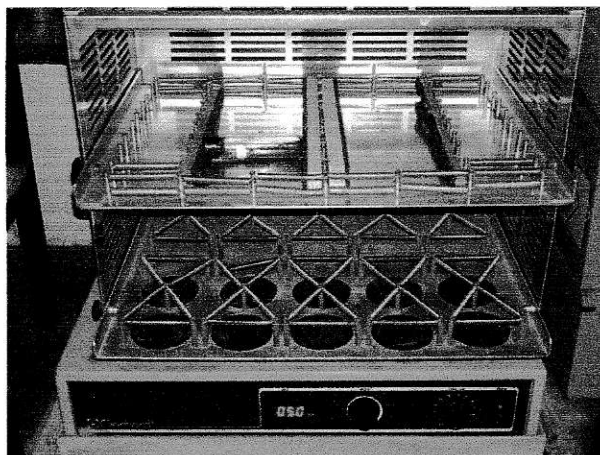


Figura 16: Agitador de pulso horizontal.

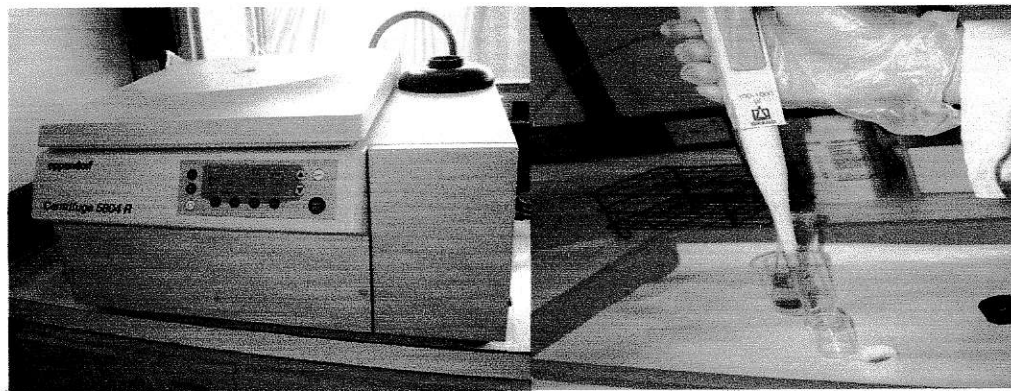
Cada punto de la curva se llevó a cabo en triplicado (excepto el punto de la curva seleccionado para determinar la desorción del plaguicida, donde se realizaron 6 muestras). Luego de las 4 horas, se agregaron alícuotas (no mayores a 1 mL) de la solución de plaguicida marcado, de tal manera de obtener las concentraciones necesarias para cada punto de la curva, posteriormente se agregó CaCl_2 0,01M (Merck, p.a.), completando un volumen final de 10 mL de solución, para tener la proporción suelo: solución, 1:2.

Se lleva además una muestra de suelo a la cual se le agrega solo 10 mL de CaCl_2 0,01M (Merck, p.a.) y se somete al mismo procedimiento. Posteriormente las muestras se agitaron por 24 horas, a una temperatura de $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$, de manera continua a 150 pulsos en un agitador horizontal.

Al término del tiempo de equilibrio, se centrifugan las muestras de suelo, a 3500 rpm por 10 minutos a una temperatura $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$, en centrifuga termorregulada (Eppendorf Centrifuge 5804R) (Figura 17 A). De esta manera, se separa la fase

líquida, que contiene el plaguicida marcado no adsorbido por el suelo, de la fase sólida, que contiene el plaguicida marcado adsorbido por el suelo (Cáceres y col., 2010).

Para determinar la cantidad de plaguicida no adsorbido, se tomó 1 mL del sobrenadante (Figura 17 B) , se traspasó a un vial de vidrio de 20 mL, con tapa, y se agregó 5 mL de líquido centellador (Packard, Ultima Gold LLT), el cual se emplea para medir emisiones beta poco energéticas, como las que emite el ^{14}C .



(A)

(B)

Figura 17: (A) Centrifuga Termorregulada (Eppendorf Centrifuge 5804R). (B)Traspaso de alícuota de sobrenadante a un vial de vidrio luego de centrifugar la muestra.

Esta solución se lleva al Contador de Centelleo Líquido (Beckman LS 5000 TD), (Figura 18), el cual consta de un tubo foto-multiplicador que transforma la intensidad luminosa en una señal eléctrica, de esta manera es posible cuantificar la actividad (dpm) presente en la muestra.



Figura 18: Equipo Contador de Centelleo Líquido (Beckman LS 5000 TD).

- Determinación de la desorción de los plaguicidas a 24 horas

En cada curva de adsorción se seleccionó un punto con tres repeticiones para determinar la desorción del plaguicida desde el suelo. Luego del tiempo de equilibrio de 24 horas, y de centrifugar, se reemplazó el sobrenadante por 10 mL de CaCl_2 0,01 M (Merck, p.a.), y la muestra se agitó por 24 horas, a 150 pulsos y una temperatura de $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$.

Luego de transcurridas las 24 horas, las muestras se centrifugan a 3500 rpm por 10 minutos a $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$, y se tomó una alícuota de 1 mL de sobrenadante, la cual se traspasó a un vial de vidrio de 20 mL con tapa, se agrega 5 mL de líquido centellador (Packard, Ultima Gold LLT), y finalmente, se cuantifica la actividad de la muestra en el CCL (Beckman LS 5000 TD).

- Determinación del plaguicida adsorbido en el suelo

Luego de centrifugar la muestra, se retira el sobrenadante restante de forma manual, con la precaución de no alterar el suelo, y se masa (Figura 19).



Figura 19: Remoción manual del sobrenadante.

El suelo con el plaguicida adsorbido se seca en estufa por un tiempo entre 24 y 48 horas y una temperatura entre 30 y 50 °C, para luego masar. La diferencia de masa entre la muestra húmeda y seca permitirá realizar una corrección por volumen.

Como muestra blanco (se realizó un blanco por cada suelo), se combustiona una muestra de suelo, sin plaguicida, con 50 mg de Manitol (CalcioChem, p.a.).

Es necesario determinar el factor de corrección (Anexo 6) cada vez que se utilice el equipo Oxidizador Biológico (OX-500, Harvey) (Figura 20).



Figura 20: Equipo Oxidizador Biológico (OX-500, Harvey).

La actividad (dpm) correspondiente al blanco, se restó de la actividad medida en la muestra de suelo con plaguicida adsorbido, ya que la medida del blanco, da cuenta de la radiación de fondo del equipo, y de las posibles interferencias que pudieran estar presentes en la matriz suelo.

2.5 Determinación del límite de detección (LD) y cuantificación (LC), del equipo CCL (Beckman LS 5000 TD) para los plaguicidas en estudio.

Se realizaron curvas de calibración con concentraciones crecientes de plaguicida, versus actividad medida (dpm) (Anexo 9). Las curvas seleccionadas son, para Atrazina, entre $0,65 \times 10^{-3}$ a $3,09 \times 10^{-3} \mu\text{g mL}^{-1}$, para Glifosato, entre $1,88 \times 10^{-3}$ a $11,3 \times 10^{-3} \mu\text{g mL}^{-1}$ y para Clorpirifos, entre $0,3$ a $2,48 \mu\text{g mL}^{-1}$. Se determina el límite de detección y cuantificación del Contador de Centelleo Líquido (CCL) (Beckman LS 500 TD) (Skoog and col., 2001).

Las fórmulas utilizadas fueron las siguientes:

$$\text{LD} : (\text{S}_m - \text{S}_{bl}) / m \quad /5/$$

$$\text{LC} : (\text{S}'_m - \text{S}_{bl}) / m \quad /6/$$

Donde,

$$\text{S}_m : \text{S}_{bl} + (3 \times \text{sbl})$$

$$\text{S}'_m : \text{S}_{bl} + (10 \times \text{sbl})$$

S_{bl} : Promedio mediciones de actividad del blanco (líquido centellador)

sbl : Promedio desviación estándar de actividad del blanco (líquido centellador)

m : Pendiente de la curva de calibración

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Parámetros físicos y químicos de los suelos en estudio

La adsorción depende de las características del plaguicida como de los factores relacionados con el suelo. Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades físicas y químicas de los suelos (Anexo 3) en estudio se presentan en las Tablas 3 a 7.

Tabla 3: Características físico-químicas del suelo Serie Rancagua

Parámetro		Serie Rancagua
Profundidad		0-20 cm
pH (H ₂ O)		7,1
CE (mS/cm)		1,02
Materia Orgánica (%)		2,3
Carbono Orgánico (%)		1,3
Nitrógeno Total (%)		0,11
Granulometría	Arena (%)	22,8
	Limo (%)	34,2
	Arcilla (%)	43
Clase textural		Franca
Mineralogía (Difracción de rayos X)		Cuarzo (α)

Tabla 4: Características físico-químicas del suelo Serie O`Higgins

Parámetro		Serie O`Higgins
Profundidad		0-20 cm
pH (H ₂ O)		6,8
CE (mS/cm)		1,26
Materia Orgánica (%)		5,7
Carbono Orgánico (%)		3,3
Nitrógeno Total (%)		0,26
Granulometría	Arena (%)	37,5
	Limo (%)	35,1
	Arcilla (%)	27,4
Clase textural		Franca-Franca arcillosa
Mineralogía (Difracción de rayos X)		Anortita rica en sodio, intermedia

Tabla 5: Características físico-químicas del suelo Serie Zapallar

Parámetro		Serie Zapallar
Profundidad		0-20 cm
pH (H ₂ O)		6,6
CE (mS/cm)		0,92
Materia Orgánica (%)		6,3
Carbono Orgánico (%)		3,6
Nitrógeno Total (%)		0,31
Granulometría	Arena (%)	51,1
	Limo (%)	32,2
	Arcilla (%)	16,7
Clase textural		Franca
Mineralogía (Difracción de rayos X)		Albita rica en calcio, ordenada

Tabla 6: Características físico-químicas del suelo Asociación La Lajuela

Parámetro		Asociación La Lajuela
Profundidad		0-20 cm
pH (H ₂ O)		6,5
CE (mS/cm)		0,55
Materia Orgánica (%)		4,3
Carbono Orgánico (%)		2,5
Nitrógeno Total (%)		0,16
Granulometría	Arena (%)	60,5
	Limo (%)	23,9
	Arcilla (%)	15,6
Clase textural		Franco arenosa
Mineralogía (Difracción de rayos X)		Cuarzo (α), Albita rica en calcio (ordenada), Albita (ordenada), Ortoclasa

Tabla 7: Características físico-químicas del suelo Serie Quillota

Parámetro		Serie Quillota
Profundidad		0-20 cm
pH (H ₂ O)		7,9
CE (mS/cm)		2,32
Materia Orgánica (%)		5,7
Carbono Orgánico (%)		3,3
Nitrógeno Total (%)		0,32
Granulometría	Arena (%)	32,1
	Limo (%)	32,5
	Arcilla (%)	35,4
Clase textural		Franco arcillosa
Mineralogía (Difracción de rayos X)		Cuarzo, Albita, Calcita

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que los suelos presentan distintas características físicoquímicas. En cuanto a pH, los suelos Serie Rancagua, O'Higgins y Zapallar se consideran neutros, y el suelo Asociación La Lajuela es ligeramente ácido, el suelo Serie Quillota se considera ligeramente alcalino (Núñez, 2000).

En general, los suelos presentan porcentajes de materia orgánica considerados altos (entre 4,3% a 6,3%), excepto el suelo Serie Rancagua, cuyo contenido se considera medio (2,3%) (Núñez, 2000).

3.2 Isotermas de adsorción de ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos

Se obtuvieron las isotermas de adsorción para los tres plaguicidas en los suelos, las cuales se presentan en las figuras 21, 22 y 23. Posteriormente las isotermas se ajustaron al modelo empírico de Freundlich. En la Tabla 8, se presentan los valores de los coeficientes de Freundlich y los correspondientes coeficientes de correlación para cada curva.

