



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Inorgánica y Analítica

***Estudio de la afinidad entre la materia orgánica disuelta
de la solución de suelo y Bifenilos Policlorados***

Memoria para optar al título profesional de Químico

Gonzalo Valentino Figueroa Gutiérrez

Académico Patrocinador y Director de Memoria:
Dra. Tatiana Inés Garrido Reyes

Santiago, Chile
2015

A mis padres: Ángela y Ricardo...

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos, inicialmente, a mi profesora, amiga y directora de tesis: la Dra. Tatiana Garrido y su familia, el profe Jorge y la Viole. Quien además de ayudar en mi formación profesional, contribuyó enormemente a mi formación personal. A mi padre, que a pesar de todos los inconvenientes que la vida puso en el camino, entregó mucho de su integridad física por mi madre, por mí y mis hermanas. Daniela y Javiera, les agradezco por darme, junto a Fabián y Cristóbal, respectivamente, hasta ahora, 4 razones importantes para querer seguir luchando: Emilia, Luciana, Rocío y Ramiro. A mi madre, una gran mujer, siempre feliz, luchadora, estoica, gracias al apoyo incondicional que me brindó durante toda mi vida, y por absolutamente todo lo que entregó y seguirá entregando por mi padre, hijos y nietos.

Quiero dar gracias a mis amigos de la vida: Romina y Sebastián, por estar siempre en las buenas, en las malas y en las muy malas, a pesar del poco tiempo que suelo tener para ambos, por ser personas con las cuales me identifico plenamente y por tener siempre una palabra de aliento para mí.

A mis amigos de la universidad: la Vale, Navarro, el Esponja y la Nico, la mala Naty, el Nico, la Jacque, el Monín, el Quilodrán, Mallman, la Mona, Ricardo S, Carla F, JP, Karla G, Karla U, Marito, la Pancha, la Manis y su grupo, Renzo, el Ponce, la Bárbara, el Pamela, entre muchos otros. Muchas gracias, de verdad, por cada momento lleno carcajadas.

También quiero agradecer a mi segunda familia, mi (casi) familia política, a mis suegros, Luciana y Julio, a mis cuñados, Lorena y Ariel y sus pequeñas, Noelia e Ignacia, porque también han aportado mucho a mi crecimiento personal.

Y finalmente, quiero dedicar este párrafo para agradecer a mi amada mujer, mi queridísima Marcia, mi compañera de vida, mi razón de ser, mi familia. Gracias por soportar y apoyarme en todas las locuras que hice en este camino que hoy culmina, mis viajes, mis horas de estudio, donde, a pesar de todo, siempre hubo un tiempo para nosotros. TE AMO con mi vida.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 LOS SUELOS	1
1.2 MATERIA ORGÁNICA	2
1.3 MATERIA ORGÁNICA DISUELTA.....	4
1.4 BIFENILOS POLICLORADOS.....	4
1.5 METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS	6
2. HIPÓTESIS	9
3. OBJETIVOS	9
3.1 GENERALES.....	9
3.2 ESPECÍFICOS	9
4. MATERIALES	10
4.1 MATERIALES	10
4.2 REACTIVOS.....	11
4.3 EQUIPOS.....	12
5. METODOLOGÍA.....	13
5.1 MUESTRAS DE SUELO	13
5.1.1 Sector de muestreo.....	13
5.1.2 Caracterización.....	13
5.1.2.1 Determinación del contenido de Carbono Orgánico	14
5.1.2.2 Determinación del pH	14
5.1.2.3 Textura de los suelos.....	15
5.1.2.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)	16
5.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS	17
5.2.1 Mezclas de suelo con adición de enmienda orgánica.....	17

5.2.2 Fortificación de los suelos con PCB	18
5.3 ANÁLISIS DE LOS PCBs EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO	19
5.3.1 Soluciones	19
5.3.2 Preparación de curva de calibración en solvente	19
5.3.3 Método de extracción en fase sólida	20
5.3.4 Condiciones cromatográficas	21
5.4 MUESTRAS DE MATERIA ORGÁNICA.....	22
5.4.1 Extracción de la Materia Orgánica Disuelta	22
5.4.2 Determinación de la Absorbancia Específica (SUVA)	24
5.4.3 Obtención de MOD por secado al vacío para IR-FT y ¹ H-RMN.....	24
5.5 CONCENTRACIÓN SEUDOTOTAL DE PCBs EN EL SUELO.....	25
5.6 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO	25
5.7 MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO POR EFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA	25
5.8 EFECTO DE LA APLICACIÓN DE ENMIENDA ORGÁNICA SOBRE LA MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO	27
5.9 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS.....	27
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
6.1 SUELOS	28
6.2 SOLUCIONES.....	29
6.3 CURVA DE CALIBRACIÓN.....	31
6.4 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA.....	32
6.4.1 Determinación de la Absorbancia Específica (SUVA).....	32
6.4.2 Resultados espectroscópicos de la Materia Orgánica Disuelta por IR-FT y ¹ H-RMN.	32
6.5 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SEUDOTOTAL DE PCBs EN EL SUELO.	37

6.6 MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO.....	40
6.7 MOVILIDAD DE PCBs EN SUELOS CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO.....	42
7. CONCLUSIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA	48
Anexo A.....	52
Anexo B.....	54
Anexo C.....	55
Anexo D.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura del suelo.....	2
Figura 2: Estructura propuesta de la materia orgánica.....	3
Figura 3: Estructura molecular de los PCBs y de las posibles orientaciones de los átomos de Cloro en los anillos.....	5
Figura 4: Reacción de cloración del bifenilo.....	5
Figura 5: Ubicación de los sectores de la toma de muestra, La Farfana, Región Metropolitana.....	13
Figura 6: Tubos luego de la digestión ácida de las muestras para la determinación de CO ₂	14
Figura 7: Triángulo para la determinación de la textura de los suelos.	16
Figura 8: Manifold y cartridge utilizados en el proceso de SPE.	20
Figura 9: Mini Turbo Vap utilizado para el secado de los extractos, con corriente de N ₂ a 35°C.....	21
Figura 10: Celda de filtración con membrana para obtener la MOD.....	23
Figura 11: Soluciones de MOD obtenidas.	23
Figura 12: Columnas empacadas con suelos, conectadas a cartuchos de C18.....	26
Figura 13: Cromatograma de los tiempos de retención de los PCBs, en solvente de n-hexano.	32
Figura 14: Espectros IR-FT de la MOD del suelo LF.	33
Figura 15: Espectro ¹ H-RMN de la MOD del suelo LF.....	34
Figura 16: Espectro ¹ H-RMN de la MOD proveniente de Humex.....	34
Figura 17: Espectro IR-FT de la MOD proveniente de-Humex.....	35
Figura 18: Espectro ¹ H-RMN de la MOD obtenida desde biosólido.....	36
Figura 19: Espectro IR-FT de la MOD obtenida desde biosólido.....	36
Figura 20: Espectro IR-FT de la MOD obtenida desde ác. Húmico comercial.....	37
Figura 21: Porcentajes de recuperación de PCB 28, 52, 101 y 138, al utilizar distintos tiempos de extracción.	39

Figura 22: Movilidad de los PCBs a través del perfil de suelo utilizando diferentes MODs.	41
Figura 23: Cromatograma de extracto de suelo con 0 % de CO.	43
Figura 24: Concentraciones eluidas en suelos con porcentajes crecientes de CO	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Descripción de la preparación de suelos modificados con niveles crecientes de CO.	17
Tabla 2: Preparación de suelos fortificados a diferentes niveles de PCB.	19
Tabla 3: Condiciones del programa de temperatura optimizado para la determinación de 8 congéneres de PCB.	21
Tabla 4: Condiciones cromatográficas para el análisis de PCB por GC- μ ECD.	22
Tabla 5: Contenido de metal total de los suelos muestreados en el sector LF, Región Metropolitana.....	28
Tabla 6: Características Físicoquímicas de los suelos LF, Región Metropolitana.....	29
Tabla 7: Concentración de las soluciones individuales de PCBs.	30
Tabla 8: Concentraciones de soluciones intermedias.....	30
Tabla 9: Curvas de calibración en solvente-de PCB, con adición de SI.....	31
Tabla 10: Valor de SUVA determinado para de la MOD del suelo LF.....	32
Tabla 11: Concentración de PCB teórico en suelo preparado para determinar la concentración seudototal.....	37
Tabla 12: Límites de detección y cuantificación.....	38
Tabla 13: Concentraciones de PCB extraídas por sonicación del suelo contaminado, en μ g/L, concentración seudototal.	38
Tabla 14: Promedios de concentraciones eluidas en μ g de PCB/L con distintas MODs.....	42
Tabla 15: Contenido de COD de extractos de suelos con diferentes porcentajes de CO. ...	42
Tabla 16: Promedios de concentraciones eluidas, en μ g/L, desde suelos enmendados con distinta concentración de CO.	45

RESUMEN

La materia orgánica disuelta (MOD) presente en suelos, aguas superficiales, y enmiendas orgánicas (EO) puede modificar los procesos de adsorción de contaminantes como metales pesados, pesticidas y Bifenilos Policlorados (PCBs), por la formación de complejos solubles en agua que pueden movilizarse a través del perfil de suelo. Dentro de los contaminantes orgánicos de mayor interés están los PCBs por su alta toxicidad, persistencia y bioacumulación, que constituyen una familia de 209 congéneres, los cuales pueden difundir a través del medioambiente.

El objetivo de este estudio fue evaluar la movilidad de PCBs a través del perfil de suelo por efecto de la MOD de distintas fuentes; así como la movilidad de estos contaminantes por efecto de la incorporación de EO a un suelo contaminado.

Para las experiencias se utilizó suelo de la Región Metropolitana del sector de La Farfana (LF), Santiago, Chile (UTM 19H 0331733, 6293931), el cual fue fortificado con una mezcla de 8 congéneres de PCB (8, 20, 28, 52, 101, 118, 138 y 180), por otro lado se prepararon mezclas de suelos con adición de PCB y EO (Humex) a distintos niveles de carbono orgánico (CO) (0 – 5,6 - 12 y 25 % CO). Se desarrolló una metodología de extracción con solvente y sonicación para estimar la concentración pseudototal de PCB en los suelos fortificados. Para evaluar la movilidad de PCB en columnas de suelo se utilizó MOD proveniente de Suelo LF, Biosólido, Humex y Ac. Húmico comercial. Para los experimentos de movilidad se utilizaron columnas de vidrio para empacar los suelos, las cuales fueron conectadas a los *cartridge* de C-18 para realizar la extracción en fase sólida (SPE) de forma continua, los eluidos recolectados fueron llevados a sequedad y reconstituidos con n-hexano con adición de estándar interno para su cuantificación mediante GC- μ ECD.

A partir de los resultados de la caracterización de los suelos se determinó que posee una textura Franco Arenosa, con un alto contenido de Cu y Mn, pH en agua de 8,09 y una

capacidad de intercambio catiónico de 34 cmolkg^{-1} . Los resultados de la optimización de la metodología desarrollada para la determinación del contenido pseudototal de los PCB en suelo, dieron cuenta que el tiempo de sonicación es un factor que interviene en los porcentajes de extracción de los analitos, donde se determinó que existe una relación indirecta entre el PCB analizado y el porcentaje de recuperación obtenido, determinándose que para los PCB 28 y 180 el tiempo al cual se obtuvo un mayor porcentaje de recuperación fue de 15 min, para el PCB 52 de 60 min y para el PCB 101 de 20 min. Los porcentajes no siguieron una tendencia clara, lo que puede estar relacionado al efecto matriz observado en el suelo sin fortificar.

Con respecto a la caracterización de la materia orgánica disuelta utilizada para este estudio se determinó a través de los espectros de IR-TF, así como la determinación de SUVA que la distribución de los grupos funcionales presentes en la MOD, así como su polaridad, depende del origen de ésta, determinándose una similitud entre los espectros de IR-TF LF -Acido húmico comercial, y MOD de Humex –Biosólido.

A partir de los experimentos de movilidad de PCB a través del perfil de suelos se determinó que no hay diferencias significativas en cuanto al origen de la MOD, por lo que la movilidad podría estar influenciada, principalmente por la MOD de Suelo LF

Finalmente los resultados de la lixiviación de los congéneres de PCB a través del suelo con adición de EO fueron directamente proporcional a la cantidad de enmienda incorporada al suelo, siendo aquellos con menor grado de cloración más eluidos. A través de la determinación del contenido de CO fue posible establecer que los PCBs son movilizados por la MOD proveniente del suelo, y que las EO aportan MOD que incrementa la movilidad de estos contaminantes orgánicos a través del perfil de suelo.

SUMMARY

Dissolved organic matter (DOM) present in soil, water, and organic amendments (OA) can modify the adsorption of pollutants such as heavy metals, pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs), by forming water-soluble complexes that can move through the soil profile. Among the organic pollutants of greatest interest are PCBs, due to their high toxicity, persistence and bioaccumulation, which constitute a family of 209 congeners, which can spread through the environment.

The aim of this study was to assess the mobility of PCBs through the soil profile by the effect of MOD from different sources; as well as mobility of these contaminants due to the addition of OA to contaminated soil.

The study was conducted with soil obtained from the sector "The Farfana" (LF), Santiago, Chile (UTM 19H 0,331,733, 6,293,931), which was fortified with a mixture of 8 congeners of PCBs (8, 20, 28, 52, 101, 118, 138 and 180) on the other hand mixtures were prepared by adding to the soil fortified with PCB, different amounts of AO to obtain 4 levels of organic carbon (OC): 0; 5.6; 12 and 25%. A methodology of extraction with solvent and sonication was developed to estimate the pseudototal concentration of PCB in soil fortified. MOD from LF, Biosolid, Humex and commercial humic acid was used to assess the mobility of PCBs in soil columns. The experiments of mobility were carried out in glass columns packed with the different mixtures, the columns were connected to the cartridge of C-18 to perform solid phase extraction (SPE) continuously, and the collected eluates were taken to dryness and reconstituted with n-hexane with added internal standard for quantification of PCBs by GC- μ ECD.