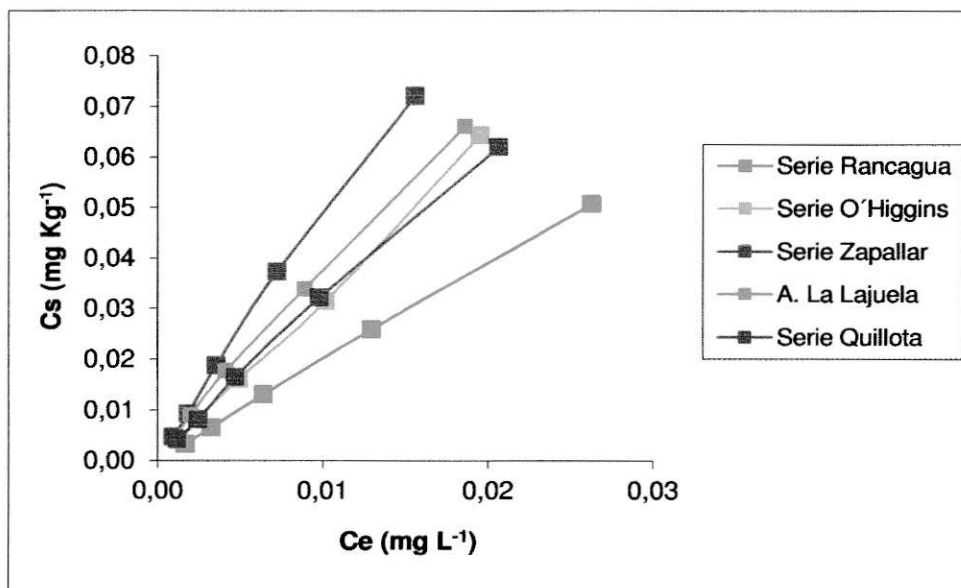


Figura 21: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Atrazina en los suelos en estudio.

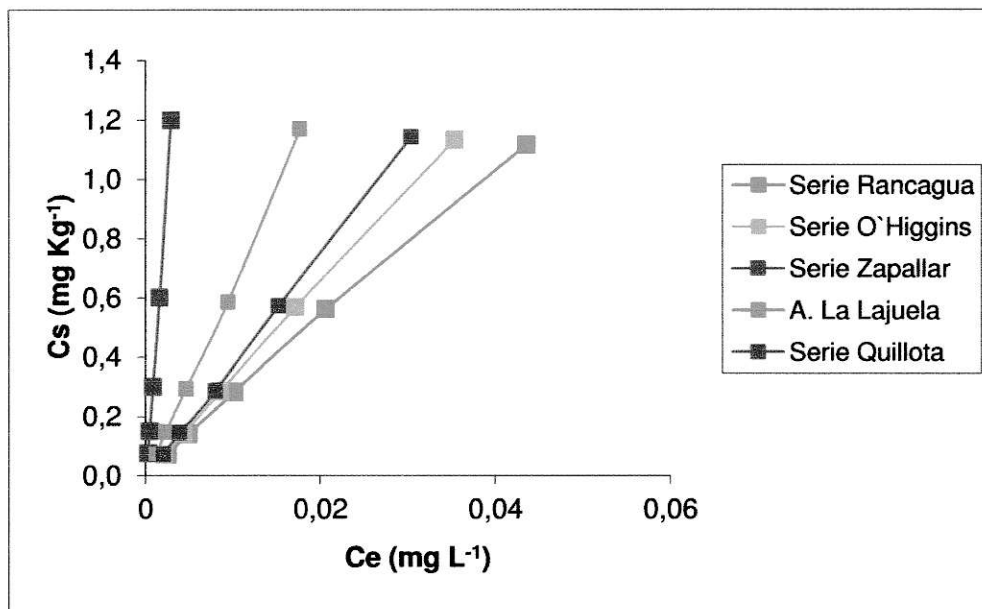


Figura 22: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Glifosato en los suelos en estudio.

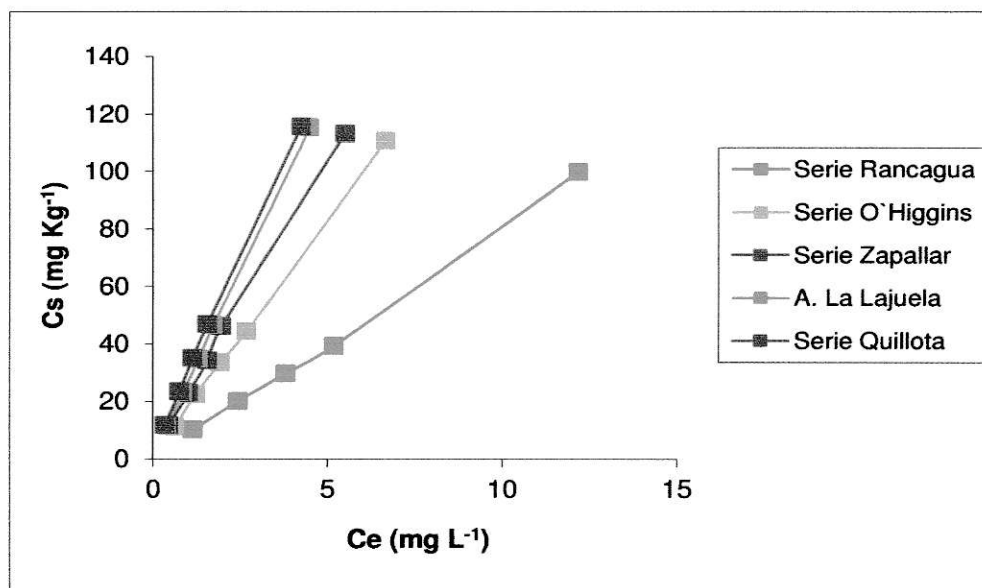


Figura 23: Isotermas de adsorción para ^{14}C -Clorpirifos en los suelos en estudio.

Tabla 8: Coeficientes de Freundlich para las curvas de adsorción de ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos en los suelos en estudio.

Serie	^{14}C -Atrazina			^{14}C -Glifosato			^{14}C -Clorpirifos		
	Kf	n	r^2	Kf	n	r^2	Kf	n	r^2
Rancagua	1,9	0,9	0,999	23	0,9	0,999	8,8	0,9	0,996
O`Higgins	3,0	0,9	0,999	31	0,9	0,999	19	0,9	0,999
Zapallar	4,3	0,9	0,998	649	1,1	0,999	24	0,9	0,998
Asociación la Lajuela	2,7	0,9	0,997	67	1,0	0,999	28	0,9	0,999
Quillota	2,6	0,9	0,999	41	1,0	0,999	32	0,9	0,999

Los coeficientes de correlación obtenidos luego del ajuste de las isotermas a la ecuación de Freundlich, muestran sin distinción entre los plaguicidas, valores cercanos a la unidad (entre 0,996 y 0,999), por lo tanto, el ajuste realizado se considera aceptable (Harris, 2007).

3.3 Coeficientes de distribución (Kd y Koc) para ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos en los suelos en estudio.

Para cada punto de las isotermas de adsorción, se calculó el coeficiente de distribución (Kd) (tabla 9), y luego estos valores se normalizaron (Koc) (tabla 10) para así poder determinar la influencia de la materia orgánica sobre el proceso de adsorción de los plaguicidas (Anexo 4).

Tabla 9: Coeficiente de adsorción (Kd) para ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos, en los suelos en estudio.

Suelo	Coeficiente de adsorción, Kd \pm DS		
	^{14}C -Atrazina (L Kg ⁻¹)	^{14}C -Glifosato (L Kg ⁻¹)	^{14}C -Clorpirifos (L Kg ⁻¹)
Serie Rancagua	2,0 \pm 0,1	28 \pm 1,7	8,2 \pm 0,6
Serie O'Higgins	3,3 \pm 0,2	33 \pm 0,9	18 \pm 1,1
Serie Zapallar	5,1 \pm 0,3	386 \pm 30	23 \pm 2,0
Asociación La Lajuela	4,1 \pm 0,4	65 \pm 4,2	28 \pm 2,1
Serie Quillota	3,3 \pm 0,2	37 \pm 1,7	31 \pm 3,0

Los valores de Kd obtenidos se encuentran para Atrazina entre 2,0 y 5,1 (L Kg⁻¹), para Glifosato entre 33,4 y 385,7 (L Kg⁻¹), y para Clorpirifos entre 8,2 y 31,1 (L Kg⁻¹). Atrazina presenta los valores más bajos, al comparar con Glifosato y Clorpirifos. En el caso de Glifosato, el suelo Serie Zapallar presenta un Kd muy alto, y es la excepción entre los suelos estudiados.

Tabla 10: Coeficiente de adsorción normalizado (Koc) para ¹⁴C-Atrazina, ¹⁴C-Glifosato y ¹⁴C-Clorpirifos, en los suelos en estudio.

Suelo	Coeficiente de adsorción normalizado, Koc ± DS		
	¹⁴ C-Atrazina (L Kg ⁻¹)	¹⁴ C-Glifosato (L Kg ⁻¹)	¹⁴ C-Clorpirifos (L Kg ⁻¹)
Serie Rancagua	153 ± 6,0	2132 ± 129	630 ± 48
Serie O'Higgins	100 ± 4,8	1005 ± 27	538 ± 34
Serie Zapallar	140 ± 8,3	10625 ± 838	630 ± 56
Asociación La Lajuela	167 ± 16	2611 ± 169	1118 ± 85
Serie Quillota	101 ± 6,7	1119 ± 52	941 ± 91

De acuerdo a los valores obtenidos de los coeficientes Kd y Koc, se observan diferencias para el mismo plaguicida en los distintos suelos. Glifosato presenta los mayores coeficientes de adsorción comparado con Atrazina y Clorpirifos.

3.4 Porcentajes de adsorción y desorción para los ^{14}C -plaguicidas en los suelos

Se determinó el porcentaje de adsorción y desorción de los suelos en estudio. En la tabla 11, se presentan los porcentajes promedios de adsorción de cada plaguicida en los cinco suelos (Anexo 4), y en la tabla 12 se presentan los porcentajes promedios de desorción (Anexo 5).

Tabla 11: Porcentaje de adsorción de los ^{14}C -plaguicidas, en los suelos en estudio.

Suelo	Porcentaje de adsorción (%) \pm DS		
	^{14}C -Atrazina	^{14}C -Glifosato	^{14}C -Clorpirifos
Serie Rancagua	50,1 \pm 0,1	93,3 \pm 0,4	80,4 \pm 1,2
Serie O'Higgins	62,3 \pm 1,1	94,3 \pm 1,4	89,9 \pm 0,6
Serie Zapallar	71,7 \pm 1,2	99,5 \pm 0,1	91,9 \pm 0,6
Asociación La Lajuela	67,3 \pm 2,1	97,0 \pm 0,2	93,2 \pm 0,4
Serie Quillota	62,5 \pm 1,6	94,9 \pm 0,2	93,9 \pm 0,5

Los porcentajes de adsorción fueron calculados en base a la cantidad total de producto agregado al suelo (Anexo 4). Se observan claras diferencias entre los 3 productos, Atrazina es menos retenida en los suelos que Glifosato y Clorpirifos. Las mayores capacidades de adsorción para Atrazina están en los suelos Serie Zapallar y Asociación La Lajuela.

Es interesante observar el comportamiento de Glifosato, donde el producto es adsorbido casi completamente (sobre un 90%) en todos los suelos sin diferencias significativas. El suelo Serie Zapallar, presenta una alta capacidad de adsorción para los tres plaguicidas, en contraste con el suelo Serie Rancagua, que presenta la menor capacidad de adsorción. En los suelos Serie O'Higgins y Quillota, se observan porcentajes de adsorción muy similares para Atrazina. También se obtuvo resultados similares para Glifosato, pero se observó otro comportamiento con el plaguicida Clorpirifos, obteniéndose porcentajes de adsorción distintos, siendo máxima la adsorción en el suelo Serie Quillota (93,9%).

Tabla 12: Porcentaje de desorción de los ^{14}C -plaguicidas, en los suelos en estudio.

Suelo	Porcentaje de desorción (%) \pm DS		
	^{14}C -Atrazina	^{14}C -Glifosato	^{14}C -Clorpirifos
Serie Rancagua	39,1 \pm 0,6	3,9 \pm 0,1	12,1 \pm 0,4
Serie O'Higgins	26,9 \pm 0,3	3,8 \pm 0,1	5,2 \pm 0,1
Serie Zapallar	22,1 \pm 1,1	0,3 \pm 0,02	3,3 \pm 0,1
Asociación La Lajuela	23,6 \pm 0,4	1,4 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1
Serie Quillota	29,9 \pm 0,5	4,4 \pm 0,1	2,4 \pm 0,2

Siguiendo la tendencia observada en la capacidad de adsorción, Atrazina además de ser el plaguicida menos retenido, es él que se desorbe desde los suelos en mayor proporción, comparado con Glifosato y Clorpirifos. En la desorción de Atrazina y Glifosato, destaca el suelo Serie Zapallar, seguido del suelo Asociación La Lajuela, debido a los bajos valores.

La desorción de Clorpirifos es similar a la de Glifosato, aunque los porcentajes son ligeramente mayores, excepto para el suelo Serie Rancagua, donde la diferencia entre la desorción de éstos plaguicidas es mayor.

3.5 Recuperación del método

Con el objetivo de determinar la recuperación del método, se obtuvo la cantidad real de plaguicida adsorbido por el suelo, mediante la combustión de éste (Anexo 7). Se combustionaron las muestras de las curvas de adsorción para los tres plaguicidas en estudio (Anexo 8). En la tabla 13, se muestran los valores obtenidos.

Tabla 13: Porcentajes (%) de recuperación para ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos determinados mediante la combustión de los suelos.

Serie	Recuperación (%) de ^{14}C -Atrazina	Recuperación (%) de ^{14}C -Glifosato	Recuperación (%) de ^{14}C -Clorpirifos
Rancagua	$96,7 \pm 1,6$	$92,4 \pm 3,7$	ND
O'Higgins	$99,1 \pm 8,9$	$97,0 \pm 1,9$	$90,5 \pm 12,5$
Zapallar	$88,2 \pm 12,1$	$86,9 \pm 7,0$	$97,4 \pm 7,9$
Asociación La Lajuela	$91,3 \pm 3,4$	$75,0 \pm 8,9$	$93,2 \pm 13,0$
Quillota	$91,2 \pm 0,8$	$91,0 \pm 3,7$	$64,3 \pm 9,9$

ND: No determinado

IV. DISCUSIÓN

En este trabajo se determinó mediante técnicas isotópicas, las isothermas de adsorción ajustadas a la ecuación de Freundlich, de los plaguicidas ^{14}C -Atrazina, ^{14}C -Glifosato y ^{14}C -Clorpirifos, en cinco suelos de uso agrícola: Serie Quillota (Quinta Región), Serie Rancagua, Serie O'Higgins, y Asociación La Lajuela (Sexta región), y Serie Zapallar (Séptima Región), utilizando la técnica de equilibrio en Batch.

De acuerdo a las isothermas de adsorción obtenidas, se encontraron diferencias entre los plaguicidas. Todos los resultados obtenidos estaban dentro de los límites de detección y cuantificación determinados.

Los factores de linearización (n) obtenidos, los cuales determinan la intensidad de adsorción (y por lo tanto la forma de la isoterma), para Atrazina y Clorpirifos, fueron menores a 1, en el caso de Glifosato, fueron menores a 1 en los suelos Serie Rancagua y O'Higgins, por lo tanto, corresponden a isothermas de tipo L, lo cual implica que la cantidad de plaguicida adsorbida aumenta rápidamente con el incremento de la concentración de éste, en cambio al subir el rango, la adsorción se aproxima lentamente a un máximo, por lo que el K_d disminuye (Beltrán y col., 1995).

Para las isothermas de Glifosato en los suelos Serie Zapallar, Asociación La Lajuela y Quillota, se encontraron valores de n cercano a la unidad, en los dos últimos suelos, los valores fueron ligeramente mayores a 1 (1,01 y 1,02 respectivamente), y en el suelo Serie Zapallar la desviación fue mayor (1,1). Un valor de n igual a 1, implica que existe una relación lineal entre C_e y C_s , y además K_f coincide con K_d . Un valor de n mayor a 1, indica que la forma de la isoterma no es lineal (Conceição, 2004). Para estos tres suelos con Glifosato, se observa que a medida que aumenta la desviación

de la unidad para el coeficiente n , se hacen mayores las diferencias entre K_f y K_d , así el suelo Serie Zapallar, con el mayor valor de n , presentó la mayor diferencia ($K_f = 649 \text{ L Kg}^{-1}$ y $K_d = 386 \text{ L Kg}^{-1}$), y los suelos Asociación La Lajuela ($K_f = 67 \text{ L Kg}^{-1}$ y $K_d = 65 \text{ L Kg}^{-1}$) y Serie Quillota ($K_f = 41 \text{ L Kg}^{-1}$ y $K_d = 37 \text{ L Kg}^{-1}$), cuya desviación es menor, presentaron diferencias menos significativas.

El coeficiente n , se relaciona con el grado de heterogeneidad de las superficies de adsorción del suelo (Coquet, 2002), una isoterma no lineal indica que existe una competencia por los sitios de adsorción entre solutos, además la adsorción no lineal a bajas concentraciones, podría estar seguida por una adsorción lineal a concentraciones más altas (Don Wauchope y col., 2002).

Clorpirifos, de acuerdo a las isotermas obtenidas, también presenta una importante adsorción en los suelos. La adsorción de un plaguicida no puede ser descrita por un único mecanismo, y los mecanismos involucrados en la adsorción de Clorpirifos no han sido extensamente investigados, aunque se asume comúnmente, que la asociación con la materia orgánica sería el mecanismo principal (Racke, 1993).

En el caso de Atrazina, las isotermas de adsorción obtenidas muestran que este plaguicida es menos retenido en los suelos que Glifosato y Clorpirifos.

De acuerdo a los valores obtenidos de los coeficientes de adsorción (K_d) y coeficiente normalizado (K_{oc}), determinados partir de las isotermas de adsorción, se observan diferencias para el mismo plaguicida en los distintos suelos. Glifosato presenta los mayores coeficientes de adsorción comparado con los otros plaguicidas.

Atrazina presenta los valores más bajos de K_d , y en cuanto a los valores de K_{oc} (INE, 2011), éste se considera como bajo en el suelo Serie O'Higgins, lo que implica una adsorción débil (K_{oc} menor a 100), para los demás suelos, el K_{oc} es bajo pero con una adsorción moderada (K_{oc} entre 100 y 1000).

En general, los compuestos con bajos valores de K_{oc} , como los encontrados para el herbicida Atrazina, se encuentran débilmente adsorbidos y por lo tanto son más móviles en los suelos. Este herbicida debido a sus características químicas y las interacciones que presenta, tiene posibilidades de lixiviar desde el suelo pudiendo alcanzar otros compartimentos ambientales (Díaz, 2007).

Los K_d de Glifosato en el suelo Serie Zapallar, indican que el plaguicida es fuertemente adsorbido por lo cual será prácticamente inmóvil, además, probablemente sea resistente a la degradación microbiana. Los K_{oc} obtenidos en los suelos para este herbicida, son altos (INE, 2011), con una adsorción que se considera moderada a fuerte, excepto para el suelo Serie Zapallar, donde con el K_{oc} sobre 10.000 L Kg^{-1} , se considera una adsorción fuerte.

Es interesante observar los resultados obtenidos con Clorpirifos, donde hay claras diferencias entre los coeficientes de adsorción, siendo mínimo ($8,2 \text{ L Kg}^{-1}$) en el suelo Serie Rancagua, con bajo contenido de materia orgánica y alto contenido de arcilla, y es máximo en el suelo Serie Quillota, cuyo contenido de materia orgánica (5,7%) es alto al igual que su contenido de arcillas (35%), estos resultados podrían indicar que la adsorción depende principalmente del contenido de materia orgánica presente en los suelos, sin embargo, en el suelo Serie O'Higgins, a pesar de tener el mismo contenido de materia orgánica que el suelo Quillota, presenta el segundo K_d

(17,9 L Kg⁻¹) más bajo, por lo tanto, no se pueden asociar los resultados obtenidos a la interacción del plaguicida con un único constituyente del suelo. En cuanto a los Koc para Clorpirifos, la adsorción en suelos es moderada, excepto en el suelo Asociación La Lajuela, donde es moderada a fuerte (INE, 2011).

En cuanto a los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción y desorción (%), se encontró que el orden de adsorción es Glifosato > Clorpirifos > Atrazina, y el orden inverso para la desorción.

Glifosato se adsorbe en todos los suelos, sobre un 90%, independiente de la cantidad de producto agregado al suelo, además se obtuvo bajos porcentajes de desorción (entre 0,3 % y 4,4%) lo que demuestra la baja movilidad que presenta este herbicida dada la tendencia de quedar adsorbido en las partículas del suelo.

La baja desorción encontrada en los suelos en estudio, no implica que el Glifosato será totalmente inmóvil en estos suelos, ya que si la adsorción de este herbicida es mediante la interacción de ésta molécula con la materia orgánica soluble en agua, o con partículas de arcilla y óxidos metálicos presentes en el suelo, podría existir un transporte coloide-facilitado de Glifosato, pudiendo alcanzar otros compartimentos ambientales (Vereecken, 2005).

En los suelos Serie O`Higgins y Quillota, se observaron porcentajes de adsorción muy similares para Atrazina, estos suelos tienen el mismo contenido de materia orgánica (5,7%), y difieren en el contenido de arcilla, siendo mayor en el suelo Serie Quillota (35%). También se obtuvo resultados similares para la capacidad de adsorción de Glifosato, pero al igual que los resultados encontrados en la

determinación de K_d y K_{oc} , se observó otro comportamiento con el plaguicida Clorpirifos, obteniéndose porcentajes de adsorción distintos, siendo máxima la adsorción en el suelo Serie Quillota (93,9%).

Siguiendo la tendencia observada en los porcentajes de adsorción, Atrazina además de ser el plaguicida menos retenido, es desorbido desde los suelos en mayor proporción. Este hecho sugiere, que en los suelos, cuyo contenido de materia orgánica es bajo, especialmente en el Serie Rancagua, la Atrazina podría lixiviar en forma importante. La desorción de Atrazina en general es significativa en los cinco suelos, y esto determina la cantidad de éste herbicida que puede llegar a lixiviar y por lo tanto, llegar a contaminar aguas subterráneas.

En la desorción de Atrazina y Glifosato, destaca el suelo Serie Zapallar, seguido del suelo Asociación La Lajuela, ambos con altos porcentajes de materia orgánica, en donde la desorción de los plaguicidas, es evidentemente menor que en los demás suelos, por lo tanto, el rol de la materia orgánica sobre la adsorción de ambos productos es importante.

Para el caso de Atrazina, este hecho concuerda con lo informado en la literatura, donde se indica que la Atrazina es capaz de interactuar con los ácidos húmicos de la materia orgánica a través de la formación de enlaces covalentes, lo cual causa la menor desorción de Atrazina en suelos con altos contenidos de materia orgánica. En este estudio, la mayor desorción encontrada en el suelo Serie Rancagua, alto en contenido de arcillas y bajo en cantidad de materia orgánica, sugiere que las interacciones de Atrazina con la materia orgánica son más estables que las que se producen con la fracción arcilla (Díaz, 2007).

La desorción de Clorpirifos es similar a la de Glifosato, aunque los porcentajes son ligeramente mayores, excepto para el suelo Serie Rancagua, donde la diferencia entre la desorción de éstos plaguicidas es mayor. Según lo encontrado en la literatura (Racke, 1993), la materia orgánica de los suelos sería la responsable de la inmovilidad de Clorpirifos en los suelos, por lo tanto, los mayores porcentajes de desorción de este insecticida se dan en los suelos con menor cantidad de materia orgánica, tal como se dió en el caso del suelo Serie Rancagua, pero de acuerdo a los resultados obtenidos, no es posible afirmar que el contenido de materia orgánica sea el único constituyente involucrado en la adsorción-desorción de Clorpirifos, ya que como se demostró con los resultados obtenidos, en los suelos Serie O`Higgins y Quillota, cuyo contenido de materia orgánica es idéntico, se esperaba obtener porcentajes de desorción muy similares, pero esto no ocurrió, por lo tanto, la adsorción-desorción de Clorpirifos parece depender de diversos factores.