The results indicate that the soil has a sandy loam texture, with a high content of Cu and Mn, 8.09 pH in water and cation exchange capacity of 34 cmolkg⁻¹. The results of the optimization of the methodology for the determination of pseudototal content of PCBs in

soil, indicate that the sonication time is a factor involved significantly in the percentage of recovery of the analytes from the matrix, finding there an indirect relationship between the PCB analyzed and the recovery rate obtained, so for PCBs 28 and 180 the time required for a higher percentage recovery was 15 min, for the PCB 52 was 60 min, and for the PCB 101 was 20 min. The percentages did not follow a clear trend, which may be related to the matrix effect observed in the soil unfortified.

With respect to the characterization of the DOM used for this study it was determined by IR spectroscopy (FTIR) and molecular spectroscopy (SUVA) that the distribution of the functional groups present on the MOD and its polarity depends on the origin of this. Spectroscopic analysis indicates a similarity in the FTIR spectra of the DOM, depending on their origin, being similar LF with commercial humic acid, and Humex with biosolids.

Based on mobility experiments of PCBs through the soil profile it was determined that there are no significant differences according to the origin of the MOD, so that mobility can be influenced mainly by the MOD that exists naturally in the soil LF.

Finally the results from the leaching of PCB congeners through soil with EO addition indicate that the amount leached was directly proportional to the amount of OA incorporated into the soil, being more eluted the PCBs with lower degree of chlorination. The determination of OC allowed to establish that the PCBs are mobilized by the MOD from soil, and the OA increase the mobility of these organic contaminants through the soil profile.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, durante el desarrollo de la vida en comunidad, el hombre, se ha visto en la necesidad de utilizar los recursos naturales que lo rodean para sobrevivir, entre los que se pueden mencionar el agua y el suelo. Estos están asociados a la presencia de flora y fauna, por ende, es de suma importancia su cuidado, ya que es posible que contaminantes ingresen a estos recursos, los cuales pueden movilizarse a través del medio ambiente y la cadena trófica, pudiendo llegar a causar enfermedades, afectando incluso, a las futuras generaciones.

El aumento de la población así como las actividades productivas, han traído consigo un incremento de los residuos generados, como aquellos que provienen de la actividad doméstica, industrial, agrícola, entre otras. Estos poseen un denominador común: el efecto que pueden causar sobre el medio ambiente circundante ya sea por el vertido voluntario y/o involuntario de éstos, siendo una necesidad imperante, la evaluación del impacto ambiental de los distintos contaminantes en las aguas y los suelos.

1.1 LOS SUELOS

Son sistemas abiertos que intercambian energía y materia con el medio que los rodea, corresponden a una mezcla heterogénea en la que podemos distinguir tres componentes principales: una fracción sólida, una gaseosa y una líquida (Figura 1), donde además se puede encontrar compuestos orgánicos, inorgánicos y microorganismos (Luzio, W y col. 2006). Existen distintos tipos de suelo, que en algunos casos comparten ciertas propiedades fisicoquímicas, por lo que estos pueden ser agrupados en series, familias, grupos, órdenes y subórdenes. Dentro de los componentes con mayor importancia química en los suelos, está la materia orgánica (MO) (Crespo, C. 2004).

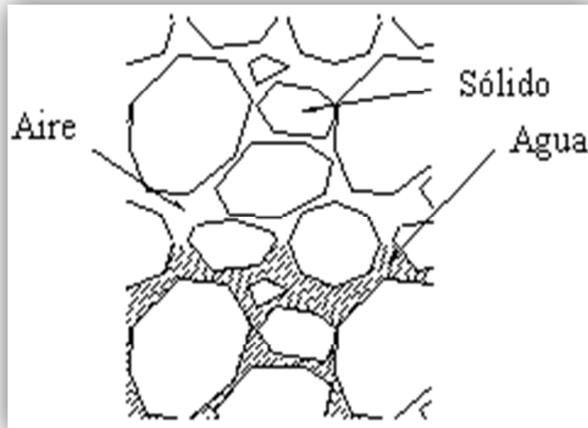


Figura 1: Estructura del suelo.

1.2 MATERIA ORGÁNICA

La materia orgánica (MO) se compone principalmente de ácido húmico, ácido fúlvico y huminas (Luzio, W. y col. 2006) y corresponde a una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, siendo los grupos funcionales más importantes: las amidas, hidroxilos, carboxilos y cetonas (Leenheer, J. y col. 2003; Muñoz, J. y col. 2012). Dependiendo del tipo de suelo es el porcentaje de MO, la cual puede tener diversos orígenes: tanto de la descomposición de seres vivos, como de la actividad biológica de los insectos como lombrices, microorganismos, entre otros. Esta MO, sólo tiene estructuras propuestas (Figura 2) debido a su complejidad (Spark, 2003).

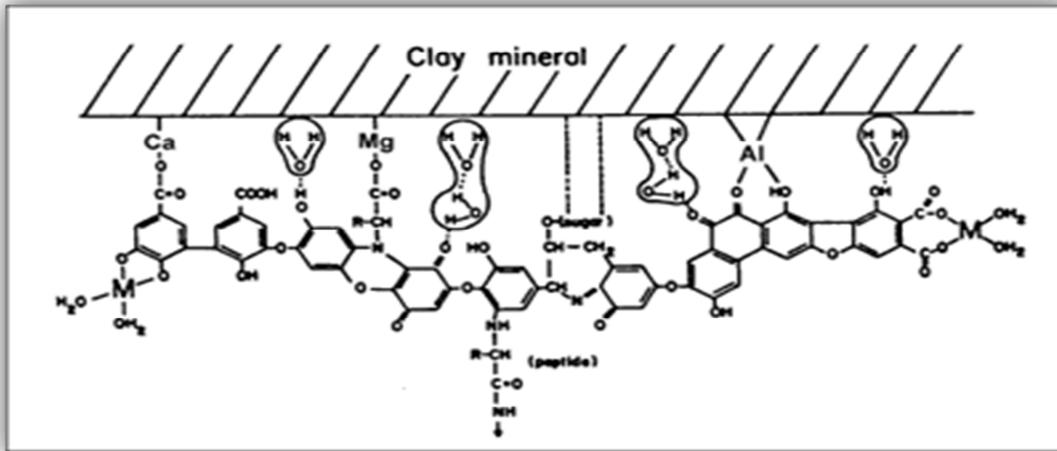


Figura 2: Estructura propuesta de la materia orgánica.

Tanto la MO como los componentes inorgánicos son responsables de las propiedades fisicoquímicas de los suelos (Laodong, G. y col., 2003) las cuales pueden modificarse por el paso del tiempo, debido a, por ejemplo, procesos de degradación de la MO presente en estos sistemas (Barral, M y col. 2009 y Gregorich E y col. 2003).

La MO presente en los suelos puede ser subdividida en dos tipos, MO insoluble y MO disuelta (MOD), esta última, es capaz de interactuar con contaminantes presentes tanto en aguas como en suelos, formando un complejo de interacción que puede lixiviar a través del perfil del suelo, siendo una de las posibles causas de la contaminación de aguas subterráneas y superficiales (Bonifazi, P. y col. 1997).

Debido a la diversidad de grupos funcionales que posee la MO, esta puede interactuar a través de diferentes mecanismos con las especies contaminantes: formación de complejos, reacciones de equilibrio ácido-base, interacciones de tipo de fuerzas de Van der Waals, puentes de Hidrógeno, entre otros (Consejería de Medio Ambiente de la junta de Andalucía, 2003), las cuales pueden incrementar la solubilidad del contaminante en agua alterando su disponibilidad (Bonifazi, P. y col. 1997).

1.3 MATERIA ORGÁNICA DISUELTA

Como consenso universal, se define, operacionalmente, la MOD como aquella MO que pasa a través de un filtro de 0,45 μm (Santos P. y col. 2010) en solución acuosa. Esta MOD posee una gran diversidad de grupos funcionales, lo cual favorece la interacción con los contaminantes presentes en el suelo (Zsolnay, A. 2003), como por ejemplo: metales pesados (Kaschl, A. y col. 2002), pesticidas y contaminantes orgánicos persistentes como los Bifenilos Policlorados (PCBs) (Bonifazi, P. y col. 1997).

La MOD puede mobilizarse en los perfiles de suelo debido a su solubilidad en agua y su estado de dispersión coloidal, incrementando la desorción y lixiviación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como metales pesados, a través del perfil de suelo (Zhou, LX. y col. 2000). Debido a que esta MOD puede formar un complejo MOD - Contaminante, tras haber participado en procesos de competencia por los sitios de sorción del suelo (Barriuso, E. y col. 1992), promoviendo la movilidad de estas especies a través del perfil de este, siendo posible que lleguen a aguas subterráneas o bien ser trasladadas a áreas cercanas

Dos de los parámetros analíticos que permiten caracterizar la MOD son: La determinación de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y la medición de la Absorbancia Específica (SUVA). Este último, se define como la razón de la absorbancia en la región del UV de la muestra medida a una longitud de onda de 254 nm y la concentración de COD. Esta razón describe la naturaleza de la MOD presente en términos de hidrofobicidad e hidrofiliidad, un SUVA > 4 indica que la MOD es principalmente de carácter hidrofóbico, mientras que un SUVA < 3 indica la presencia de material principalmente hidrofílico (Matilainen, A. y col. 2011).

1.4 BIFENILOS POLICLORADOS

Dentro de los contaminantes orgánicos que destacan por su toxicidad y persistencia, están los Bifenilos Policlorados (PCBs), los cuales son hidrocarburos aromáticos que juntos

forman una familia de 209 isómeros y congéneres que tienen como diferencia, entre sí, la cantidad de átomos de Cloro (Figura 3). Estos se utilizaron en capacitores y condensadores como fluidos dieléctricos, adhesivos, aceites lubricantes, fluidos hidráulicos, aditivos de pinturas, que han sido comercializados bajo diferentes nombres: Aroclors, Askareles, Pyranol y Clophen (Riaz M y col, 1988). Hoy en día, el límite de concentración máximo permitido en aguas es de 0,5 µg de PCB/L (Ávalos, J. y col. 2004).

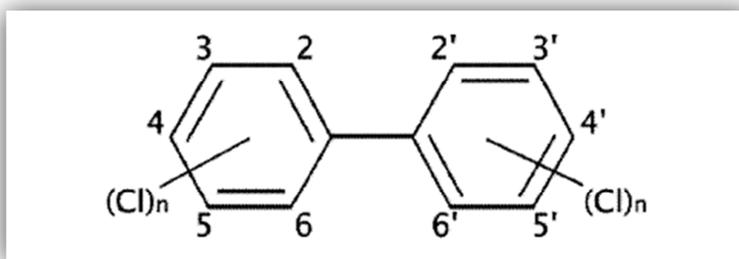


Figura 3: Estructura molecular de los PCBs y de las posibles orientaciones de los átomos de Cloro en los anillos.

La síntesis de los PCBs consiste en la cloración progresiva del bifenilo en presencia de un catalizador adecuado como el Cloruro de Hierro (Figura 4) (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2004).

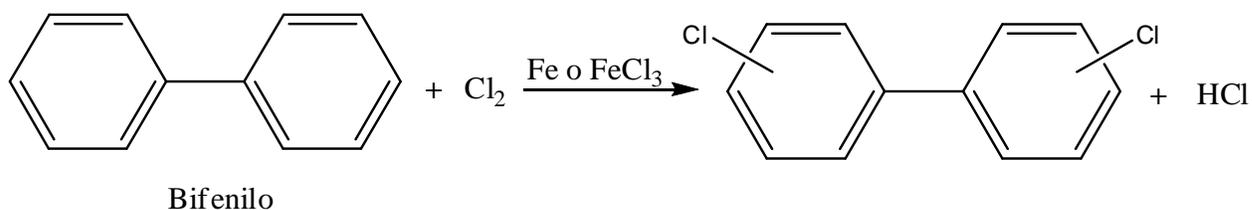


Figura 4: Reacción de cloración del bifenilo.

La comunidad científica ha seleccionado un grupo de siete congéneres de PCBs como compuestos indicadores, para realizar su monitoreo en el medioambiente. Estos PCBs son: el 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180 (Oliveira, C. y col. 2008). En este estudio, además se incluyen los PCB 8 y 20 con un menor grado de cloración y una mayor volatilidad. Cuando las posiciones 2, 2' y 6, 6' no están sustituidas por átomos de cloro se denominan

compuestos coplanares, en cambio, cuando si están sustituidas, se denominan compuestos no-coplanares. Los PCBs coplanares tienen gran importancia medioambiental y analítica, por presentar mayor grado de toxicidad que los compuestos no-coplanares (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2002).

Los PCBs fueron clasificados como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) por la Convención de Estocolmo realizada el año 2001 (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2004), a la cual Chile se suscribió el año 2003 y ratificó el año 2005 (Pozo, K. y col. 2012).

Después de casi medio siglo del uso de los PCBs, se determinó su carácter mutagénico y los efectos que tienen sobre el medioambiente debido a su persistencia química, (Bonifazi, P. y col. 1997). Lo anteriormente descrito, ha despertado el interés en la comunidad científica, aumentando la investigación de estas especies químicas: las interacciones y transformaciones que estos puedan sufrir una vez introducidos al medioambiente.