En resumen, en este estudio, el Glifosato presenta la mayor adsorción en los suelos. La alta capacidad de adsorción para Glifosato en suelos, ya ha sido informada en la literatura (Vereecken, 2005). El Glifosato es una pequeña molécula que puede entrar con facilidad en las interláminas de los minerales de arcilla, pudiendo formar enlaces covalentes con metales como Aluminio y Hierro, además, es capaz de unirse a través de puentes de hidrógeno con las sustancias húmicas (Bozzo de B., 2010). Aunque no existe un consenso sobre el rol que ejerce la materia orgánica y las arcillas en la adsorción de éste plaguicida (Maitre y col., 2008), actualmente, varios autores sostienen que la materia orgánica no se relaciona con la adsorción de Glifosato, debido a que la misma compite con la molécula de éste herbicida por los sitios de adsorción en los minerales de arcilla (Bozzo de B., 2010). Este hecho fue estudiado por Day et. Al

(citado por Vereecken, 2005), quién encontró que la materia orgánica del suelo tiene una mayor afinidad por la adsorción sobre el mineral de goetita, que Glifosato, por lo tanto, en presencia de éste mineral, la materia orgánica actuaría como un inhibidor de la adsorción.

El segundo plaguicida de este estudio, que presenta una alta retención, aunque en menor medida que Glifosato, el Clorpirifos, es una molécula polar y de mayor tamaño, por lo que se ve dificultada su adsorción en los minerales de arcilla del suelo, por lo tanto, presenta una mayor afinidad por la materia orgánica. Este plaguicida debido a los enlaces tipo P=S, es adsorbido de forma importante por la materia orgánica, especialmente por los ácidos fúlvicos a través de residuos ligados (Carvajal, 2007).

Finalmente, el plaguicida menos retenido fue Atrazina, esta menor adsorción puede ser explicada por los mecanismos involucrados en éste fenómeno. La adsorción de Atrazina en su forma neutra (debido al pH de los suelos en estudio no se encuentra ionizada), se atribuye a la combinación de interacciones de tipo hidrofóbicas, que involucran a los nanositos de carga en la superficie de los siloxanos e interacciones polares que se dan entre los nitrógenos presentes en el anillo de la molécula de Atrazina, y las moléculas de agua que se encuentran solvatando los cationes de la intercapa (Díaz, 2007). Al igual que para Clorpirifos, es importante el rol que ejerce la materia orgánica en la adsorción de este herbicida. Se ha encontrado que en suelos con bajo contenido de materia orgánica, como en el suelo Serie Rancagua, Atrazina muestra una mayor afinidad de adsorción por los minerales de arcilla y óxidos de hierro. Estos constituyentes favorecen la adsorción debido a la mayor área superficial

que poseen, y la presencia de grupos como silanos y aluminos, los cuales están disponibles para la adsorción de moléculas no cargadas, como la Atrazina (Briceño, 2009).

En cuanto a la recuperación para Atrazina, estuvo entre 88 y 99%, y para Glifosato entre 75 y 97%, lo cual se considera una buena recuperación. Para Clorpirifos, la recuperación fue mayor al 90%, excepto en el suelo Serie Quillota, donde se recuperó un 64,3%.

V. CONCLUSIONES

- Las isothermas de adsorción obtenidas para ^{14}C -Atrazina y ^{14}C -Clorpirifos, ajustadas al modelo de adsorción de Freundlich, muestran que estos plaguicidas tienen una adsorción lineal en los suelos, y para ^{14}C -Glifosato, se encontró dos tipos de isothermas, lineales y no lineales. De acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos, la adsorción de estos plaguicidas en suelos se modela bien a través de la ecuación de Freundlich.
- Los resultados de K_d y K_{oc} encontrados para ^{14}C -Atrazina, muestran que presenta una moderada adsorción en suelos, ^{14}C -Glifosato presenta una adsorción moderada a fuerte y ^{14}C -Clorpirifos se adsorbe con mayor intensidad que ^{14}C -Atrazina pero menor que ^{14}C -Glifosato, variando su adsorción de moderada hasta moderada a fuerte.
- De acuerdo a los porcentajes de adsorción y desorción obtenidos, ^{14}C -Atrazina presenta probabilidades de lixiviar, y ^{14}C -Glifosato, podría considerarse inmóvil debido a la alta capacidad de retención de los suelos. En el caso de ^{14}C -Clorpirifos, los suelos presentan una alta capacidad de retención y en cuanto a la desorción, presenta porcentajes mayores que ^{14}C -Glifosato.
- La técnica isotópica utilizada para determinar la adsorción de Atrazina, Glifosato y Clorpirifos en muestras de suelos agrícolas, demostró ser apropiada para llevar a cabo estudios de adsorción en matrices complejas como el suelo, ya que presenta bajos límites de detección y cuantificación, permitiendo la utilización de cantidades mínimas de plaguicidas. Además permite determinar la

adsorción de un plaguicida ya sea a través de la cuantificación de la cantidad no adsorbida o la adsorbida por el suelo.

- De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró que el principal constituyente de los suelos, involucrado en el proceso de adsorción de los plaguicidas ^{14}C -Atrazina y ^{14}C -Glifosato, es la materia orgánica, encontrándose una mayor adsorción sobre aquellos suelos con alto contenido de materia orgánica. En el caso de ^{14}C -Clorpirifos, la adsorción parece depender de diversos factores.

VI REFERENCIAS

AKTAR Md. W, SENGUPTA D., CHOWDURY A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. [en línea]. *Interdisc Toxicology*. Vol. 2(1):1-12. <<http://www.setox.eu/intertox & versita.com/science/medicine/it/>> [consulta: 10 Marzo 2012].

BERGEL S., Daniela.2004.Estimación del destino ambiental de los pesticidas empleados en sistemas agroforestales de la cuenca del estero Peupeu en la comuna de Lautaro, IX Región. Tesis (Licenciado en Recursos Naturales). Temuco, Chile. Universidad Católica de Temuco, Facultad de Ciencias.156 p.

BRUNA G., Felipe. 2010. Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Memoria (Doctor). Córdoba, España. Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias. 307 p.

BELTRAN, J., HERNANDEZ, F., MORELL, I.1995. Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en Batch [en línea]. Castellón, España. Ed.Gonzalo,J.M.<[http://abe.ufl.edu/carpena/files/pdf/zona_no_saturada/avances en la investigacion v2/c18_257_268.pdf](http://abe.ufl.edu/carpena/files/pdf/zona_no_saturada/avances_en_la_investigacion_v2/c18_257_268.pdf)> [consulta: 02 de Agosto 2011].

BOZZO DE B., María A. 2010. Persistencia del glifosato y efecto de sucesivas aplicaciones en el cultivo de soja en agricultura continua en siembra directa sobre parámetros biológicos del suelo. Tesis (Magíster en Ciencias Ambientales). Montevideo, Uruguay, Universidad de la República. 135 p.

BRICEÑO M., Gabriela E. 2009. Influencia de la aplicación de purines de origen bovino sobre la persistencia de atrazina en suelo de uso agrícola: Estudios de adsorción y degradación. Tesis (Doctor). Temuco, Universidad de la Frontera. 113 p.

CACERES T., MAESTRONI B., RATHOR N., FERRIS I. 2010. Measuring ¹⁴C-carbofuran soil sorption. FAO/IAEA Agriculture and Biotechnology Laboratory, Seibersdorf. Food and Environmental Protection Laboratory. C7-RLA-5053-002 Training Course.CRÚZ-GUZMÁN, A. Marta. 2007. La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Sevilla, Universidad de Sevilla. 223 p.

CAMARDA Rojas, Gabriela P. 2005. Determinación de la vida media del pesticida clorpirifos (¹⁴C) en un suelo agrícola de la VI Región mediante el uso de técnicas isotópicas. Tesis (Químico Ambiental). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias.111 p.

CARVAJAL San Martín, Virginia E.2007. Determinación de la biodegradación en condiciones controladas y degradación en condiciones ambientales de glifosato (¹⁴C) y clorpirifos (¹⁴C) en un suelo de la VI Región mediante el uso de técnicas isotópicas. Tesis (Químico Ambiental). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias. 132 p.

CCHEN-DAN. 2011. Procedimiento para la determinación de las isotermas de adsorción en suelos. PRT DAN 005, REV. N° 2.

CCHEN-DMN. 2011. Informe DRX N° 277/11, Análisis por difracción de rayos X. CCHEN, Depto. De Materiales Nucleares, Servicio de caracterización de materiales.

CIREN. 1964. Centro de Información de Recursos Naturales. Suelos, Descripciones proyecto aerofotogramétrico, Chile/O.E.A/B.I.D. [en línea] <<http://www.bibliotecadigital.ciren.cl/>> [consulta: 30 de Abril de 2012].

CIREN. 1996. Centro de información de recursos naturales. Estudio agrológico Región Metropolitana. Descripciones de suelos. Materiales y símbolos. [en línea] <<http://www.bibliotecadigital.ciren.cl/>> [consulta: 12 de Agosto 2011].

CIREN-Chile. 2002. Estudio agrológico VI Región. Descripción de suelos, materiales y símbolos. Tomo II. 546 p.

CIREN. 2012. Centro de información de recursos naturales. Estudio integral de riego de la cuenca del río Mataquito. Tomo C, Suelos.[en línea] <<http://www.bibliotecadigital.ciren.cl/>> [consulta: 30 de Abril 2011].

COMISIÓN CHILENA DE ENERGÍA NUCLEAR. 2011. Departamento de Aplicaciones Nucleares, Sección Agricultura. Comunicación personal.

COMISIÓN CHILENA DE ENERGÍA NUCLEAR. 2012. Radioisótopos. [en línea] <http://www.cchen.cl/index.php?option=com_glossary&id=7> [consulta: 18 de Enero 2012].

CONCEIÇÃO F., María. 2004. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: Efecto de la adición de enmiendas orgánicas. Tesis (Doctor). Sevilla. Universidad de Sevilla, Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química agrícola. 388 p.

COQUET, Y. 2002. Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Management Science* 58: 69-78.

DÍAZ T., María V. 2007. Estudios del sistema suelo-surfactante-plaguicida en los procesos de adsorción y desorción de atrazina, MBT y clorpirifos. Tesis (Magíster en Química). Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 96 p.

DON WAUCHOPE y col. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability [en línea]. *Pest. Manag. Sci.* 58: 419-445. <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.489/full>> [consulta: 05 de Agosto 2011].

EDWIN, C. 1998. El origen de la vida. San Francisco, Editorial Reverté. 139 p.

FAO/IAEA. 2001. Use of isotope and radiation methods in soil and water management and crop nutrition. FAO/IAEA Agriculture and Biotechnology laboratory. Training course series 14.

FOOTPRINT. 2011. Pesticide properties database [en línea] <http://www.sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm> [consulta: 02 de Octubre 2011].

FUENTES, C.L., LOZANO DE YUNDA, A., GUERRERO-DALLOS, J.A., PÉREZ, L.E., OLARTE, I., ACEVEDO, B. 2003. Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo. Detección por HPCL y ^{14}C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña-Tolima. Agronomía Colombiana 21(1-2):29-48.

GONZÁLEZ-MÁRQUEZ L., y HANSEN, A. 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR063 Guasave, Sinaloa. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 26(3):587-599.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., y SMITH, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids: J. Chem. Soc., 3973-3993.

HANG, S., y SERENO, R. 2002. Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la provincia de Córdoba. Revista de Investigaciones Agropecuarias 31(3): 73-87.

HARRIS, D. 2007. Análisis químico cuantitativo, tercera edición. Editorial Reverté. 137 p.

IBARRA M., Carla. 2003. Sistema de gestión ambiental en la agrícola SAA Ltda. para el manejo de productos fitosanitarios. Tesis (Ingeniero de ejecución en Ambiente). Santiago, Chile. Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería. 138 p.

INE. 2011. Instituto Nacional de Ecología. Los plaguicidas y su transformación en el ambiente. [en línea] http://www.2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf [consulta: 06 de Agosto 2011].

IZOTOP. 2012. Institute of Isotopes Co. Ltd. C-14 labelled agrochemicals (pesticides-fungicides, herbicides, insecticides). [en línea] <http://www.izotop.hu/> [consulta: 05 de Septiembre 2011].

KOGAN, M. y PÉREZ, A. 2003. Herbicidas. Fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción. Santiago, Chile. Ediciones Universidad Católica de Chile. 333 p.

LIANG, B., YANG, CH., GONG, M., ZHAO, Y., ZHANG, J., ZHU, CH., JIANG, J., LI, SH. 2011. Adsorption and degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China. Journal of Environmental Management 92: 2229-2234.

MADRIGAL-MONARREZ, Ismael. 2004. Retención de plaguicidas en suelos de dispositivos amortiguadores: barreras de hierba y zonas arboladas: papel de las materias orgánicas. Tesis (Doctor). Estado de Morelos, México. Universidad Autónoma de Morelos, Institut Agronomique Paris-Grignon. 245 p.

MAITRE, M., LORENZATTI, E., LENARDON, A., ENRIQUE, S. 2008. Adsorción-desorción de glifosato en dos suelos argentinos. Natura Neotropicalis 39:19-31.

MORELL, I. y CANDELA, L. 1998. Plaguicidas, aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Castellón, Universitat Jaume I. 305 p.

MUÑOZ Q., María Teresa. 2011. Aspectos bioéticos en el control y aplicación de plaguicidas en Chile. Acta Bioethica 2011. 17(1):95-104.

NÚÑEZ S., J. 2000. Fundamentos de edafología, segunda edición. San José, Costa Rica, Editorial Euned. 188 p.

OECD. 2000. Guidelines for the testing of chemicals: Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method (Guideline 106) [en línea] <<http://www.oecd-ilibrary.org/>> [consulta: 09 de Agosto 2011].

OLIVEIRA JR., R.S, KOSKINEN, W.C., FERREIRA, F.A. 2000. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. Blackwell Science Ltd. Weed Research, 41: 97-110.

RACKE, K., LASKOWSKI, D., SCHULTZ, M. 1990. Resistance of Chlorpyrifos to enhanced biodegradation in soil. J. Agric. Food Chem. 38(6):1430-1436.

RACKE, K. 1993. Environmental fate of Chlorpyrifos. Environmental Contamination and Toxicology 131:1-80.

RACKE, K., STEELE, K.P., YODER, R.N., DICK, W.A., AVIDOV, E. 1996. Factors affecting the hydrolytic degradation of Chlorpyrifos in soil. J. Agric. Food Chem. 44:1582-1592.

RAMOS L., SOJO L.G, VREULS J.J, BRINKMAN U.A.T.H. 2000. Study of the fast competitive adsorption of pesticides in soils by simultaneous filtration and solid-phase extraction with subsequent GC-MS. Environ. Sci. Technol., 34: 1049-1055.

R.J.HARVEY INSTRUMENT Corporation Biological material oxidizer OX-500. Operation Manual. A semi-automated system for the preparation of biological and soil samples for liquid scintillation counting. 35 p.

RODRÍGUEZ R., CANDELA L., SALVADÓ V. 2006. Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros: Histerésis del proceso. En: Rodríguez R. y García A. (Eds). Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Madrid. Instituto geológico y minero de España. 715 p.

- RUÍZ N., Ramiro E. 2001. Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado. Tesis (Doctor). Tecomán, Universidad de Colima. 61 p.
- SADZAWKA, A., CARRASCO, M.A., GREZ, R., MORA, M., FLORES, H., NEAMAN, A. 2006. Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. Revisión 2006. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas INIA N° 34. Santiago, Chile. 164 p.
- SAG, 2008. Informe de venta de plaguicidas de uso agrícola en Chile, año 2008. Servicio Agrícola y Ganadero, División protección agrícola y forestal, subdepto. de plaguicidas y fertilizantes.
- SÁNCHEZ Martín, M.J., SÁNCHEZ Camazano, M. 1984. Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo [en línea] Salamanca, España. Adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo. <<http://digital.csic.es/bitstream/10261/12919/1/plaguicidas.pdf>> [consulta: 05 de Febrero 2012].
- SCHUETTE, J. 1998. Environmental fate of Glyphosate. Sacramento, Environmental Monitoring and Pest Management, Department of Pesticide Regulation.
- SEGUEL, O. 2011. Universidad de Chile, Depto. de suelos, Facultad de Agronomía. Comunicación personal.
- SIL. 2012. Sistema de información laboral. [en línea] <<http://www.sil.gob.cl/>> [consulta: 05 de Marzo 2012].
- SKOOG A., D., HOLLER J., F, NIEMAN A., T. 2001. Principios de análisis instrumental. 5° edición. Madrid, McGraw-Hill. 1028 p.
- VERECKEN, H. 2005. Mobility and leaching of Glyphosate: a review. Pest Management Science 61: 1139-1151.

VII ANEXOS

ANEXO 1

Procedimiento básico de protección radiológica para el trabajo en laboratorio (Carvajal, 2005)

1. Se deberá utilizar un dosímetro cada vez que se trabaje con radiación, el cual debe ser recambiado periódicamente.
2. Siempre trabajar acompañado.
3. No entrar al laboratorio en caso de presentar heridas expuestas.
4. Al emplear material con radiación, utilizar doble guante, así en caso de que el par exterior se rompa o contamine, no habrá contacto entre el material empleado y la piel.
5. Al manipular material radiactivo, se deberá trabajar en un mesón con cubierta plástica, y utilizar bandejas de algún material impermeable, cubiertas con papel absorbente.
6. De acuerdo al tipo de radiación con la cual se trabaje, dependerán las precauciones especiales que se tomarán, tales como la distancia que se debe mantener hacia la muestra, tipo de manipulación, y blindaje para reducir la exposición.
7. El material empleado con las muestras radiactivas, deberá luego de su uso, ser depositado en recipientes destinados para ello y debidamente rotulados, especificando que es material radiactivo.
8. Todos aquellos envases que contengan material radiactivo, deberán estar rotulados indicando isótopo, actividad, y fecha de preparación.
9. Los desechos sólidos y líquidos que se generados, se deben depositar en contenedores especialmente dispuestos para ello y debidamente rotulados indicando que se trata de desechos radiactivos.
10. Al terminar el trabajo en el laboratorio, se debe limpiar el lugar de trabajo con algún descontaminante y luego chequear la ausencia de radiación con un detector portátil.

ANEXO 2

Transformación de actividad (dpm) a concentración (mg L⁻¹)

Se transformó la actividad específica de cada plaguicida en dpm mg⁻¹, utilizando las relaciones siguientes relaciones:

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

$$2,22 \times 10^6 \text{ dpm} = 1 \text{ } \mu\text{Ci}$$

¹⁴C-Atrazina

Actividad específica : 6,46 MBq mg⁻¹

Actividad específica en dpm mg⁻¹ : 3,9 x 10⁸ dpm mg⁻¹

¹⁴C-GlifosatoActividad específica : 2,2 MBq mg⁻¹Actividad específica en dpm mg⁻¹ : 1,32 x 10⁸ dpm mg⁻¹¹⁴C-ClorpirifosActividad específica : 0,013 MBq mg⁻¹Actividad específica en dpm mg⁻¹ : 8,06 x 10⁵ dpm mg⁻¹

Luego, se transformaron las actividades leídas en dpm mL⁻¹ a mg L⁻¹.

Ejemplo con ¹⁴C-Glifosato

$$[5000 \text{ dpm mL}^{-1} * (1000 \text{ mL} / 1 \text{ L})] / 1,32 \text{ dpm mg}^{-1} = 0,038 \text{ mg L}^{-1}$$

ANEXO 3**Determinación de parámetros fisicoquímicos de los suelos en estudio**

Tabla 14: Curva de calibración de determinación de contenido de C orgánico

Carbono mg mL ⁻¹	Absorbancia (600 nm)
0	0,581
20	0,995
30	1,137
40	1,396
50	1,612

Tabla 15: Determinación de contenido de materia orgánica en los suelos.

Serie	Gramos de suelo	Absorbancia (600 nm)	C mg mL ⁻¹	% CO	%MO
Rancagua	1,014	0,807	11,53	1,31	2,25
	1,015	0,808	11,57	1,31	2,26
O'Higgins	1,002	1,144	28,04	3,31	5,68
	1,010	1,155	28,58	3,34	5,75
Zapallar	1,009	1,202	30,89	3,62	6,23
	1,005	1,205	31,03	3,65	6,28
A. La Lajuela	1,004	1,014	21,67	2,53	4,36
	1,008	0,997	20,84	2,43	4,17
Quillota	1,004	1,131	27,41	3,22	5,54
	1,006	1,162	28,93	3,40	5,58

Tabla 16: Curva de calibración de determinación de pH en los suelos.

pH buffer	mV (20°C)
2	276,3
4	165,4
6	48,6
7	-7,6
10	-170,6

Tabla 17: Determinación de pH en los suelos.

Serie	mV (20°C)	Promedio	pH
Rancagua	-11,4	-12,8	7,1
	-14,2		
O'Higgins	5,3	5,2	6,8
	5,0		
Zapallar	15,9	16,2	6,6
	16,4		
A. La Lajuela	22,0	21,9	6,5
	21,7		
Quillota	-51,7	-52,4	7,9
	-53,1		

Tabla 18: Determinación de conductividad (mS cm^{-1}) de los suelos.

Serie	mS cm^{-1} (25°C)	Promedio
Rancagua	1,00	1,02
	1,03	
O'Higgins	1,20	1,26
	1,31	
Zapallar	0,88	0,92
	0,95	
A. La Lajuela	0,55	0,55
	0,54	
Quillota	2,39	2,32
	2,24	

Tabla 19: Determinación de contenido de Nitrógeno de los suelos.

Muestra	mg de suelo	mL HCl 0,01 N	mL NaOH 0,01 N	% Nitrógeno	Promedio
Blanco	-	10	9,25	-	-
Rancagua	496,2	10	6,06	0,11	0,11
	490,5	10	6,13	0,11	
	497,2	10	5,91	0,12	
O'Higgins	493,1	10	0,96	0,26	0,26
	496,8	10	0,93	0,26	
	495,6	10	0,77	0,26	
Zapallar	494,0	15	3,95	0,31	0,31
	494,8	15	3,81	0,32	
	498,3	15	3,91	0,31	
A. La Lajuela	495,1	10	4,39	0,16	0,16
	494,3	10	4,27	0,16	
	493,4	10	3,91	0,17	
Quillota	498,7	15	3,69	0,32	0,32
	494,8	15	3,91	0,31	

ANEXO 4

Determinación de la cantidad de plaguicida adsorbido por el suelo, Kd y Koc

Para determinar la concentración de plaguicida adsorbido por el suelo, se midió la actividad (dpm) presente en 1 mL de sobrenadante (B), luego del tiempo de equilibrio y a la vez, se cuantificó la actividad en el blanco suelo (C), al restar éste último valor a la actividad del sobrenadante, se obtienen los dpm mL⁻¹ no adsorbidos por el suelo, corregidos (D). Luego, para determinar la cantidad de plaguicida adsorbido por el suelo (E), se restó de los dpm mL⁻¹ agregados a la muestra al inicio (A), la actividad del sobrenadante (D). A continuación se muestra un ejemplo de cálculo:

Tabla 20: Ejemplo de cálculo porcentaje de adsorción del plaguicida en el suelo.

(A) dpm mL ⁻¹ agregados	(B) dpm mL ⁻¹ del sobrenadante	(C) dpm mL ⁻¹ del blanco	(D) dpm mL ⁻¹ corregidos	(E) dpm adsorbidos	Porcentaje de adsorción (%)
			(B) – (C)	(A) – (D)	$\frac{(E) \times 100}{(A)}$
5.000	549.2	58.4	490.7	4.504,5	90,2

Con la cantidad de plaguicida adsorbido y no adsorbido por el suelo, es posible determinar la cantidad de plaguicida no adsorbido en equilibrio (Ce) y adsorbido en equilibrio (Cs):

$$Ce \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \text{mg L}^{-1} \text{ de plaguicida agregados} \times \frac{\text{dpm mL}^{-1} \text{ del sobrenadante corregidos}}{\text{dpm mL}^{-1} \text{ agregados}}$$

$$Cs \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)} = (\text{mg L}^{-1} \text{ de plaguicida agregados} - Ce) \times (0,01/0,05)$$

Donde,

0,01 son los litros de solución con que se agitó el suelo

0,05 son los kilogramos de suelo utilizados en el estudio

Con los valores de Ce y Cs, se calcula Kd:

$$Kd = Cs / Ce$$

Con el valor de Kd, se calcula Koc: $Koc = (Kd \times 100) / \% CO$

En la siguiente tabla, se presenta una clasificación de la adsorción de los plaguicidas en suelos, de acuerdo al valor de Koc:

Tabla 21: Clasificación de la adsorción de los plaguicidas al suelo, de acuerdo al Koc (INE, 2011).