A nivel Nacional, se han realizado estudios en aguas prístinas de la Patagonia, demostrando la presencia de PCBs y logrando evidenciar que la principal causa de esto es mediante el transporte por vectores, en este caso específico por la especie de salmón Chinook, que acumula este tipo de contaminantes durante su vida (Montory, M. y col. 2010).

1.5 METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS

Para la extracción de PCBs desde una matriz acuosa se ha descrito la utilización de diferentes técnicas, entre ellas podemos mencionar la extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (SPE), de esta última podemos decir que presenta algunas

ventajas por sobre la primera: es una metodología de rápido funcionamiento, de fácil manipulación y automatización y emplea bajas cantidades de solventes orgánicos, disminuyendo la contaminación por estos (Esteve, F. 2006). La SPE (Riaz M y col, 1988), es una técnica que se basa en la retención de los compuestos deseados disueltos en una muestra líquida sobre un adsorbente sólido, contenido en un cartucho. Existen numerosas resinas adsorbentes disponibles en el mercado para SPE y la elección de esta depende del analito que se desea extraer. La resina para ser utilizada de una manera óptima, inicialmente necesita ponerse en contacto con un solvente orgánico para humectarse. Posteriormente, se acondiciona con el solvente en el que se encuentra el analito de interés para facilitar la retención de este.

Para la cuantificación de los analitos de interés (PCBs: 8, 20, 28, 52, 101, 118, 138 y 180), es posible utilizar cromatografía gaseosa (GC) acoplada a un detector de masas (GC-MS), a un detector de captura (GC-ECD) o microcaptura de electrones (GC- μ ECD). El primero es un equipo que presenta una mediana sensibilidad y una buena separación e identificación de los analitos. La cuantificación realizada con un equipo GC- μ ECD, posee una muy alta sensibilidad a los halógenos y a los grupos funcionales de gran capacidad electroaceptora (Skoog, D. y col. 2008).

Es de gran importancia evaluar si estos contaminantes interaccionan con la MOD y de qué manera ésta puede llegar a modificar su movilidad y disponibilidad en el medioambiente. A nivel nacional se ha evidenciado la presencia de los PCBs en los cauces de río , así como también la presencia de MOD tanto en aguas como en los suelos, ya sea de origen natural o sintética, como aquella que proviene de la adición de enmiendas orgánicas (EO).

Los resultados de este estudio permitirán evaluar la interacción- MOD-PCBs en suelo y así evaluar los procesos como la lixiviación de estas moléculas a través del perfil del suelo,

utilizando para la extracción de los analitos desde la matriz acuosa SPE y la posterior cuantificación por medio de GC- μ ECD.

2. HIPÓTESIS

Por los antecedentes expuestos, se plantea la siguiente hipótesis:

La MOD presente en aguas naturales o en los suelos, interacciona con los PCBs, esta interacción depende del origen de la MOD y puede favorecer la movilidad de los PCBs a través del perfil de suelo.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERALES

- Evaluar la interacción entre los PCBs y la MOD de distintas fuentes.
- Evaluar los efectos de la materia orgánica disuelta sobre la movilidad de los PCBs en el perfil de suelo.

3.2 ESPECÍFICOS

- Incubación de suelos con PCBs y adición de MO.
- Estimación del contenidoseudototal de PCBs en suelos incubados.
- Obtención y caracterización de la MOD de suelos y enmiendas orgánicas.
- Aplicación de MOD y sus fracciones a columnas de suelos fortificados con PCBs para evaluar la movilidad.
- Análisis e interpretación de resultados.

4 MATERIALES

4.1 MATERIALES

- Agitador, Gel Rocker 50, Bhanu.
- Balanza granataria, precisa 160M, Swiss Quality.
- Balanza analítica, precisa 125A, Swiss Quality.
- Baño Termo-regulado, GLF.
- Cámara de vacío para extracción en fase sólida, Manifold.
- Handy Step, Brand.
- Placa calefactora, Sahara 310, Rocker.
- Material de vidrio.
- Cartridges C₁₈, Sep-Pak, Waters.
- Filtro Advantec MFS, inc. 9 cm de diámetro.
- Membrana de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 μm , Sartorius Stedim.

4.2 REACTIVOS

- Dicromato de sodio, G.T, Heyn.
- Biosólido proveniente del tratamiento de aguas servidas domiciliarias.
- Ácido húmico comercial, P.A. Sigma-Aldrich.
- Sacarosa, P.A., Merck.
- N-hexano, Suprasolv para GC con detector ECD y FID, Merck.
- Metanol, Emsure, P.A., Merck.
- Ácido sulfúrico, P.A., Fermont.
- Acetona, Emsure, P.A., Merck.
- Estándares de PCBs, P.A., Dr. Ehrenstorfer:
Grado de pureza: PCB 8 (98%), 20 (98%), 28 (99,5%), 52 (99%), 101 (99%), 118 (99,5%), 138 (98,5%) y 180 (99,5%).
- Estándares de Cu, Zn, Ni, Cr y Cd, Titrisol, Merck.
- Permanganato de potasio, P.A., Merck.
- Agua milliQ.
- Agua destilada.

4.3 EQUIPOS

- pH-metro, PMX 3000, WTW.
- Conductímetro, LF 539, WTW.
- Estufa 300°C, WTC, Binder.
- Estufa al vacío, VTR 5036, Heraeus.
- Espectrofotómetro UV/Vis, Unicam.
- Centrífuga, Z 383 K, Hermle.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, 3110 con llama, Perkin Elmer.
- Cromatógrafo de Gases, 7890A, Agilent Technologies con detector μ -ECD y FID.
- Rotavapor, WB 2000, Heidolph.

5 METODOLOGÍA

5.1 MUESTRAS DE SUELO

5.1.1 Sector de muestreo

Para el estudio se consideró suelo del sector urbano ubicado en La Farfana (LF), Región Metropolitana ($33^{\circ}31'26,335''S$; $70^{\circ}52'26,12''W$, elevación 596m) (Figura 5):

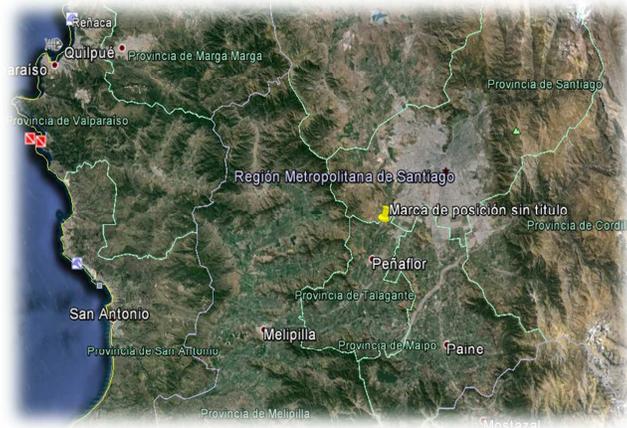


Figura 5: Ubicación del sector de la toma de muestra, La Farfana, Región Metropolitana.

Las muestras de suelos utilizadas para los análisis fueron secadas al aire, disgregadas, molidas y tamizadas hasta alcanzar un diámetro de tamaño de partícula menor a 1 mm.

5.1.2 Caracterización

La caracterización del suelo fue realizada mediante métodos estandarizados, determinándose contenido de Carbono orgánico (CO), pH, textura y capacidad de intercambio catiónico (Sadzawka, A. y col. 2006).

5.1.2.1 Determinación del contenido de Carbono Orgánico

Se determinó a través del método de Walkley-Black, que consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica (MO) del suelo con un exceso de solución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido (H_2SO_4). Después de la reacción se cuantifica colorimétricamente Cr (III) en un espectrofotómetro Unicam UV-2 (UV-Visible), a una longitud de onda de 600 nm (Figura 6).

A partir de los resultados obtenidos de CO, se calcula la MO mediante un factor de conversión, aplicable sólo a suelos.



Figura 6: Tubos luego de la digestión ácida de las muestras para la determinación de CO.

5.1.2.2 Determinación del pH

Se determinó potenciométricamente, utilizando un electrodo combinado de vidrio-calomelano en una solución cuya proporción suelo-líquido es 1:2,5; el pH fue determinado

en el sobrenadante, obteniendo el registro de 3 soluciones por separado: pH en H₂O, en KCl (1 M) y en CaCl₂ (0,01 M). Se utilizó un pH-metro WTW pMX 3000.

5.1.2.3 Textura de los suelos

Para la determinación del contenido de arcilla, limo y arena se utilizó el método de Boyoucos, para lo cual se pesaron 50 g de suelo (exactitud ± 0,1 g) en un vaso precipitado de 1 L, al cual se le adicionó 700 mL de agua MilliQ, y 20 mL de hexametáfosfato de sodio al 10%. La suspensión fue agitada por 15 minutos, para luego trasvasijar el contenido a una probeta de 1 L, aforándose a ese volumen. Luego se procede a tapar la boca de la probeta para agitar por un minuto, esta suspensión se dejó reposar por 4 minutos exactos, determinándose la temperatura (T₁) y luego la lectura con el hidrómetro (L₁). Nuevamente se deja reposar la suspensión, pero esta vez por dos horas, transcurrido el tiempo se registró una segunda lectura de temperatura (T₂) y del hidrómetro (L₂).

A las lecturas del hidrómetro se les realizó una corrección de temperatura de 0,2 de graduación por cada °F por sobre o debajo de 67 °F, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$L_{1Corregida} = L_1 \pm [(T_1 \text{ } ^\circ F - 67 \text{ } ^\circ F) \times 0,2]$$

$$L_{2Corregida} = L_2 \pm [(T_2 \text{ } ^\circ F - 67 \text{ } ^\circ F) \times 0,2]$$

Se suma cuando la T (°F) es mayor de 67 °F y se resta cuando la T (°F) es menor de 67 °F.

El porcentaje de arena, limo y arcilla, fue determinado mediante los siguientes cálculos:

$$\% \text{ Arena} = 100 - (L_{1Corregida} \times 2)$$

$$\% \text{ Arcilla} = L_2 \times 2$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - (\% \text{ Arena} + \% \text{ Arcilla})$$

La textura del suelo se obtuvo a partir de los porcentajes obtenidos anteriormente y utilizando el triángulo de texturas (Figura 7).

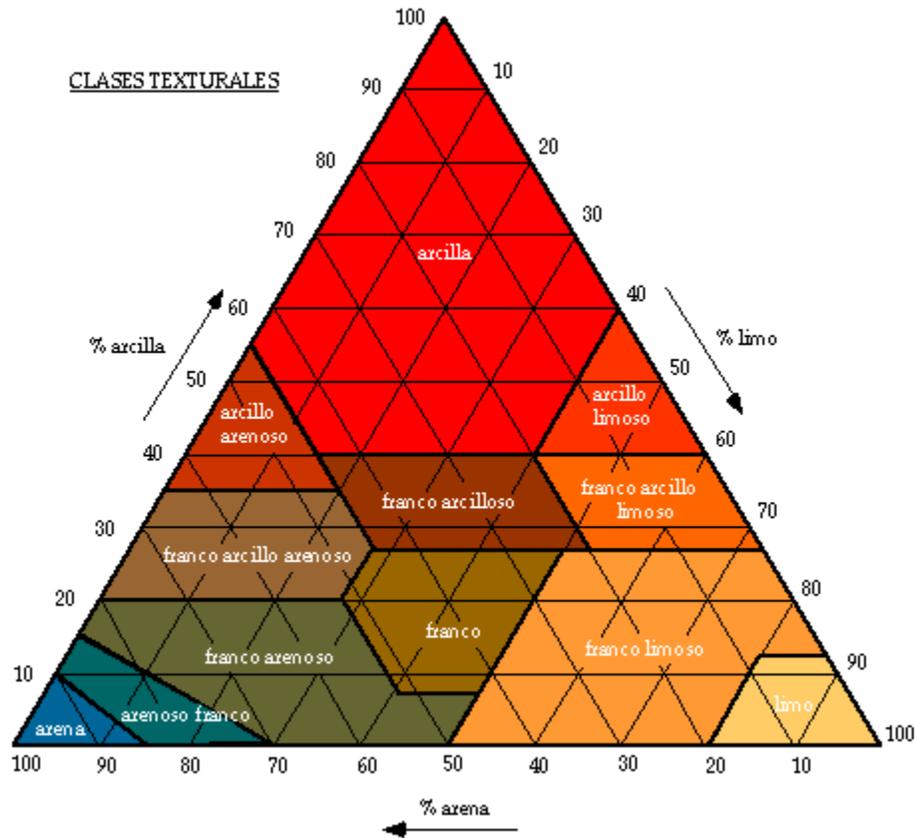


Figura 7: Triángulo para la determinación de la textura de los suelos.

5.1.2.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se determinó de acuerdo al método de acetato de sodio a pH 8,2, para lo cual se pesaron 2,5 g de suelo y se agregó una solución de Acetato de Sodio 1 M, ajustado a pH 8,2 con ácido acético. La suspensión se agitó y se centrifugó a 3.000 rpm. Se volvieron a agregar dos porciones de acetato de sodio, con la sucesiva agitación y separación por centrifugación.

Se agregó a la fracción sólida una porción de etanol, se agitó y se centrifugó a 3.000 rpm, desechándose el sobrenadante. Esta operación se repitió 2 veces.

Se agregó al sólido, una porción de acetato de amonio 1M, ajustado a pH 7,0 con amoniaco, se agitó la suspensión y se centrifugó a 3.000 rpm. El sobrenadante fue filtrado y recolectado para su análisis. Esta operación se repitió dos veces.

El volumen de las tres alícuotas se enrasó a 50 mL y se realizó la lectura de la concentración de sodio mediante Espectroscopía de Emisión Atómica (EAA) a 589 nm.

5.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

5.2.1 Mezclas de suelo con adición de enmienda orgánica

Para incrementar el contenido de CO del suelo, se tomaron porciones del suelo proveniente de LF a los cuales se les adicionó una enmienda orgánica (EO), la cual corresponde a un producto de uso agrícola denominado Humex-80 GR (Fumex Ltda.) cuya composición declarada es de un 80 % de ácidos húmicos (Tabla 1).

Tabla 1: Descripción de la preparación de suelos modificados con niveles crecientes de CO.

Composición Mezcla		Nivel CO	Porcentaje de CO
Suelo LF (g)	Humex (g)		(%)
100	0	Basal	0
92,5	7,5	Bajo	5,6
80	20	Medio	12
55	45	Alto	25

5.2.2 Fortificación de los suelos con PCB

En una primera etapa se fortificó una porción de suelo LF con PCBs, para lo cual se preparó una solución de acetona con una concentración de 16.754 $\mu\text{g/L}$, solución que fue diluida a una concentración final 16,754 $\mu\text{g/L}$. Se agregaron 100 mL de esta última solución a 100 g de suelo LF, quedando este a una concentración de 16,754 $\mu\text{g/Kg}$. El suelo fortificado fue secado a temperatura ambiente por 10 días, para luego ser disgregado y almacenado en frasco de vidrio a temperatura ambiente.

En una segunda etapa se preparó una muestra de suelo fortificada con PCBs adicionando a éstos el suelo fortificado de concentración 16,754 $\mu\text{g/Kg}$, se realizó de esta manera con el objetivo de evitar una modificación importante de las propiedades del suelo al someterlo al contacto con solventes orgánicos.

La concentración teórica de la mezcla de suelo fue de 4,5 μg de PCB/kg de suelo, para lo cual se pesaron 54,856 g de suelo LF + 20,144g de suelo LF fortificado. Posteriormente se agregó agua milliQ hasta capacidad de campo. Se dejaron los matraces semi-tapados a temperatura ambiente y cada tres días se recuperó la humedad de campo con agua MilliQ, homogenizando la mezcla. Esta incubación se realizó durante 30 días.

Por otro lado, se realizaron mezclas donde, se incrementó la concentración de PCBs, obteniéndose cuatro suelos a diferentes niveles de fortificación en $\mu\text{g/kg}$ como podemos ver en la Tabla 2. Todas estas mezclas de suelos fueron preparadas en seco con agitación y mezcla mecánica - manual.

Tabla 2: Preparación de suelos fortificados a diferentes niveles de PCB.

Suelo La Farfana sin fortificar (g)	Suelo fortificado (g)	Concentración de PCB μgkg^{-1}
100	0	0
99,4	0,59	0,1
94,03	5,97	1
40,3	59,7	10

5.3 ANÁLISIS DE LOS PCBs EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO

5.3.1 Soluciones

Para este estudio se utilizó una mezcla de 8 PCBs (PCBs: 8, 20, 28, 52, 101, 118, 138 y 180), que fueron preparados a partir de soluciones individuales de cada especie, en n-hexano, cuya concentración aproximada fue de 370.000 $\mu\text{g/L}$. A partir de esta, se prepararon cinco soluciones intermedias diluidas para su utilización en la preparación por pesada de estándares para la cuantificación de PCBs por cromatografía gaseosa (GC- μECD).

Se consideró como estándar interno (SI) al o,p - diclorodifeniltricloroetano (o,p-DDT), para lo cual se preparó una solución de concentración 1283,81 $\mu\text{g/L}$. Se prepararon 100 mL de una solución de reconstitución, en n-Hexano, donde el o,p-DDT, el cual es un pesticida organoclorado, posee una concentración de 5,15 $\mu\text{g/L}$, en las mediciones.

5.3.2 Preparación de curva de calibración en solvente

Se preparó, por pesada, una curva de calibración en solvente, considerando el rango de concentración entre 0,1 – 20 $\mu\text{g/L}$ de los congéneres 8, 20, 28, 51, 101, 118, 138 y 180, a partir de las soluciones diluidas de PCBs que se detallan en el punto 6.2. Se consideró como estándar interno (SI) al o,p-DDT de concentración de 5,15 $\mu\text{g/L}$.

5.3.3 Método de extracción en fase sólida

La extracción de los analitos desde la matriz acuosa, se realizó mediante extracción en fase sólida (Figura 8). Este proceso constó de 5 etapas, la primera: es la activación y acondicionamiento de la resina C₁₈ con 10 mL de metanol y 4 mL de agua. Posteriormente se cargó la columna con 10 mL de muestra, realizando este proceso a una velocidad constante mediante un manifold conectado al sistema de vacío. Luego de cargar la muestra se lavó el sistema con agua milliQ, para finalmente eluir los analitos con 8 mL de n-hexano, agregados en 4 etapas de 2 mL.



Figura 8: Manifold y cartridge utilizados en el proceso de SPE.

Los 8 mL del eluido, fueron almacenados en viales de vidrio color ámbar, soluciones que fueron llevadas a sequedad por medio de una corriente de N₂ a 35°C (Figura 9). Luego se reconstituyen los extractos con 0,5 mL de la solución de reconstitución la cual contenía 5,15 µg de SI/L, para su posterior análisis en GC-µECD.



Figura 9: Mini Turbo Vap utilizado para el secado de los extractos, con corriente de N₂ a 35°C.

5.3.4 Condiciones cromatográficas

Para el análisis de las muestras, y de las soluciones de la curva de calibración, se utilizó un cromatógrafo de Gases, 7890A, Agilent Technologies con detector μ ECD. A continuación se describen el programa de temperaturas y las condiciones cromatográficas utilizadas (Tabla 3 y 4):

Tabla 3: Condiciones del programa de temperatura optimizado para la determinación de 8 congéneres de PCB.

Rampa °Cmin ⁻¹	Temperatura °C	Tiempo min
Inicial	50	1
50	200	2
10	230	2
10	280	2

Tabla 4: Condiciones cromatográficas para el análisis de PCB por GC- μ ECD.

Parámetro	Condición
Temperatura inyección	280°C
Detector	300°C
Gas	N ₂
Make Up N ₂	20 mLmin ⁻¹
Flujo	2,3 mLmin ⁻¹
Volumen de inyección	2 μ L
Modo inyección	splitless
Columna	HP-5: 325°C: 30m x 320 μ m x 0,25 μ m

5.4 MUESTRAS DE MATERIA ORGÁNICA

5.4.1 Extracción de la Materia Orgánica Disuelta

Para el estudio se trabajó con las MODs extraídas desde:

1. Suelo LF
2. Humex
3. Biosólido
4. Acido húmico comercial.

Para lo cual, de cada uno de estos sustratos, se pesaron 2 g de en tubos de plástico y se agregaron 10 mL de agua. Estas suspensiones fueron agitadas por 4,5 horas y luego se separó el sobrenadante mediante filtración al vacío, posterior a esto se obtuvo la Materia Orgánica Disuelta (MOD) por medio de filtración con membrana de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 μ m (Figura 10 y Figura 11).

A los extractos obtenidos se les determinó la concentración de CO, según el método 5.1.2.1, modificado para muestras líquidas.



Figura 10: Celda de filtración con membrana para obtener la MOD.



Figura 11: Soluciones de MOD obtenidas.

5.4.2 Determinación de la Absorbancia Específica (SUVA)

Se preparó una solución de concentración 10 mgC L⁻¹ a pH 6,5 (buffer fosfato 10⁻³ M), a partir de la MOD obtenida. Luego se determinó la absorbancia de la solución a una longitud de onda de 254 nm mediante espectroscopia UV-Visible (Espectrofotómetro UV/Vis, Unicam). Para calcular el SUVA se utilizaron las fórmulas 5 y 6 (Edzwald, J. y Tobiason, J. 1999).

Fórmula 5:
$$SUVA (L\ mg^{-1}M^{-1}) = \frac{AUV(cm^{-1})}{COD(mg\ L^{-1})} * 100\ cm\ M^{-1}$$

Fórmula 6:
$$AUV = \frac{A}{d}$$

Donde,

SUVA: Absorbancia UV específica.

AUV: Cálculo de la absorbancia UV-vis (cm⁻¹).

A: Medición de la absorbancia ultravioleta a 254 nm de la muestra que fue filtrada a través de una membrana de 0,45 µm de tamaño de poro.

d: Trayectoria de la celda de cuarzo.

COD: Carbono orgánico disuelto.

5.4.3 Obtención de Materia Orgánica Disuelta por secado al vacío para IR-FT y ¹H-RMN

Una vez obtenidas las soluciones de MOD del suelo LF, de Humex, biosólido y ác. Húmico comercial se concentraron en un rotavapor (WB 2000, Heidolph) a presión reducida y posteriormente se secaron en estufa al vacío (VTR 5036, Heraeus) a 40° C por 24 horas, para así obtener el sólido representativo que fue analizado por espectroscopia IR-FT y ¹H-NMR.

5.5 CONCENTRACIÓN SEUDOTOTAL DE PCBs EN EL SUELO

Para este estudio se utilizó el suelo preparado con un nivel bajo de PCBs que contiene 29,1 g de suelos LF + 0,9 g de suelo fortificado. Con una concentración teórica de 0,5022 µg/Kg de suelo.

De este suelo fortificado, se tomaron 2 g y se le adiciona 10 mL de una solución extractante, se sometió a ultrasonido (Herbert, P. y col. 2006) a temperatura ambiente y, posteriormente, se centrifugó. Del sobrenadante se tomaron 3 mL para realizar una SPE, de acuerdo al punto 5.3.3. Luego de la reconstitución con 0,5 mL, la solución queda con una concentración teórica de 0,603 µg/L. Para la extracción se utilizó acetona y n-hexano (1:1), y diferentes tiempos de ultrasonido: 15 min, 20 min, 30 min, 45 min y 60 min.

5.6 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

Se evaluaron los límites de detección y cuantificación para el método de extracción por sonicación de los PCBs desde suelos (concentración seudototal), para lo cual se inyectó en el GC-µECD, 10 veces una muestra del extracto obtenido según el tratamiento descrito en 5.3.3. Para el cálculo de estos parámetros analíticos, se utilizaron las siguientes fórmulas:

Fórmula 5: $LD = 3 \sigma$

Fórmula 6: $LC = 10 \sigma$

Donde,

σ : Desviación estándar.

5.7 MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO POR EFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA

En esta experiencia, se utilizó la MOD obtenida desde el suelo LF, el biosólido, el ác. Húmico y el Humex (Figura 11), como se detalla en el punto 5.4.1. Las 4 soluciones fueron

normalizadas a una concentración de 0,2 mg de CO/mL y a un pH promedio de 6.5. Posteriormente, de cada una de estas soluciones, considerando la capacidad de campo, se tomó alrededor de 14 mL y se hizo pasar por columnas de vidrio que contenían 10 g de suelo con un nivel alto de PCBs (10 µg/kg de suelo, según punto 5.2.2) obteniéndose 10 mL de extracto. Las columnas fueron conectadas a cartridges de C-18 con una unión de Teflón en forma secuencial (Figura 12), para realizar la SPE según 5.3.3, y su posterior secado, reconstitución y cuantificación de los PCB en estudio por GC-µECD.



Figura 12: Columnas empacadas con suelos, conectadas a cartuchos de C18.

5.8 EFECTO DE LA APLICACIÓN DE ENMIENDA ORGÁNICA SOBRE LA MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO

Para evaluar la movilidad se utilizaron los suelos enmendados con 4 niveles de CO (Mezclas de punto 5.2.1) y con un nivel de PCBs de 4,5 µg/kg de suelo (punto 5.2.2), y columnas de vidrio, en las cuales se empacaron 10 g de cada uno de estos suelos para luego realizar la elución con 14 mL de H₂O MilliQ. Las columnas fueron conectadas a cartridges de C-18 con una unión de Teflón (Figura 12), para realizar la extracción en fase sólida (SPE) según 5.3.3, secado, reconstitución y medición en GC-µECD.

5.9 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS

Para el análisis estadístico se utilizó el programa Microsoft Excel 2010 y el test de análisis de varianza de un factor con un 95 % de confianza.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 SUELOS

El suelo del sector LF corresponde a la orden inceptisoles de la serie Mapocho, que a su vez es miembro de la familia “Clayey, mixed, thermic, Vertic Xerochrepts”, de origen aluvial profundos, que ocupan la posición de terrazas antiguas planas del río Mapocho (Comisión Nacional de Riego. Chile, 1981).

El contenido de metales del suelo se muestra en la Tabla 5:

Tabla 5: Contenido de metal total de los suelos muestreados en el sector LF, Región Metropolitana.

Metal	Concentración		
	mgkg ⁻¹	±	DE
Cd	2,6	±	0,2
Cr	135	±	1
Cu	567	±	8
Mn	1125	±	9
Ni	5,7	±	0,6
Pb	59	±	2
Zn	362	±	2
	gKg ⁻¹		DE
Ca	1,8	±	0,1
Fe	45,0	±	0,7
Mg	2,6	±	0,2

DE: Desviación estándar

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que el suelo de LF, al igual que la mayoría de los suelos chilenos, posee un alto contenido de Cu y de Mn, con una concentración menor a aquella determinada en los suelos cercanos a yacimientos mineros, los cuales poseen 3 o 4 veces estas concentraciones (Luzio, W y col. 2006) Estos metales pesados, eventualmente podrían competir con contaminantes como los PCBs, por los sitios de interacción que posee la MO.

Los resultados de la caracterización del suelo realizada mediante métodos estandarizados para la determinación de CO, pH, textura y capacidad de intercambio catiónico (CIC), se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6: Características Físicoquímicas de los suelos LF, Región Metropolitana.