Koc (Kg L ⁻¹)	Adsorción del plaguicida al suelo
10 – 100	Débil
100 – 1000	Moderada
1000 – 10.000	Moderada a fuerte
10.000 – 100.000	Fuerte
> 100.000	Muy fuerte

Los resultados obtenidos en cada punto de las curvas de adsorción de los tres plaguicidas en cada suelo, se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 22: Adsorción de ¹⁴C-Atrazina en el suelo Serie Rancagua.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción ± DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) ± DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) ± DS (CV)
1.250	635,2	628,6	49,8 ± 1,2 (2,4)	2,0 ± 0,1 (4,8)	152 ± 7,3 (4,8)
	611,5				
	639,3				
2.500	1211,2	1232,1	50,7 ± 0,8 (1,5)	2,1 ± 0,1 (3,1)	157 ± 4,6 (2,9)
	1249,9				
	1236,1				
5.000	2491,5	2461,2	50,8 ± 0,7 (1,4)	2,1 ± 0,1 (2,9)	158 ± 4,6 (2,9)
	2484,9				
	2422,4				
10.000	4988,6	4988,1	50,1 ± 0,5 (1,1)	2,0 ± 0,1 (2,2)	153 ± 2,8 (1,8)
	5012,3				
	4963,6				
20.000	10008,6	10169,1	49,2 ± 0,9 (1,8)	1,9 ± 0,1 (3,4)	148 ± 5,1 (3,4)
	10150,8				
	10348,0				

Tabla 23: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en el suelo Serie O'Higgins

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
1.250	457,8	470,5	62,4 \pm 1,0 (1,7)	3,3 \pm 0,1 (4,4)	100 \pm 4,4 (4,4)
	483,9				
	469,2				
2.500	890,8	912,8	63,5 \pm 0,7 (1,2)	3,5 \pm 0,1 (3,1)	105 \pm 3,3 (3,1)
	927,7				
	920,0				
5.000	1831,4	1875,1	62,5 \pm 0,7 (1,2)	3,3 \pm 0,1 (3,2)	101 \pm 3,2 (3,2)
	1880,9				
	1912,9				
10.000	4033,7	3913,4	60,9 \pm 0,9 (1,6)	3,1 \pm 0,1 (3,9)	94 \pm 3,7 (3,9)
	3834,3				
	3872,2				
20.000	7502,4	7541,2	62,3 \pm 0,5 (0,8)	3,3 \pm 0,1 (2,1)	100 \pm 2,1 (2,1)
	7654,9				
	7466,3				

Tabla 24: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en el suelo Serie Zapallar

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
1.250	336,2	351,2	71,9 \pm 1,1 (1,5)	5,1 \pm 0,3 (5,4)	141 \pm 7,6 (5,4)
	356,4				
	361,0				
2.500	708,5	703,1	71,9 \pm 0,8 (1,1)	5,1 \pm 0,2 (3,8)	141 \pm 5,4 (3,8)
	680,2				
	720,5				
5.000	1394,7	1359,8	72,8 \pm 0,6 (0,9)	5,4 \pm 0,2 (3,2)	148 \pm 4,7 (3,2)
	1352,0				
	1332,7				
10.000	2723,8	2787,3	71,7 \pm 0,7 (1,0)	5,1 \pm 0,2 (3,7)	140 \pm 5,1 (3,7)
	2849,2				
	2788,8				
20.000	6032,1	6034,1	69,8 \pm 0,4 (0,6)	4,6 \pm 0,1 (1,9)	128 \pm 2,4 (1,9)
	6109,0				
	5961,1				

Tabla 25: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en el suelo Asociación La Lajuela

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
1.250	401,7	401,0	67,9 \pm 1,5 (2,2)	4,2 \pm 0,3 (6,8)	171 \pm 12 (6,8)
	419,2				
	382,3				
2.500	755,5	753,8	69,8 \pm 0,8 (1,1)	4,6 \pm 0,1 (1,6)	187 \pm 2,9 (1,6)
	754,7				
	753,0				
5.000	1524,5	1573,8	68,5 \pm 0,8 (1,2)	4,4 \pm 0,2 (3,9)	176 \pm 6,9 (3,9)
	1583,2				
	1613,7				
10.000	3485,8	3434,1	65,7 \pm 0,6 (0,9)	3,8 \pm 0,1 (2,6)	154 \pm 3,9 (2,6)
	3450,6				
	3365,9				
20.000	7054,8	7199,0	64,0 \pm 0,7 (1,1)	3,6 \pm 0,1 (3,1)	144 \pm 4,4 (3,1)
	7206,9				
	7335,2				

Tabla 26: Adsorción de ^{14}C -Atrazina en el suelo Serie Quillota

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
1.250	445,8	448,2	64,1 \pm 0,6 (0,9)	3,6 \pm 0,1 (2,5)	108 \pm 2,7 (2,5)
	451,3				
	447,6				
2.500	942,7	942,2	62,3 \pm 0,8 (1,3)	3,3 \pm 0,1 (3,5)	100 \pm 3,5 (3,5)
	920,6				
	963,3				
5.000	1808,4	1806,7	63,9 \pm 0,6 (1,0)	3,5 \pm 0,1 (2,6)	107 \pm 2,8 (2,6)
	1777,3				
	1834,4				
10.000	3770,5	3780,7	62,2 \pm 0,4 (0,7)	3,3 \pm 0,1 (1,8)	99 \pm 1,8 (1,8)
	3805,3				
	3766,4				
20.000	7899,7	7991,9	60,0 \pm 0,4 (0,7)	3,0 \pm 0,1 (1,8)	91 \pm 1,6 (1,8)
	8064,9				
	8011,2				

Tabla 27: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en el suelo Serie Rancagua

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	326.9	323,3	93,5 \pm 0,3 (0,3)	29 \pm 1,5 (5,1)	2219 \pm 113 (5,1)
	325.7				
	317.4				
10.000	666.8	639,1	93,6 \pm 0,3 (0,4)	29 \pm 1,6 (5,6)	2239 \pm 125 (5,6)
	641.9				
	608.6				
20.000	1340.6	1329,8	93,4 \pm 0,2 (0,2)	28 \pm 0,9 (3,0)	2147 \pm 65 (3,0)
	1293.2				
	1355.5				
40.000	2799.0	2724,2	93,2 \pm 0,2 (0,2)	27 \pm 0,8 (3,0)	2091 \pm 62 (3,0)
	2738.2				
	2635.3				
80.000	5808.9	5771,9	92,8 \pm 0,1 (0,1)	28 \pm 0,4 (1,7)	1964 \pm 33 (1,7)
	5670.7				
	5836.2				

Tabla 28: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en el suelo Serie O'Higgins.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	279.4	276,8	94,5 \pm 0,1 (0,1)	34 \pm 0,8 (2,2)	1030 \pm 23 (2,2)
	280.3				
	270.6				
10.000	565.1	563,5	94,4 \pm 0,1 (0,1)	34 \pm 0,5 (1,5)	1011 \pm 16 (1,5)
	562.8				
	562.8				
20.000	1126.8	1125,6	94,4 \pm 0,1 (0,1)	34 \pm 0,4 (1,3)	1010 \pm 13 (1,3)
	1130.5				
	1119.6				
40.000	2292.5	2258,5	94,4 \pm 0,1 (0,1)	33 \pm 0,6 (1,9)	1007 \pm 19 (1,9)
	2231.0				
	2252.0				
80.000	4568.4	4681,9	94,1 \pm 0,1 (0,1)	32 \pm 0,7 (2,2)	1005 \pm 27 (2,6)
	4719.9				
	4757.3				

Tabla 29: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en el suelo Serie Zapallar.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	26,6	29,5	99,4 \pm 0,1 (0,1)	339 \pm 30 (8,9)	9331 \pm 833 (8,9)
	30,6				
	31,3				
10.000	56,2	54,2	99,5 \pm 0,1 (0,1)	367 \pm 15 (4,2)	10.122 \pm 424 (4,2)
	51,8				
	54,5				
20.000	110,3	104,7	99,5 \pm 0,1 (0,1)	380 \pm 18 (4,7)	10.479 \pm 489 (4,7)
	100,8				
	103,0				
40.000	213,1	204,2	99,5 \pm 0,1 (0,1)	391 \pm 19 (4,8)	10.760 \pm 519 (4,8)
	199,1				
	200,4				
80.000	373,7	380,7	99,5 \pm 0,1 (0,1)	419 \pm 15 (3,6)	11.535 \pm 417 (3,6)
	379,9				
	388,7				

Tabla 30: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en el suelo Asociación La Lajuela.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	139,9	153,5	96,9 \pm 0,3 (0,3)	64 \pm 5,7 (8,9)	2564 \pm 228 (8,9)
	147,4				
	163,3				
10.000	279,5	294,4	97,1 \pm 0,2 (0,2)	66 \pm 4,7 (7,1)	2673 \pm 189 (7,1)
	291,5				
	307,7				
20.000	595,2	605,3	97,0 \pm 0,1 (0,1)	64 \pm 4,2 (6,6)	2594 \pm 171 (6,6)
	573,5				
	636,7				
40.000	1283,9	1238,8	96,9 \pm 0,2 (0,2)	63 \pm 3,5 (5,5)	2531 \pm 139 (5,5)
	1176,6				
	1251,5				
80.000	2298,6	2335,7	97,1 \pm 0,1 (0,1)	67 \pm 1,6 (2,4)	2684 \pm 64 (2,4)
	2296,3				
	2393,1				

Tabla 31: Adsorción de ^{14}C -Glifosato en el suelo Serie Quillota.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	285,9	260,9	94,8 \pm 0,3 (0,4)	36 \pm 2,5 (6,7)	1101 \pm 74 (6,7)
	264,1				
	245,1				
10.000	481,7	513,8	94,9 \pm 0,3 (0,4)	37 \pm 2,5 (6,8)	1120 \pm 76 (6,8)
	507,5				
	552,2				
20.000	1055,7	1054,4	94,7 \pm 0,2 (0,2)	36 \pm 1,3 (3,6)	1087 \pm 39 (3,6)
	1073,4				
	1034,3				
40.000	2013,8	2010,0	95,0 \pm 0,1 (0,1)	38 \pm 0,5 (1,4)	1142 \pm 16 (1,4)
	2003,8				
	2012,6				
80.000	4066,8	4025,8	95,0 \pm 0,1 (0,1)	38 \pm 0,8 (2,0)	1119 \pm 52 (4,7)
	4000,0				
	4010,4				

Tabla 32: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en el suelo Serie Rancagua.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	903,8	899,7	82,0 \pm 0,6 (0,7)	9,1 \pm 0,3 (3,8)	697 \pm 26 (3,8)
	898,4				
	897,7				
10.000	1947,9	1937,6	80,6 \pm 1,0 (1,3)	8,4 \pm 0,6 (6,6)	638 \pm 42 (6,6)
	2060,9				
	1837,3				
15.000	3027,9	3035,2	79,8 \pm 0,6 (0,8)	7,9 \pm 0,3 (3,9)	602 \pm 24 (3,9)
	3061,0				
	3021,3				
20.000	4053,2	4152,5	79,2 \pm 1,0 (1,2)	7,6 \pm 0,4 (5,6)	584 \pm 33 (5,6)
	4074,3				
	4285,8				
50.000	9588,1	9789,3	80,4 \pm 0,3 (0,4)	8,2 \pm 0,2 (2,2)	628 \pm 14 (2,2)
	9836,8				
	9904,6				

Tabla 33: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en el suelo Serie O`Higgins.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	494,2	476,8	90,5 \pm 0,4 (0,4)	19 \pm 0,9 (4,5)	572 \pm 25 (4,5)
	478,0				
	458,0				
10.000	917,7	960,8	90,4 \pm 0,4 (0,4)	19 \pm 0,8 (4,2)	567 \pm 24 (4,2)
	973,6				
	991,2				
15.000	1539,2	1522,4	89,8 \pm 0,3 (0,3)	18 \pm 0,5 (3,1)	533 \pm 17 (3,1)
	1472,8				
	1555,1				
20.000	2121,4	2134,1	89,3 \pm 0,1 (0,1)	17 \pm 0,2 (1,2)	504 \pm 5,9 (1,2)
	2123,5				
	2168,0				
50.000	5270,8	5343,3	89,3 \pm 0,2 (0,2)	17 \pm 0,3 (1,7)	503 \pm 8,4 (1,7)
	5329,2				
	5429,8				