Análisis	Unidad	Resultado	±	DE
pH (H ₂ O)		8,09	±	0,08
pH (KCl)		7,06	±	0,05
Conductividad	dSm ⁻¹	0,96	±	0,08
CO	%	2,07	±	0,03
MO	%	3,57	±	0,05
CIC	cmolk ⁻¹	34,0	±	0,9
Textura	Clasificación	Franco Arenoso		
Arena	%	55	±	1
Limo	%	28	±	1
Arcilla	%	17,1	±	0,4

DE: Desviación estándar

El pH del suelo varía de neutro a ligeramente alcalino, siendo esto característico de los suelos de la Región Metropolitana (Luzio, W y col. 2006). La CIC es una medida que da cuenta del número de cationes del suelo que se encuentran disponibles para su intercambio. El suelo LF posee una CIC alta, lo que da cuenta que al pH que posee el suelo, hay una alta presencia de cargas negativas y cationes intercambiables en solución, lo cual podría atribuirse al contenido de CO que este posee, ya que se ha descrito una proporcionalidad directa entre el porcentaje de CO y la CIC (Luzio, W y col. 2006).

Los porcentajes de Arena, Limo y Arcilla determinan que el suelo LF corresponde a Franco Arenoso.

6.2 SOLUCIONES

A continuación se presentan las concentraciones de las soluciones individuales de partida utilizadas para el estudio (Tabla 7):

Tabla 7: Concentración de las soluciones individuales de PCBs.

PCB	Solución individual (μgL^{-1})
8	372592
20	323334
28	305403
52	437964
101	460791
118	422551
138	370757
180	339479
Promedio (aprox.)	370000

A partir de estas soluciones individuales se prepararon cinco soluciones intermedias que contenían una mezcla de los 8 congéneres de PCB, las concentraciones se presentan en la Tabla 8:

Tabla 8: Concentraciones de PCBs en soluciones intermedias.

PCB	Solución intermedia I	Solución intermedia II	Solución intermedia III	Solución intermedia IV	Solución intermedia V
	$\mu\text{g de PCB L}^{-1}$				
8	16215	1021,6	102,56	5,4700	53,830
20	14163	892,27	89,580	4,7800	47,020
28	13906	876,78	87,960	4,6900	46,170
52	19041	1199,6	120,44	6,4200	63,220
101	20632	1299,8	130,50	6,9600	68,500
118	18846	1187,3	119,20	6,3600	62,570
138	16801	1058,5	106,27	5,6600	55,780
180	14428	908,46	91,260	4,8700	47,900
Promedio	16500	1000	100	5	50

6.3 CURVA DE CALIBRACIÓN

El procedimiento se realizó por pesada (Anexo A). En la Tabla 9 encontramos las regresiones lineales para cada PCB, cuyos coeficientes de linealidad (R^2) fueron mayores a 0,99 para cada uno de ellos. Los ocho PCBs utilizados, fueron identificados según sus tiempos de retención los cuales fueron: PCB 8 (5,88 min), 28 (7,04 min), 20 (7,19 min), 52 (7,55 min), 101 (8,97 min), 118 (10,20 min), 138 (11,45 min) y 180 (13,08) (Figura 13).

Tabla 9: Curvas de calibración en solvente-de PCB, con adición de SI.

PCB	Curva de Calibración	Coefficiente de correlación lineal
8	$\frac{A}{Ai} = 0,3013 \frac{C}{Ci} + 0,015$	$R^2 = 0,9972$
20	$\frac{A}{Ai} = 0,6583 \frac{C}{Ci} + 0,015$	$R^2 = 0,9991$
28	$\frac{A}{Ai} = 0,8191 \frac{C}{Ci} - 0,0074$	$R^2 = 0,9986$
52	$\frac{A}{Ai} = 0,4050 \frac{C}{Ci} + 0,2125$	$R^2 = 0,9924$
101	$\frac{A}{Ai} = 0,7303 \frac{C}{Ci} - 0,0652$	$R^2 = 0,9964$
118	$\frac{A}{Ai} = 0,9452 \frac{C}{Ci} - 0,0268$	$R^2 = 0,9985$
138	$\frac{A}{Ai} = 1,1090 \frac{C}{Ci} - 0,0387$	$R^2 = 0,999$
180	$\frac{A}{Ai} = 1,6623 \frac{C}{Ci} - 0,0733$	$R^2 = 0,9978$

A: Área de PCB, Ai: Área de estándar interno, C: Concentración de PCB, Ci: Concentración de estándar interno.

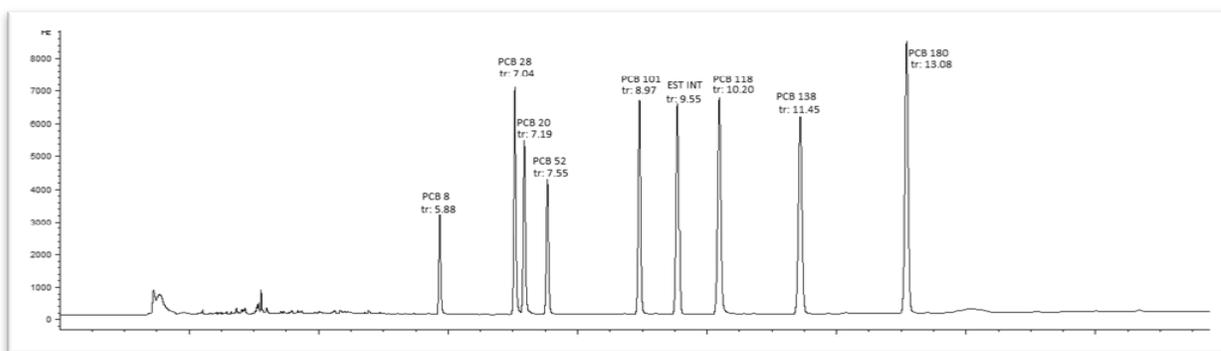


Figura 13: Cromatograma de los tiempos de retención de los PCBs, en solvente de n-hexano.

6.4 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA

6.4.1 Determinación de la Absorbancia Específica (SUVA)

En la Tabla 10 se presentan los resultados de SUVA obtenidos para la MOD del suelo LF, ácido húmico y biosólido, dando como resultado, para todas, un SUVA < 3, por lo que verificamos que estas MODs poseen un carácter mayoritariamente hidrofílico, lo que significa que posee mayoritariamente grupos funcionales que le dan este carácter.

Tabla 10: Valor de SUVA determinado para de la MOD del suelo LF.

Muestra	COD (mg de CL ⁻¹)	SUVA
La Farfana	22,9	0,270
σ	$1,00 \times 10^{-3}$	-
Acido húmico		1,58
Biosólido		1,05

σ : Desviación estándar.

6.4.2 Resultados espectroscópicos de la Materia Orgánica Disuelta por IR-FT y ¹H-RMN

Los espectros de IR-TF con ¹HRMN de los sólidos representativos de la MOD, los cuales se obtuvieron al realizar el secado en estufa con vacío, se presentan a continuación.

Al observar los espectros de IR-FT (Figura 14) podemos verificar en la zona cercana a 3500 cm⁻¹, que la MOD de La Farfana presenta una banda importante que podría atribuirse a la presencia de grupos -OH provenientes de alcoholes, fenoles y/o ácidos carboxílicos o a la

presencia de aminas que podrían ser primarias y/o secundarias. Entre la zona de 1500-1700 cm^{-1} la MOD presentó una banda de mediana intensidad que podría ser causado por la presencia de C=C de alquenos y/o grupos aromático, y a grupos C=O presentes en ácidos carboxílicos y amidas. En la zona cercana a 1450 cm^{-1} mostró una banda intensa correspondiente al grupo C-O presentes en alcoholes, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos. Finalmente en la zona cercana a 800 cm^{-1} presentó una banda de intensidad media que podría corresponder a mayor presencia de C-H de aromático cuyo tipo de vibración sería fuera del plano.

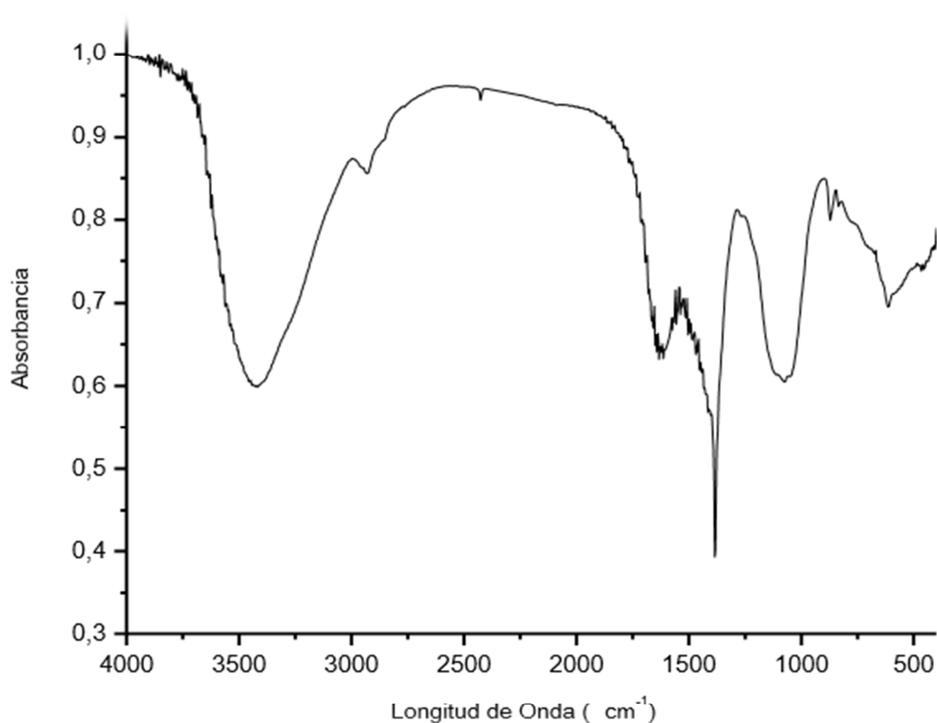


Figura 14: Espectros IR-FT de la MOD del suelo LF.

En el espectro ^1H -RMN obtenido (Figura 15), se observaron dos zonas importantes, la primera entre 0 - 3 ppm que podría indicar protones de amina terciaria y de grupos -OH y la segunda entre 4 - 5 ppm que podrían indicar protones de -OCH₂, -OCH₃, =CH₂, -C-NH₂, -C-OH y/o fenoles. Sin embargo, estos espectros sólo fueron utilizados como una huella dactilar de la MOD del suelo LF, debido a su complejidad.

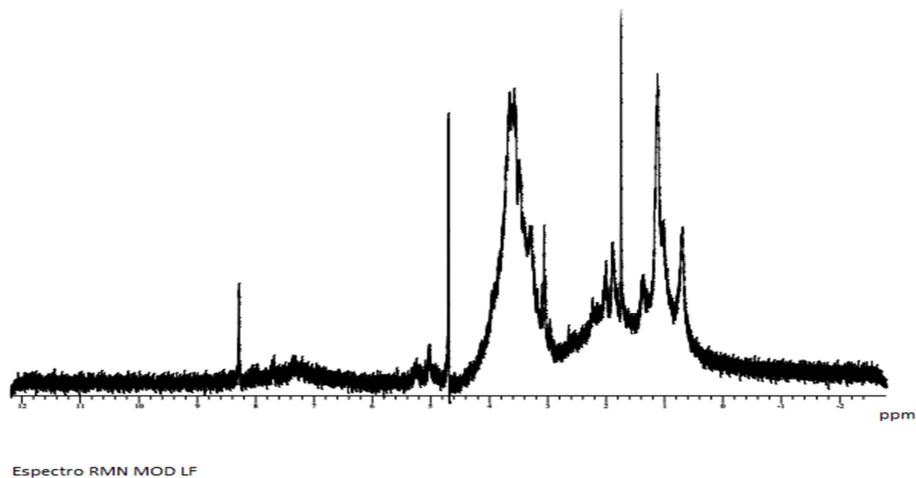


Figura 15: Espectro ^1H -RMN de la MOD del suelo LF.

Al igual que para el suelo LF, desde el sólido obtenido del secado de la MOD del Humex, se realizó un espectro ^1H -RMN y un IR-FT, los resultados espectroscópicos se presentan en las figuras 16 y 17:

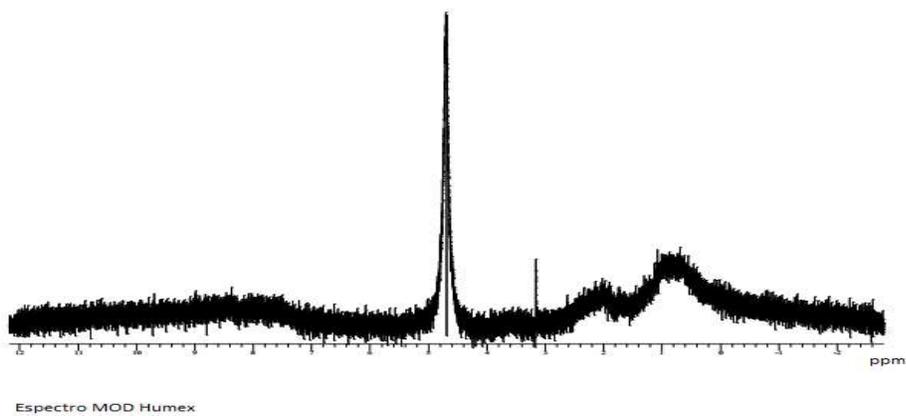


Figura 16: Espectro ^1H -RMN de la MOD proveniente de Humex.