Tabla 34: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en el suelo Serie Zapallar.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	344,8	350,7	93,0 \pm 0,3 (0,3)	27 \pm 1,1 (4,0)	729 \pm 29 (4,0)
	366,4				
	345,8				
10.000	813,6	809,5	91,9 \pm 0,2 (0,2)	23 \pm 0,5 (2,1)	626 \pm 13 (2,1)
	804,6				
	810,5				
15.000	1260,7	1244,1	91,7 \pm 0,1 (0,2)	22 \pm 0,4 (1,8)	609 \pm 12 (1,8)
	1246,7				
	1224,8				
20.000	1692,6	1569,4	92,2 \pm 0,5 (0,6)	24 \pm 1,7 (7,1)	653 \pm 46 (7,1)
	1550,8				
	1464,8				
50.000	4378,8	4422,0	91,2 \pm 0,2 (0,2)	21 \pm 0,5 (2,3)	568 \pm 13 (2,3)
	4348,9				
	4538,2				

Tabla 35: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en el suelo Asociación La Lajuela.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	311.8	301,4	94,0 \pm 0,4 (0,4)	31 \pm 1,9 (6,2)	1258 \pm 78 (0,2)
	308.3				
	283.9				
10.000	701.9	678,6	93,2 \pm 0,3 (0,3)	28 \pm 1,2 (4,2)	1109 \pm 47 (4,2)
	685.4				
	648.6				
15.000	1035.8	1034,3	93,1 \pm 0,1 (0,1)	27 \pm 0,3 (1,1)	1088 \pm 12 (1,1)
	1030.2				
	1036.9				
20.000	1375.1	1377,5	93,1 \pm 0,1 (0,1)	27 \pm 0,5 (1,7)	1095 \pm 19 (1,7)
	1381.5				
	1375.9				
50.000	3590.8	3599,8	92,8 \pm 0,2 (0,2)	26 \pm 0,6 (2,3)	1040 \pm 24 (2,3)
	3517.2				
	3691.3				

Tabla 36: Adsorción de ^{14}C -Clorpirifos en el suelo Serie Quillota.

Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Actividad (dpm mL ⁻¹) del sobrenadante	Promedio (dpm mL ⁻¹)	Porcentaje de adsorción \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución (Kd) \pm DS (CV)	Coefficiente de distribución normalizado (Koc) \pm DS (CV)
5.000	245.5	256,2	94,9 \pm 0,2 (0,2)	37 \pm 1,6 (4,3)	1117 \pm 48 (4,3)
	249.6				
	264.9				
10.000	596.0	595,0	94,1 \pm 0,2 (0,2)	32 \pm 0,8 (2,7)	956 \pm 26 (2,7)
	592.0				
	596.9				
15.000	915.9	901,0	94,0 \pm 0,1 (0,1)	31 \pm 0,6 (2,0)	945 \pm 19 (2,0)
	905.7				
	881.3				
20.000	1236.8	1243,0	93,8 \pm 0,1 (0,1)	30 \pm 0,5 (1,6)	916 \pm 15 (1,6)
	1232.4				
	1259.7				
50.000	3212.5	3401,2	93,2 \pm 0,3 (0,3)	28 \pm 1,3 (4,9)	830 \pm 40 (4,9)
	3526.0				
	3465.1				

ANEXO 5

Determinación de la desorción del ^{14}C -plaguicida en el suelo

A partir de la determinación del porcentaje de adsorción del plaguicida en el suelo, y con los datos obtenidos de la desorción en 24 horas, se calcula un porcentaje de desorción.

Ejemplo: - Cantidad de plaguicida agregado al inicio = 15.000 dpm

- Cantidad de plaguicida del sobrenadante = 1.250 dpm

- Cantidad de plaguicida en el sobrenadante, = 450 dpm
luego de la desorción con cloruro de calcio 0,01 M

-Porcentaje de desorción = $(450 \text{ dpm} \times 100) / (15.000 - 1.250) \text{ dpm}$
= 3,3 %

Tabla 37: Datos de la determinación de la desorción de ^{14}C -Atrazina en los suelos.

Serie	Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Promedio actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la adsorción	Actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la desorción	Promedio ± DS (%CV)	Porcentaje de desorción ± DS (%CV)
Rancagua	10.000	9984,0	1968,5	1958,2 ± 19,7 (1,0)	39,1 ± 0,6 (1,6)
			1933,6		
			1972,6		
O'Higgins	10.000	3525,2	1723,2	1722,3 ± 6,7 (0,4)	26,9 ± 0,3
			1721,4		
Zapallar	10.000	2901,2	1550,7	1570,8 ± 72,0 (4,6)	22,1 ± 1,1 (4,9)
			1506,4		
			1655,4		
Asociación La Lajuela	10.000	3180,7	1600,2	1608,9 ± 24,0 (1,5)	23,6 ± 0,4 (1,6)
			1629,6		
			1596,8		
Quillota	10.000	3654,0	1918,8	1896,0 ± 27,1 (1,4)	29,9 ± 0,5 (1,7)
			1905,9		
			1863,2		

Tabla 38: Datos de la determinación de la desorción de ^{14}C -Glifosato en los suelos.

Serie	Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Promedio actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la adsorción	Actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la desorción	Promedio \pm DS (%CV)	Porcentaje de desorción \pm DS (%CV)
Rancagua	20.000	1310,6	725,5	721,4 \pm 16,9 (2,3)	3,9 \pm 0,1 (2,4)
			736,2		
			702,5		
O'Higgins	20.000	1120,5	723,0	726,3 \pm 13,8 (1,9)	3,8 \pm 0,1 (1,9)
			720,7		
			735,1		
Zapallar	20.000	92,4	63,6	60,7 \pm 4,7 (7,8)	0,3 \pm 0,2 (7,7)
			55,7		
			64,3		
Asociación La Lajuela	20.000	498,6	281,8	265,4 \pm 21,3 (8,0)	1,4 \pm 0,1 (8,1)
			270,7		
			243,8		
Quillota	20.000	1017,7	824,9	826,1 \pm 27,0 (3,3)	4,4 \pm 0,1 (3,3)
			856,8		
			796,7		

Tabla 39: Datos de la determinación de la desorción de ^{14}C - Clorpirifos en los suelos.

Serie	Actividad inicial de plaguicida agregada (dpm mL ⁻¹)	Promedio actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la adsorción	Actividad (dpm mL ⁻¹) en el sobrenadante después de la desorción	Promedio \pm DS (%CV)	Porcentaje de desorción \pm DS (%CV)
Rancagua	15.000	2999,1	1500,8	1447,1 \pm 44,8 (3,1)	12,1 \pm 0,4 (3,4)
			1429,2		
			1411,2		
O'Higgins	15.000	1592,1	697,6	698,3 \pm 12,3 (1,8)	5,2 \pm 0,1 (1,7)
			690,1		
			707,1		
Zapallar	15.000	1246,4	443,4	451,4 \pm 9,9 (2,2)	3,3 \pm 0,1 (2,1)
			460,9		
			449,7		
Asociación La Lajuela	15.000	1058,3	277,7	280,6 \pm 10,0 (3,6)	2,0 \pm 0,1 (3,4)
			273,3		
			290,7		
Quillota	15.000	848,4	363,5	337,3 \pm 21,8 (6,5)	2,4 \pm 0,2 (6,5)
			329,0		
			319,3		

ANEXO 6

Factor de combustión

Se combustionan dos muestras de suelo a las cuales se agregó una alícuota de plaguicida marcado (SC), a la vez, se agrega esta misma alícuota directamente en dos viales de vidrio de 20 mL que contiene 5 mL de líquido centellador (Packard, Ultima Gold LLT), (SSC). Luego se cuantifica los dpm respectivos en el CCL, para determinar el FC. El valor de este factor, se multiplica por la actividad medida en cada muestra, luego de restar la actividad del blanco. El FC debe estar entre 1,0 y 1,3, que indica un correcto funcionamiento del equipo (R.J.Harvey Instrument).

Determinación del FC:

1) Se promediaron las actividades cuantificadas en el CCL de los estándares sin combustionar (SSC).

$$(\text{SSC } 1 + \text{SSC } 2) / 2 = \text{SSC}$$

2) Posteriormente, a las actividades cuantificadas en el CCL de los estándares combustionados (SC), se restó la actividad correspondiente al Manitol y luego se promediaron los valores corregidos, para obtener así, la actividad del estándar combustionado:

$$\text{SC 1 – Manitol} = \text{SC corregido 1}$$

$$\text{SC 2 – Manitol} = \text{SC corregido 2}$$

$$(\text{SC corregido 1} + \text{SC corregido 2}) / 2 = \text{SC}$$

3) El factor de corrección (FC) se determinó según la siguiente fórmula:

$$\text{FC} = \text{SSC} / \text{SC}$$

4) El FC no debe ser mayor a 1,3, ya que en ese caso, el equipo no está teniendo un correcto funcionamiento.

ANEXO 7

Determinación por combustión del suelo, de la cantidad de plaguicida adsorbido

De la muestra de 5 g de suelo, se combustionó 500 mg de suelo con 50 mg de manitol y se registró la actividad medida (dpm). A la vez, se combustionó un blanco (suelo con manitol, sin plaguicida), cuya actividad se restó de la actividad medida en el suelo. Ejemplo de cálculo:

Gramos de suelo	: 5 g
mg de suelo combustionado	: 500 mg
Actividad del blanco	: 96,8 dpm
Actividad del suelo	: 4137 dpm
Menos actividad del blanco	: 4137 dpm – 96,8 dpm = 4040,2 dpm

Luego de combustionar los estándares para el factor de combustión, éste se multiplicó por la actividad del suelo:

Factor de combustión	: 1,12
Por factor	: 4040,2 dpm * 1,12 = 4525,0 dpm

Con los datos de peso de la muestra húmeda y seca (luego de secar el suelo en estufa), se determinó la diferencia en peso y se lleva a una equivalencia a volumen (mL), la cual se relacionó con las desintegraciones por minuto (dpm):

gramos de muestra húmeda : 45,0 g
 gramos de muestra seca : 42,0 g
 Diferencia en mL : 3 mL
 Diferencia en dpm : 3 mL * 476,8 dpm mL⁻¹ = 1430,4 dpm

La actividad determinada en la corrección por volumen, se restó de la actividad de los 5 gramos de suelo iniciales, obteniéndose así, la cantidad de plaguicida adsorbido por el suelo.

Actividad en 5 g de suelo: (4525,0 dpm * 5 g) / 500 mg = 45250,2 dpm

Actividad corregida : 45250,2 dpm - 1430,4 dpm = 43819,8 dpm

ANEXO 8

Determinación de la recuperación del ¹⁴C-plaguicida aplicado a las muestras de suelo.

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo de determinación de la recuperación del método:

1) Con los datos de actividad del sobrenadante en dpm mL⁻¹, se determinó la actividad total de los 10 mL de solución con que se agitó el suelo.

Ejemplo: 476,8 dpm mL⁻¹ * 10 mL = 4768 dpm

2) Luego, a los dpm encontrados en el sobrenadante se sumó la actividad (dpm) determinada en los 5 g de suelo, obteniendo así, un balance.

Ejemplo: Balance = 4768 dpm del sobrenadante + 43819,8 dpm del suelo
 = 48587,8 dpm

3) Considerando los dpm iniciales agregados al suelo, se determina el porcentaje de recuperación:

Ejemplo: dpm agregados a la muestra = 50.000 dpm

Balance = 48587,8 dpm

Recuperación = (48587,8 dpm / 50.000 dpm) * 100 = 97,1%

En las siguientes tablas se presentan los resultados experimentales de la determinación de la recuperación del ^{14}C -plaguicida aplicado a las muestras de suelo.

Tabla 40: Determinación de porcentaje de recuperación para ^{14}C -Atrazina en los suelos.