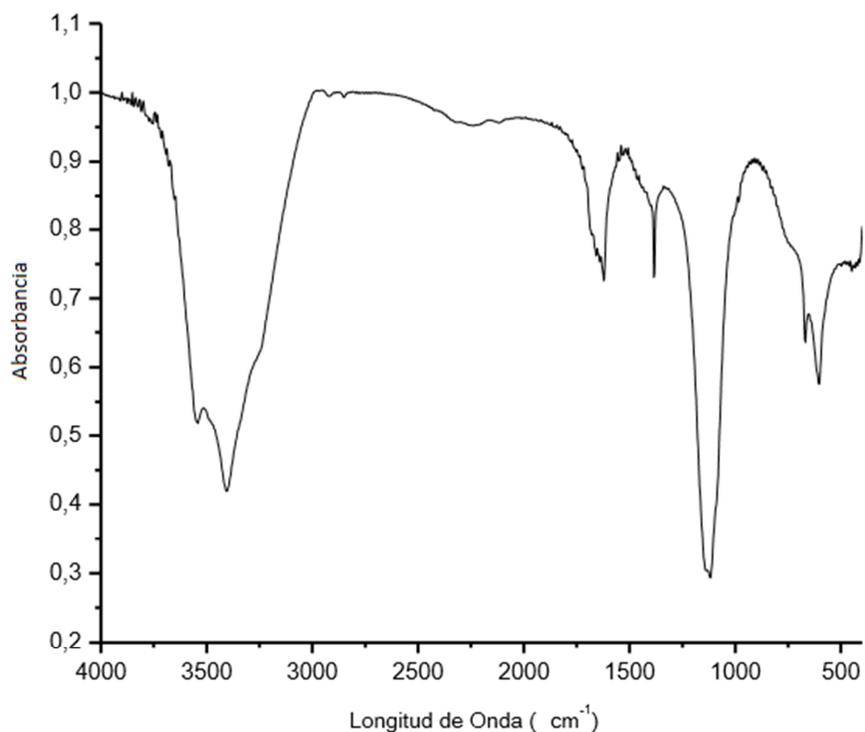


Figura 17: Espectro IR-FT de la MOD proveniente de-Humex.

Al comparar el espectro ^1H -RMN obtenido de la MOD de Humex con el obtenido del suelo LF, se pueden observar algunas diferencias y similitudes, por ejemplo: una similitud es que se puede observar una predominancia de cadenas alquílicas respecto de grupos aromáticos, debido a que no presentan señales alrededor de los 7 ppm. De los espectros IR-FT de estas MODs, se observa la presencia de grupos aminos, primarios y/o secundarios, en ambas. Pero según estos espectros, se desprende que la MOD del Humex posee una estructura similar a la MOD proveniente desde el Biosólido.

Observando el espectro IR-FT de la MOD del suelo LF podemos determinar que existe una similitud en su estructura a la MOD proveniente del ácido húmico comercial.

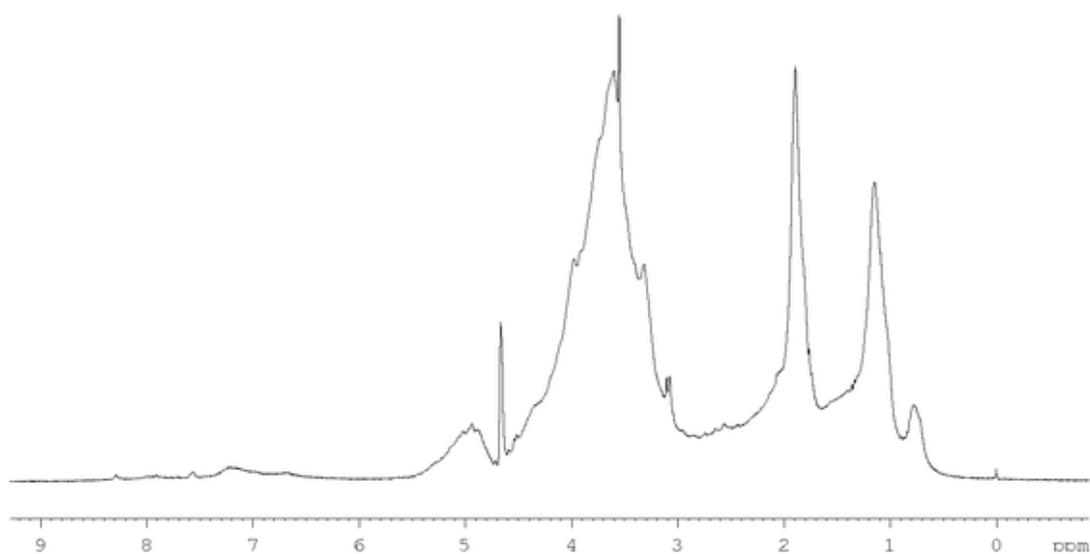


Figura 18: Espectro ^1H -RMN de la MOD obtenida desde biosólido.

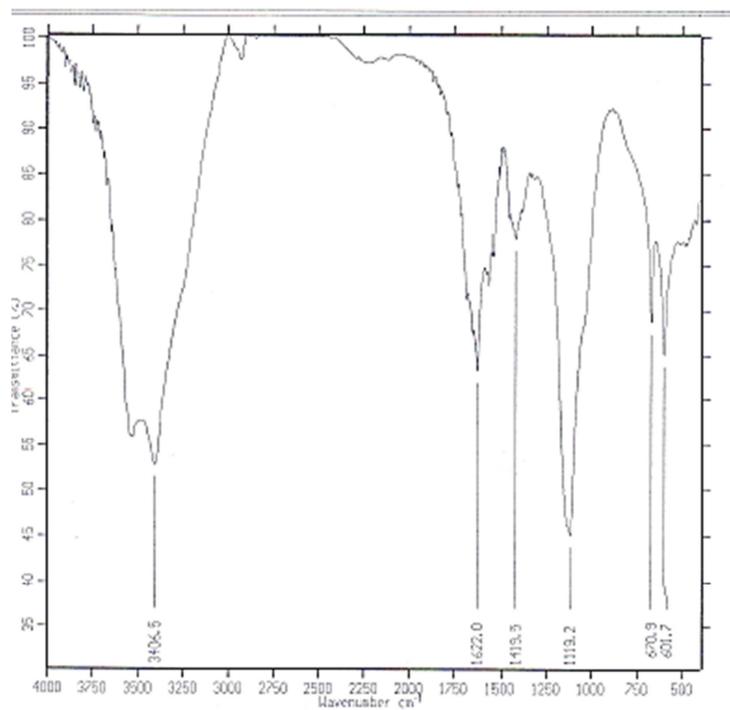


Figura 19: Espectro IR-FT de la MOD obtenida desde biosólido.

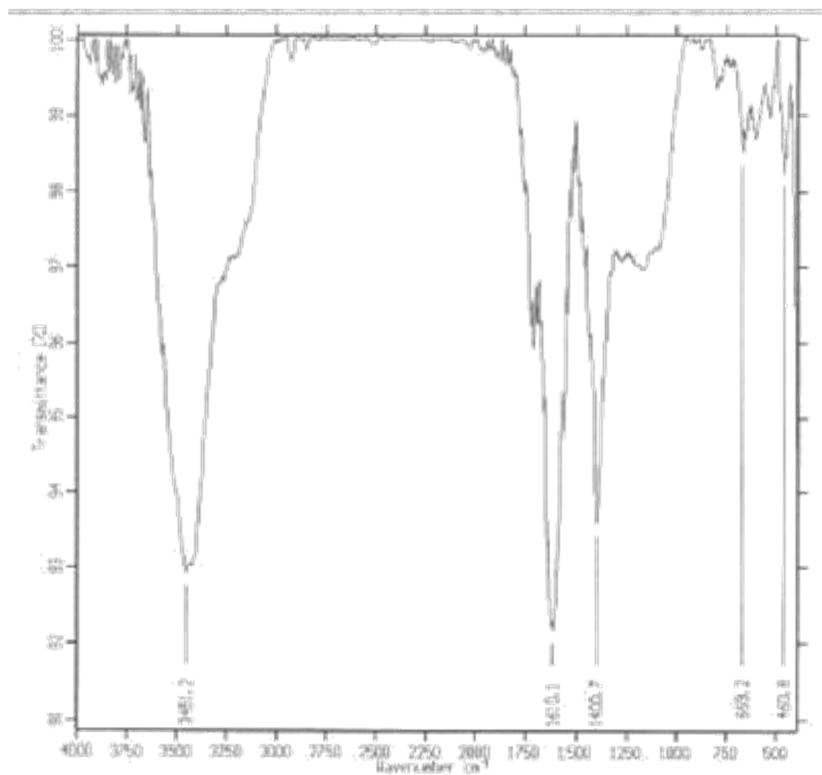


Figura 20: Espectro IR-FT de la MOD obtenida desde ác. Húmico comercial.

6.5 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SEUDOTOTAL DE PCBs EN EL SUELO.

Para este experimento se utilizó el suelo fortificado con PCB (según punto 5.5), el cual teóricamente tiene una concentración cercana al límite máximo permitido (Tabla 11):

Tabla 11: Concentración de PCB teórico en suelo preparado para determinar la concentración seudototal.

Suelo LF (g)	Suelo Fortificado (g)	C teórica de PCB $\mu\text{g Kg de suelo}^{-1}$
29,1	0,90	0,50

Los resultados de la determinación del límite de detección y de cuantificación del método de extracción de los PCBs desde el suelo por sonicación los podemos observar en la Tabla 12:

Tabla 12: Límites de detección y cuantificación de los PCBs.

PCBs	LD ($\mu\text{g de PCB kg de suelo}^{-1}$)	LC ($\mu\text{g de PCB kg de suelo}^{-1}$)
8	ND	ND
20	0,0141	0,0469
28	ND	ND
52	0,0605	0,2016
101	0,0337	0,1122
118	0,0760	0,2534
138	0,0996	0,3319
180	0,0311	0,1037

ND: No detectado.

En relación a los resultados obtenidos para los LD y LC, podemos observar una mayor sensibilidad para el PCB 180 lo cual puede ser explicado por el grado de cloración de esta especie y el detector utilizado en la determinación.

Para la determinación de la concentración pseudototal de PCB en suelo, luego de realizar la extracción de los analitos de la matriz, para su posterior análisis en GC- μ ECD, en los 0,5 mL de extracto final de solución, tendremos una concentración teórica de 0,603 $\mu\text{g de PCB/L}$ de solución.

De los cromatogramas, en el análisis de las muestras pudimos obtener las razones de áreas (Anexo B). Los resultados de la concentración de PCB de los suelos expresada como concentración pseudototal, se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13: Concentraciones de PCB extraídas por sonicación del suelo contaminado, en $\mu\text{g/L}$, concentración pseudototal.

Tiempo ultrasonido	C PCB pseudototal (μgL^{-1})							
	8	20	28	52	101	118	138	180
15 minutos	1,2223	<LC	0,4594	<LC	0,3783	<LC	2,2424	0,2113
20 minutos	1,5783	<LC	0,3025	0,3070	0,5504	1,1985	3,1293	0,1890
30 minutos	0,7152	<LC	0,3440	0,6801	0,3268	1,0947	2,7684	0,1520
45 minutos	0,6638	<LC	0,2139	0,4187	0,3171	1,0222	2,0285	<LC
60 minutos	0,9583	<LC	0,1965	0,4637	0,3411	0,8644	2,0126	<LC

<LC: bajo el límite de cuantificación.

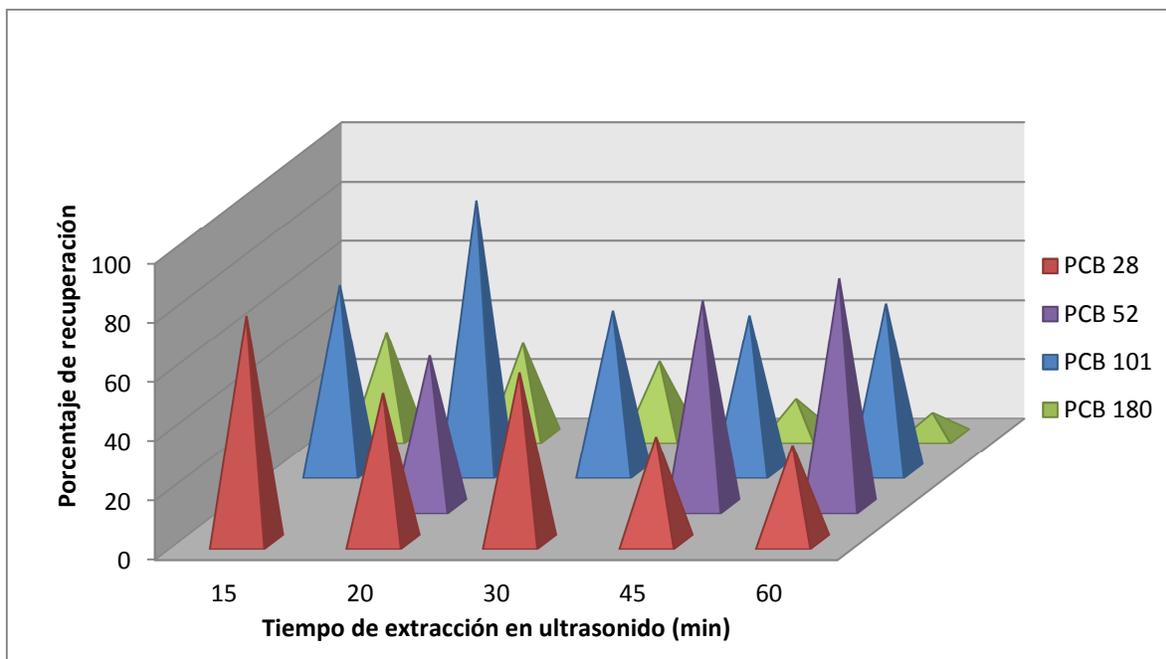


Figura 21: Porcentajes de recuperación de PCB 28, 52, 101 y 138, al utilizar distintos tiempos de extracción.