Serie	Dpm agregados	12.500	25.000	50.000	100.000	200.000
Rancagua	dpm del sobrenadante	6.286	12.324	24.612	49.881	101.691
	dpm adsorbidos	6.128	11.893	23.988	44.778	90.200
	Balance	12.414	24.217	48.601	94.659	191.891
	Recuperación (%)	99,1	96,8	97,2	94,7	95,9
O'Higgins	dpm del sobrenadante	4.705	9.128	18.751	39.134	75.412
	dpm adsorbidos	8.661	13.554	36.220	57.538	106.647
	Balance	13.366	22.682	54.970	96.672	182.059
	Recuperación (%)	106,9	90,7	109,9	96,7	91,0
Zapallar	dpm del sobrenadante	3.512	7.031	13.598	27.873	60.341
	dpm adsorbidos	7.992	14.047	21.422	64.106	145.402
	Balance	11.504	21.077	35.019	91.979	205.743
	Recuperación (%)	92,0	84,3	70,0	92,0	102,9
Asociación La Lajuela	dpm del sobrenadante	4.010	7.538	15.738	34.341	71.990
	dpm adsorbidos	7.701	16.119	29.353	51.713	112.051
	Balance	47.805	91.503	186.734	395.125	831.948
	Recuperación (%)	93,7	94,6	90,2	86,1	92,0

Quillota	dpm del sobrenadante	4.482	9.422	18.067	37.807	79.919
	dpm adsorbidos	6.754	13.397	28.046	53.569	101.718
	Balance	11.236	22.819	46.113	91.377	181.637
	Recuperación (%)	90,0	91,4	92,3	91,4	90,8

Tabla 41: Determinación de porcentaje de recuperación para ^{14}C -Glifosato en los suelos.

Serie	Dpm agregados	50.000	100.000	200.000	400.000	800.000
Rancagua	dpm del sobrenadante	3.233	6.391	13.298	27.242	57.719
	dpm adsorbidos	43.803	90.596	167.601	345.739	640.960
	Balance	47.037	96.987	180.899	372.981	698.680
	Recuperación (%)	93,8	97,1	90,4	93,2	87,3
O'Higgins	dpm del sobrenadante	2.768	5.635	11.256	22.585	46.819
	dpm adsorbidos	45.349	94.779	181.786	365.069	716.170
	Balance	48.117	100.414	193.042	387.654	762.989
	Recuperación (%)	96,1	100,3	96,6	96,9	95,4
Zapallar	dpm del sobrenadante	295	542	1047	2042	3807
	dpm adsorbidos	38.324	85.133	167.666	367.596	754.991
	Balance	38.619	85.675	168.713	369.638	758.799
	Recuperación (%)	77,2	85,7	84,4	92,4	94,8

Asociación La Lajuela	dpm del sobrenadante	1.633	3.077	6.367	12.515	23.931
	dpm adsorbidos	37.576	76.898	157.279	227.529	570.089
	Balance	53.908	107.669	220.946	352.683	809.397
	Recuperación (%)	78,5	80,4	81,9	60,0	74,2
Quillota	dpm del sobrenadante	3.074	5.525	11.551	22.589	40.292
	dpm adsorbidos	40.011	85.356	166.598	355.029	718.006
	Balance	43.085	90.881	178.149	377.618	758.297
	Recuperación (%)	86,1	90,8	89,0	94,4	94,8

Tabla 42: Determinación de porcentaje de recuperación para ^{14}C -Clorpirifos en los suelos.

Serie	Dpm agregados	50.000	100.000	150.000	200.000	500.000
O'Higgins	dpm del sobrenadante no	4.768	9.608	15.224	21.341	53.433
	dpm adsorbidos	32.989	72.522	133.600	191.111	391.186
	Balance	37.757	82.130	148.823	212.453	444.618
	Recuperación (%)	75,6	82,2	99,3	106,3	89,0
Zapallar	dpm del sobrenadante	3.507	8.095	12.441	15.694	44.220
	dpm adsorbidos	48.998	88.326	125.559	196.371	395.159
	Balance	52.505	96.421	137.999	212.065	439.379
	Recuperación (%)	105,3	96,4	92,1	105,6	87,9

Asociación La Lajuela	dpm del sobrenadante	3.014	6.786	10.343	13.775	35.998
	dpm adsorbidos	45.540	90.578	155.761	146.183	369.414
	Balance	48.554	97.365	166.104	159.958	405.412
	Recuperación (%)	97,3	97,4	110,8	79,7	81,1
Quillota	dpm del sobrenadante	3.520	7.234	10.963	13.358	34.012
	dpm adsorbidos	32.129	68.323	73.795	94.313	250.050
	Balance	67.326	140.665	183.421	227.890	284.062
	Recuperación (%)	71,3	75,5	56,5	53,6	56,8

ANEXO 9

Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC) del equipo Contador de Centelleo Líquido (Beckman LS 5000 TD) para los ¹⁴C-plaguicidas

Tabla 43: Curva de calibración del equipo CCL para ¹⁴C-Atrazina.

Cantidad agregada ($\mu\text{g mL}^{-1}$) $\times 10^{-3}$	Actividad leída (dpm mL ⁻¹)			Promedio	Desviación estándar
0,65	246,8	245,2	249,0	247,0	4,6
1,16	389,8	404,9	432,9	409,2	20,9
1,54	545,0	548,5	560,3	551,3	11,2
2,07	729,3	742,8	736,9	736,3	12,9
2,58	929,7	909,4	884,6	907,8	22,2
3,09	1128,2	1215,3	1173,9	1172,5	39,5

Tabla 44: Curva de calibración del equipo CCL para ^{14}C -Glifosato.

Cantidad agregada ($\mu\text{g mL}^{-1}$) $\times 10^{-3}$	Actividad leída (dpm mL^{-1})			Promedio	Desviación estándar
1,88	277,8	279,0	283,9	280,2	4,7
3,38	479,3	465,4	455,7	466,8	12,0
5,28	711,1	722,3	710,6	714,7	9,8
7,52	1016,9	982,7	1039,8	1013,1	26,1
9,03	1202,0	1228,8	1231,6	1220,8	15,6
11,3	1526,2	1582,4	1563,6	1557,4	25,7

Tabla 45: Curva de calibración del equipo CCL para ^{14}C -Clorpirifos.

Cantidad agregada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Actividad leída (dpm mL^{-1})			Promedio	Desviación estándar
0,31	279,7	274,4	277,2	277,1	3,0
0,62	532,6	538,5	544,7	538,7	6,8
0,99	828,6	859,5	855,4	847,8	15,1
1,45	1260,9	1280,4	1291,2	1277,5	14,8
1,98	1675,7	1670,2	1668,4	1671,4	10,5
2,48	2069,9	2092,7	2032,4	2065,0	27,6

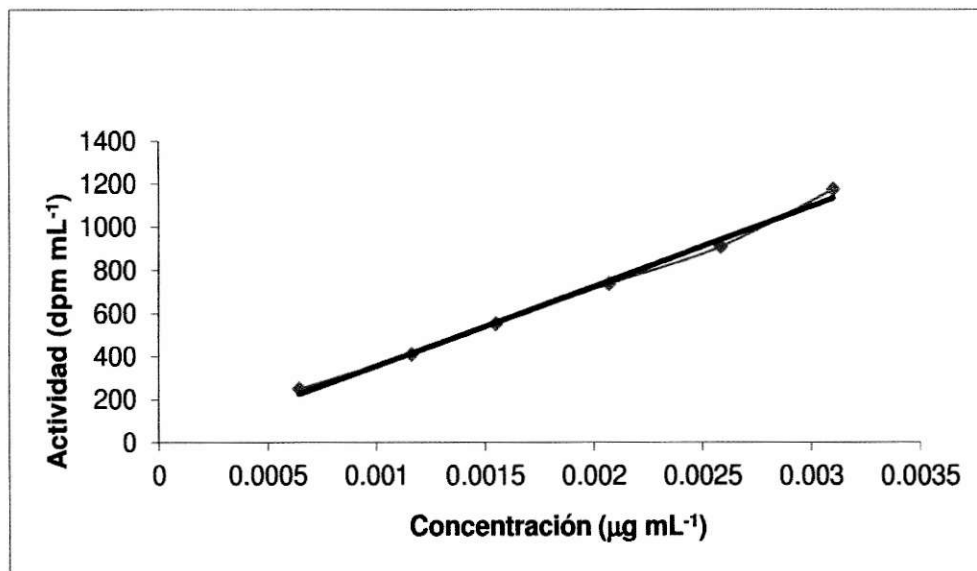


Figura 24: Curva de calibración del equipo CCL, para la determinación de LD y LC de ¹⁴C-Atrazina.

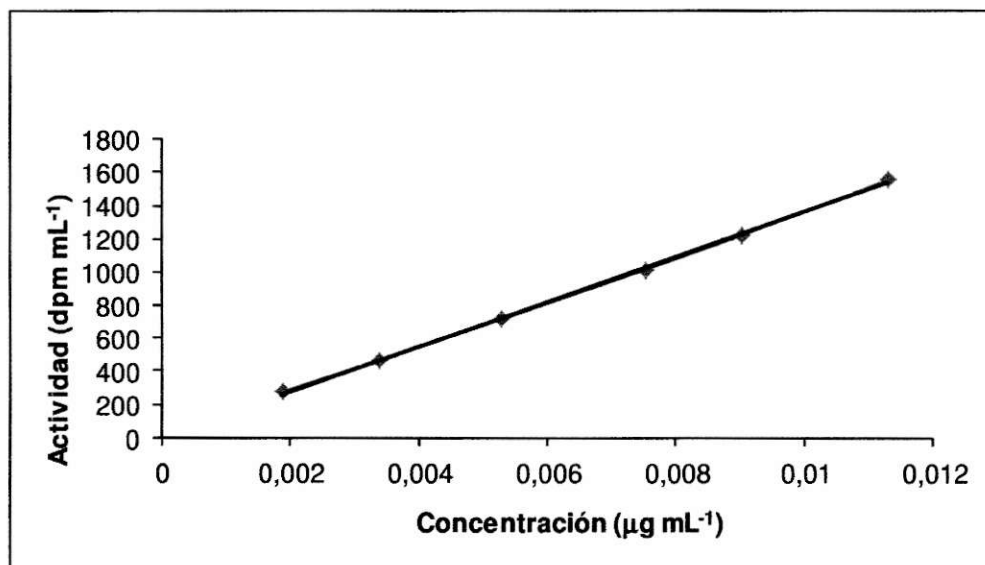


Figura 25: Curva de calibración del equipo CCL, para la determinación de LD y LC de ¹⁴C-Glifosato.

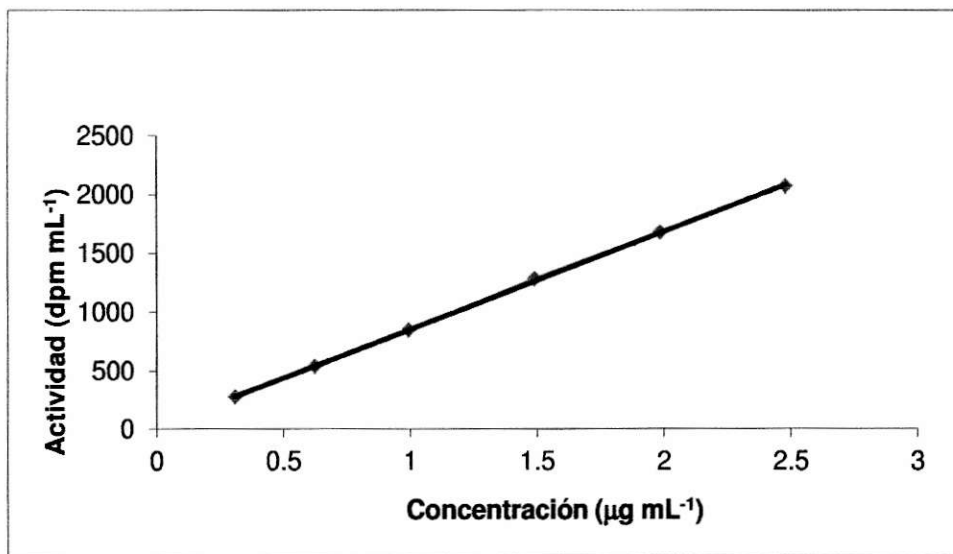


Figura 26: Curva de calibración del equipo CCL, para la determinación de LD y LC de ¹⁴C-Clorpirifos.

Tabla 46: Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) determinados para los ¹⁴C-plaguicidas, en el equipo CCL (Beckman LS 5000 TD).

Plaguicida	LD (ug mL ⁻¹)	LC (ug mL ⁻¹)	Ecuación de la recta	R ²
Atrazina	$2,2 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$y = 370.295 x - 14,54$	0,994
Glifosato	$6,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$y = 135.041 x + 11,36$	0,999
Clorpirifos	0,01	0,03	$y = 826,4 x + 29,10$	0,999