Los resultados dieron cuenta que los mayores porcentajes de recuperación, utilizando ultrasonido, fue con una mezcla de acetona y n-hexano (1:1). En lo que al tiempo se refiere, los resultados dependen del PCB: los PCBs 28 y 180, obtuvieron el mayor porcentaje de recuperación a los 15 minutos de extracción y el PCB 101 a los 20 minutos. El PCB 52, obtuvo un máximo de extracción a los 30 y 60 minutos, lo cual podría ser atribuido a la presencia de un interferente en la muestra cuyo tiempo de retención coincide con este PCB. Los cromatogramas obtenidos de los blancos, presentaron señales significativas en los tiempos de retención de los PCBs 8, 20, 118 y 138 por lo que el método se tendría que modificar para que el efecto matriz no interfiera en la determinación de estos contaminantes orgánicos.

Los porcentajes de recuperación no siguieron una tendencia clara (Figura 21), lo que puede estar relacionado a la compleja estructura química de la matriz observada en cromatogramas de suelo sin fortificar. Para los PCB 28, 52, 101 y 180, es posible utilizar el método de extracción descrito, pero el tiempo de ultrasonido que debemos aplicar a la

muestra depende del congénere del que se trate (la tabla 19 con los resultados numéricos está en el Anexo B).

6.6 MOVILIDAD DE PCBs A TRAVÉS DEL PERFIL DEL SUELO

Para esta experiencia, se utilizó el suelo de concentración 10 µg de PCBs/Kg de suelo, detallado en el punto 5.2.2, MODs extraídas desde un Biosólido, desde el ácido Húmico comercial (AHC), el Suelo LF y desde Humex que fueron normalizadas a pH aproximado de 6,5 y a una concentración de 0,2 mg de C/mL.

Para la determinación de la movilidad se tomó en consideración los PCBs 101, 118, 138 y 180, debido al efecto matriz observado en los cromatogramas en los tiempos de retención que corresponden a los PCBs 8, 20, 28 y 52.

A los extractos obtenidos del paso de 14 mL de las distintas MODs (recibiendo 10 mL), se les realizó SPE (según punto 5.3.3), donde se llevan a cabo 2 eluciones. Del secado y reconstitución de estas, se obtuvieron los cromatogramas que permitieron determinar las concentraciones de PCBs y, posteriormente, el porcentaje de movilidad de los analitos en una muestra de suelo con una concentración teórica de 10 µg de PCBs/kg, (Figura 22 y Anexo C).

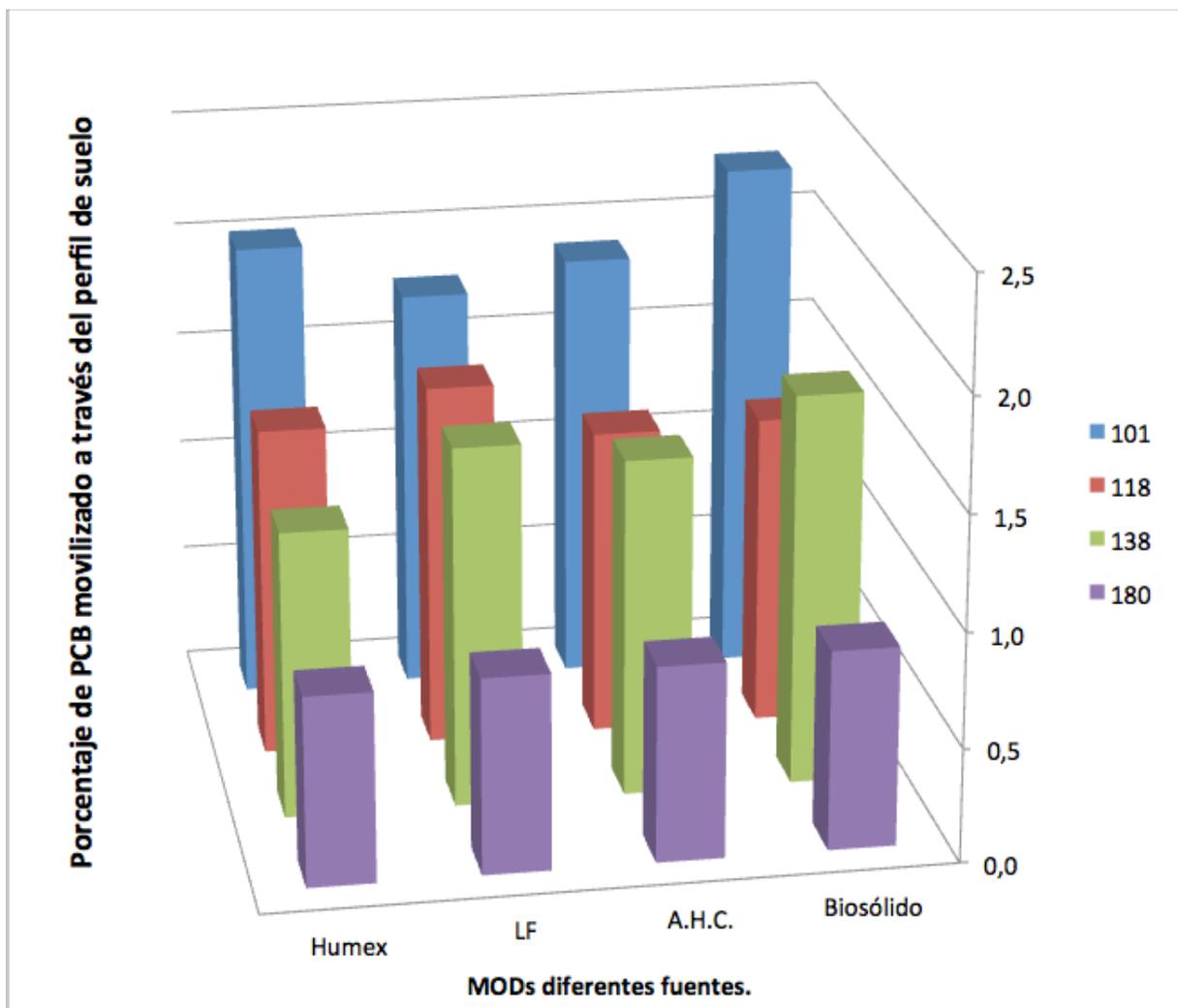


Figura 22: Movilidad de los PCBs a través del perfil de suelo utilizando diferentes MODs.

Se realizó un análisis de varianza con un factor, donde se puede apreciar que para los PCBs en estudio, estadísticamente, no se observan diferencias significativas en cuanto al origen de la MOD utilizada para la elución de estas especies contaminantes. Los promedios de concentraciones eluidas, se muestran en la Tabla 14. Se puede concluir que la movilidad de estas especies, podría estar influenciada principalmente por la propia MOD del suelo de LF.

Tabla 14: Promedios de concentraciones eluidas en μg de PCBL^{-1} con distintas MODs.

	PCB			
	101	118	138	180
BS	4,5163	2,7262	3,4242	1,7399
AHC	3,7785	2,6872	2,9478	1,7053
LF	3,5349	3,1772	3,1439	1,7066
Humex	4,0354	2,8835	2,5046	1,6514

6.7 MOVILIDAD DE PCBs EN SUELOS CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE CO.

Para esta experiencia se determinó el contenido de CO y la concentración de los PCBs en los extractos de los suelos con un nivel de PCBs de $4,5 \mu\text{g}$ de PCB/Kg de suelo y con niveles crecientes de CO por adición de enmienda orgánica (EO), detallados en el punto 5.2.1 y 5.2.2, (Tabla 15). Las concentraciones de PCBs eluidas del suelo sin EO fueron de $0,9 - 0,4 - 0,3$ y $0,4 \mu\text{g/L}$ para los PCBs 101, 118, 138 y 180, respectivamente (Figura 23). Posteriormente, al analizar los cromatogramas de los suelos que contienen un porcentaje de CO mayor se observó que la aplicación de EO al nivel 5,6 % no incrementó la movilidad respecto de la concentración basal para todas los congéneres. Cuando se aplica una EO alcanzando un 12% de CO, la movilidad de los PCBs 101, 118 aumenta el doble, 4 veces para el PCB 138 y 3 veces para el PCB 180, respecto a la concentración basal. En último caso, para el suelo que posee un 25% de CO, el incremento de la movilidad para los PCBs 101, 118, 138 y 180, alcanza valores de 4, 2, 5 y 4 veces el valor basal, respectivamente (Figura 24 y Anexo D).

Tabla 15: Contenido de COD de extractos de suelos con diferentes porcentajes de CO.

	0% CO	5,6% CO	12% CO	25% CO
Concentración de CO en (mg CmL^{-1})	$(7,2 \pm 0,07) \times 10^{-2}$	$(7,9 \pm 0,52) \times 10^{-2}$	$(19 \pm 0,91) \times 10^{-2}$	$(79 \pm 0,11) \times 10^{-2}$

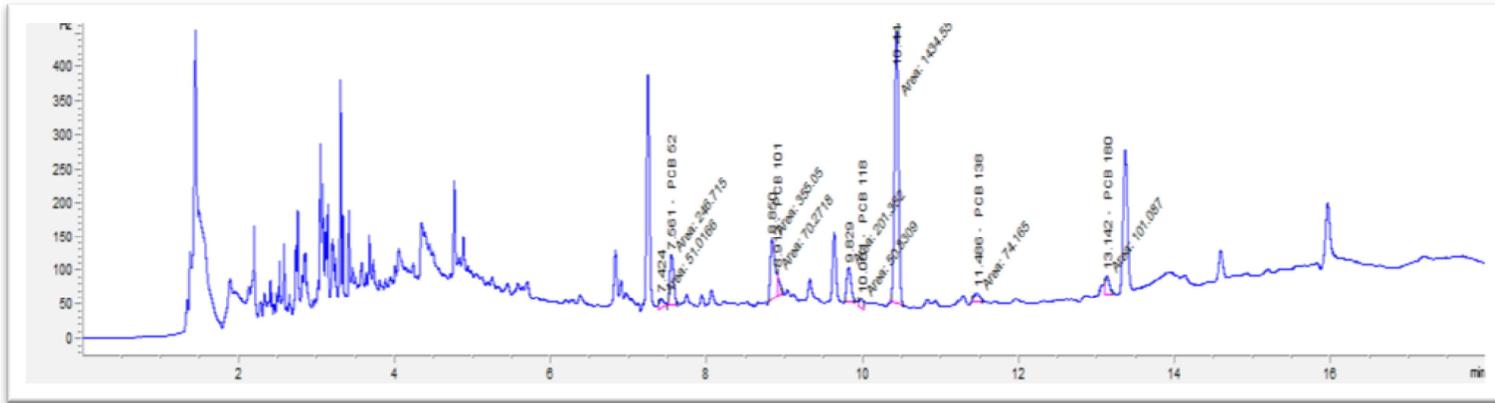


Figura 23: Cromatograma de extracto de suelo con 0 % de CO₂.

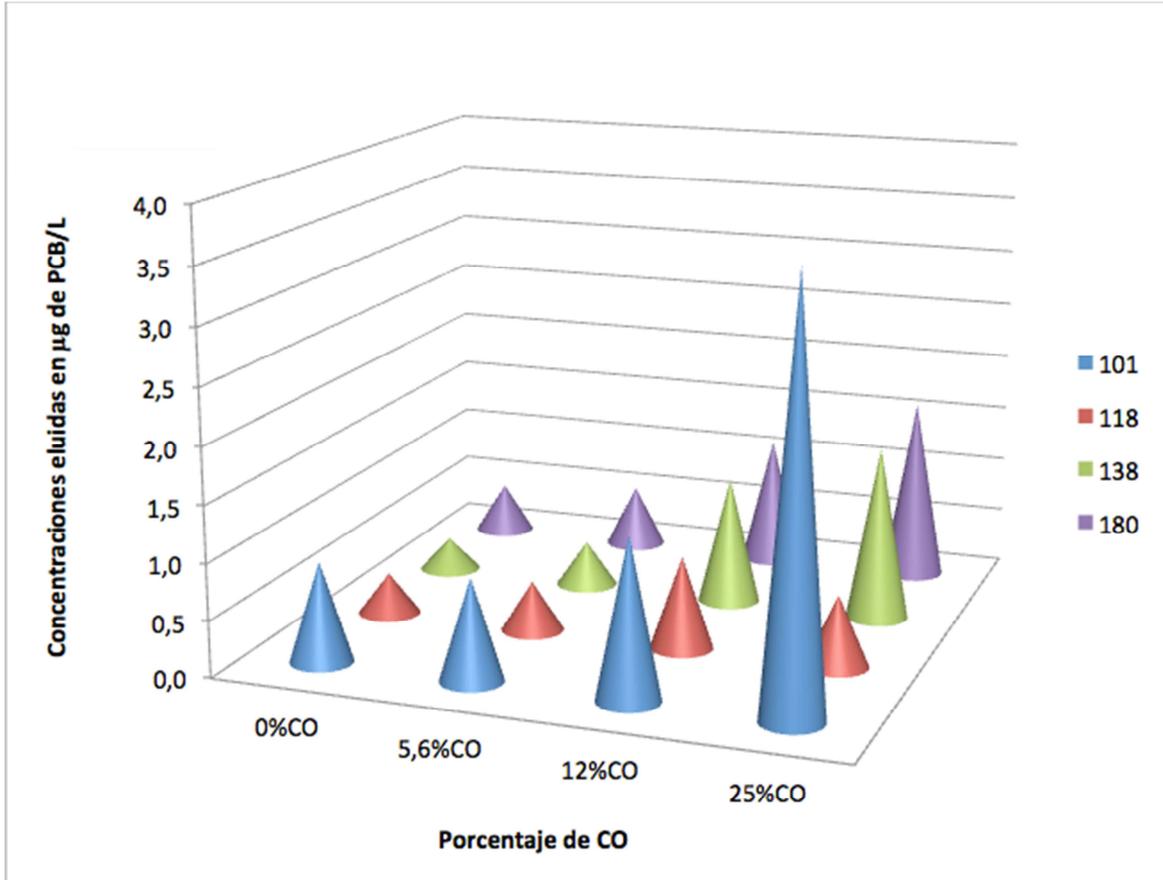


Figura 24: Concentraciones eluidas en suelos con porcentajes crecientes de CO.

Los resultados obtenidos se pueden explicar con la capacidad que posee la MOD de interactuar con contaminantes como los metales pesados, pesticidas y PCBs, y así favorecer la lixiviación de estas especies a través del perfil del suelo.

En el caso específico de metales pesados y pesticidas, la MOD forma complejos (Zhou LX, 2000), pero con los PCBs interactúa a través de fuerzas de Van der Waals y por puentes de hidrógeno.

Del análisis de varianza con un factor para la elución de PCBs desde suelos con diferente contenido de CO, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 16:

Tabla 16: Promedios de concentraciones eluidas, en $\mu\text{g/L}$, desde suelos enmendados con distinta concentración de CO.

Concentración eluída desde suelo fortificado con $4,5 \mu\text{g}$ de PCB kg de suelo ⁻¹	PCBs			
	101	118	138	180
0% CO	0,8885a	0,3643a	0,2954a	0,4422a
5,6% CO	0,9057b	0,4404b	0,4030b	0,5553b
12% CO	1,4215c	0,8164c	1,1399c	1,1428c
25% CO	3,7081d	0,6388d	1,5554d	1,6269d

Se puede observar que a medida que aumentó la concentración de CO en los suelos enmendados, la concentración eluída de cada PCB presentó un incremento directamente proporcional al porcentaje de CO, con diferencias estadísticamente significativas (95%).

En los cromatogramas de suelo La Farfana con 0 % de CO, se apreció un importante efecto matriz.

7. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que el suelo del sector de la Farfana, Región Metropolitana, posee una textura Franco arenosa con un contenido de Cu de $567 \pm 8,29 \text{ mgkg}^{-1}$, y un porcentaje de materia orgánica de $3,57 \pm 0,05$, con un pH-H₂O de $8,09 \pm 0,08$, pH-KCl $7,06 \pm 0,05$ y una CIC de $34 \pm 0,94 \text{ cmolkg}^{-1}$.
- Los espectros ¹H-RMN obtenidos de los sólidos representativos de la MOD proveniente del suelo la Farfana (LF), Húmex, Biosólido y ácido Húmico comercial, fueron utilizados como huella dactilar debido a su complejidad. En relación a los espectros de IR-TF obtenidos de la MOD, es posible observar un grado de concordancia entre los espectros obtenidos de MOD de suelos LF -Acido húmico comercial, y MOD de húmex –biosólido.
- De los resultados obtenidos de la medición de SUVA, se determinó las diferentes MODs, poseen un carácter mayoritariamente hidrofílico, el que podría ser otorgado por grupos funcionales como: ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas, fenoles.
- A través de los espectros de IR-TF, así como la determinación de SUVA se evidenció que la distribución de los grupos funcionales presentes en la MOD, así como su polaridad, va a depender del origen de ésta.
- La metodología implementada para la determinación del contenido seudototal de PCB en suelos, presentó valores de límites de detección y cuantificación menor a 0,0996 y 0,3319 µg PCB/kg de suelos, respectivamente.
- Los resultados de la optimización de la metodología para la determinación del contenido seudototal de los PCB en suelo, dieron cuenta que el tiempo de sonicación es un factor que interviene en los porcentajes de extracción de los analitos, donde se determinó que existe una relación indirecta entre el PCB analizado y el porcentaje de recuperación obtenido.

- Los resultados obtenidos de la movilidad de PCBs a través del perfil de suelo, por efecto de la MOD de distintos orígenes: Suelo LF, Biosólido, Acido húmico comercial y Humex, dieron cuenta que la movilidad de los PCBs no mostró diferencias significativas por efecto del origen, pero fue posible establecer que el grado de cloración de los PCBs determina el porcentaje de movilidad, donde PCBs con mayor cloración son menos movilizados a través del perfil de suelos que aquellos con menor grado de cloración.
- La lixiviación de los PCBs desde suelos con distintos porcentajes de CO y fortificados con PCB, fue directamente proporcional a la cantidad de enmienda incorporada al suelo, donde hay una relación con respecto al grado de cloración de los PCBs, siendo aquellos con menor grado de cloración más eluidos. A través de la determinación del contenido de carbono orgánico fue posible establecer que el contaminante es movilizado por la MOD proveniente del suelo, y que las enmiendas orgánicas incrementan la movilidad de los contaminantes orgánicos a través del perfil de suelo.

BIBLIOGRAFÍA

Ávalos J., Brodberg R. Public Health Goal for Water Soluble Polychlorinated Biphenyls Expected to be Found in Drinking Water. Review: Pesticide and Environmental Toxicology/Section Office of Environmental Health Hazard Assessment/California Environmental Protection Agency. 2004. 48 – 50.

Barriuso E, Baer U, Calvet R, 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuon, atrazine, and carbetamide by soils. *Journal of environmental quality*. 21: 359 – 367.

Barral M., Paradeloa R., Moldes A., Domínguez M., Díaz-Fierros F. 2009. Utilization of MSW compost for organic matter conservation in agricultural soils of NW Spain. *Resources, Conservation and Recycling* 53: 529 - 534.

Bonifazi, P., Pierini, E., Bruner, F. June 1997. Solid phase extraction of polychlorinated biphenyls from water containing humic substances. *Chromatographia*, 14: 11 - 12.

Comisión Nacional de Riego. 1981. Estudio de suelos del Proyecto Maipo. Tomo I. 52p.

Consejería de Medio Ambiente de la junta de Andalucía. 2003. Contaminación de suelos por compuestos orgánicos. 20p.

Crespo, C. 2004. *Mecánica de suelos y cimentaciones*. 5ª ed. México, Limusa. 641p.

Edzwald, J. & Tobiason, J. 1999. Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view. *Water Science and Technology*. 40 (9): 63–70.

Esteve, F. 2006. Preparación de muestras para el análisis de plaguicidas mediante microondas y fluidos presurizados, Tesis Doctoral, Valencia, España, Universidad de Valencia, Facultad de Química.

Gregorich E., Beare M., Stoklas U., St-Georges P. 2003. Biodegradability of soluble organic matter in maize-crop soils. *Geoderma*. 113:237-252.

Herbert, P., Morais, S., Paíga, P., Alves, A., Santos, L. 2006. Development and validation of a novel method for the analysis of chlorinated pesticides in soils using microwave-assisted extraction-headspace solid phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 384: 810-816.

Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y. 2002. The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. *The science of the total environment*, 201: 45-57.

Laodong G., Jaime K. Lehnera, Daniel M. Whiteb, D. Sarah Garland. 2003. Heterogeneity of natural organic matter from the Chena River, Alaska.

Leenheer, J. & Croué, J. 2003. Aquatic organic matter. *Environmental Science & Technology*. 19-26 A.

Luzio, W., Casanova, M. 2006. Avances en el conocimiento de los suelos de Chile. Registro de propiedad intelectual N° 157.822. 130-154.

Matilainen, A., Gjessing, E., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83:1431 – 1442.

Montory M., Habit E., Fernandez P., Grimalt J. O., Barra R. 2010. PCBs and PBDEs in wild Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) in the Northern Patagonia, Chile. *Chemosphere*. 78:1193-1199.

Muñoz, J. & Orta, M. 2012. Efecto del ozono en la remoción de materia orgánica disuelta de un efluente secundario. *Escuela de Ingeniería de Antioquia*. 18: 171 - 178.

Oliveira, C., Voltaire, Y., Coulet, E., Roche, H. 2008. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls in the eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve – France. *Environmental Pollution*. 153: 424 – 431.

Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S. 2012. Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*. 3: 426 - 434.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2002. Transformadores y condensadores con PCBs: desde la gestión hasta la reclasificación y eliminación. 63p.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2004. Manual de Chile sobre el manejo de Bifenilos Policlorados (PCBs; Askareles). 114p.

Riaz, M., Zamorani, E. 1988. Commission of the European communities. Analytical procedure for solid phase extraction of PCBs from water. Report, EUR 11886 EN.

Sadzawka A., R. Grez, M.L. Mora, N. Saavedra, M.A. Carrasco. 2006. Recommended methods for Chilean soils. Commission on Accreditation and Standardization. Chilean Society of Soil Science

Santos, P., Otero, M., Filipe, O., Santos, E., Duarte, A. 2010. Comparison between DAX-8 and C-18 solid phase extraction of rainwater dissolved organic matter. *Talanta Elsevier*, 83.

Skoog, D., Holler, J., Crouch, S. 2008. **Principios de Análisis Instrumental**, 8th, CENGAGE Learning.

Spark. 2003. *Environment Soil Chemistry*. Second edition. Academic press.

Zhou L.X., Yang H., Shen Q., Wong M.H. and Wong J.W.C. 2000. Fractionation and Characterization of dissolved organic matter derived from sewage Sludge and Composted Sludge. *Environmental Technology*. 21: 765 - 771.

Zsolnay A, 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113:187–209

Anexo A

Tabla 17: Concentraciones experimentales para cada PCB y SI, en $\mu\text{g/L}$, de la curva de calibración.

PCB									
Punto de la curva	8	20	28	52	101	118	138	180	SI
0,1	0,094	0,083	0,081	0,111	0,120	0,110	0,099	0,0842	5,136
1	1,025	0,895	0,879	1,204	1,304	1,191	1,062	0,912	5,317
3	3,007	2,626	2,579	3,531	3,826	3,495	3,115	2,677	4,987
5	4,722	4,125	4,050	5,545	6,009	5,488	4,893	4,202	5,119
10	9,859	8,611	8,455	11,58	12,54	11,46	10,22	8,772	5,054
15	15,22	13,30	13,06	17,87	19,35	17,69	15,77	13,54	5,170
20	21,11	18,44	18,11	24,79	26,87	24,54	21,88	18,79	5,136

Tabla 18: Razones de áreas de cada PCB respecto del SI, de la curva de calibración.

C	PCB							
$\mu\text{g L}^{-1}$	8	20	28	52	101	118	138	180
	Área PCB/Área SI							
0,1	0,024	0,020	0,023	0,131	0,026	0,024	0,026	0,035
1	0,113	0,112	0,117	0,295	0,198	0,189	0,197	0,271
3	0,259	0,358	0,395	0,567	0,338	0,588	0,551	0,671
5	0,350	0,554	0,637	0,751	0,746	1,043	1,081	1,366
10	0,607	0,748	1,361	1,090	1,727	2,004	2,124	2,648
15	0,962	1,763	2,142	1,600	2,742	3,287	3,446	4,332
20	1,278	2,341	2,826	2,067	3,740	4,484	4,647	4,647

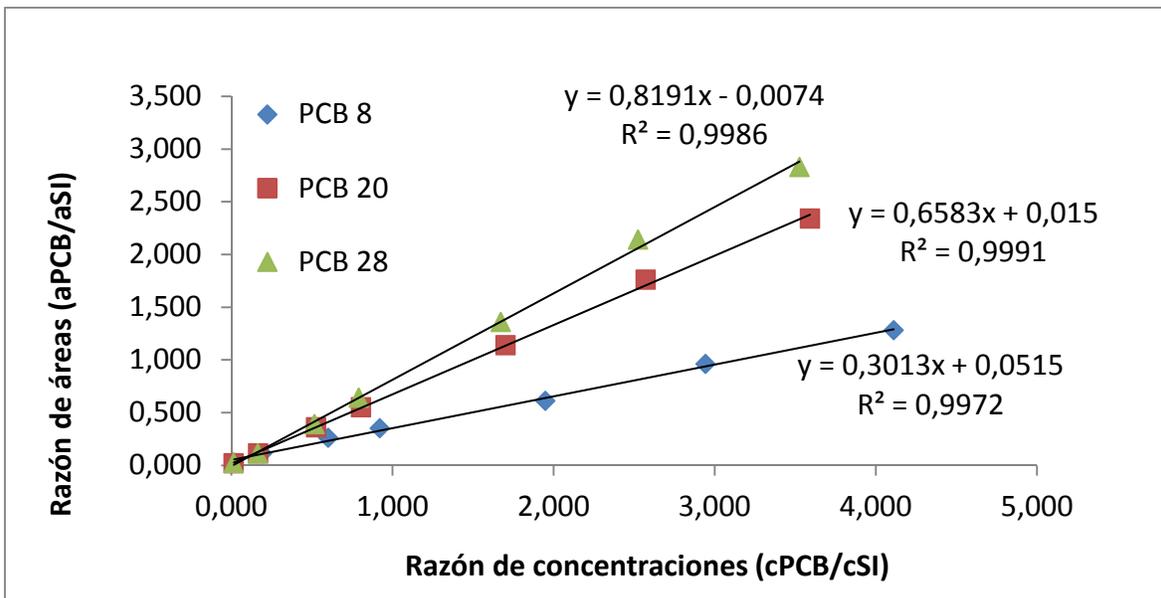


Figura 25: Curvas de calibración PCBs 8, 20 y 28.

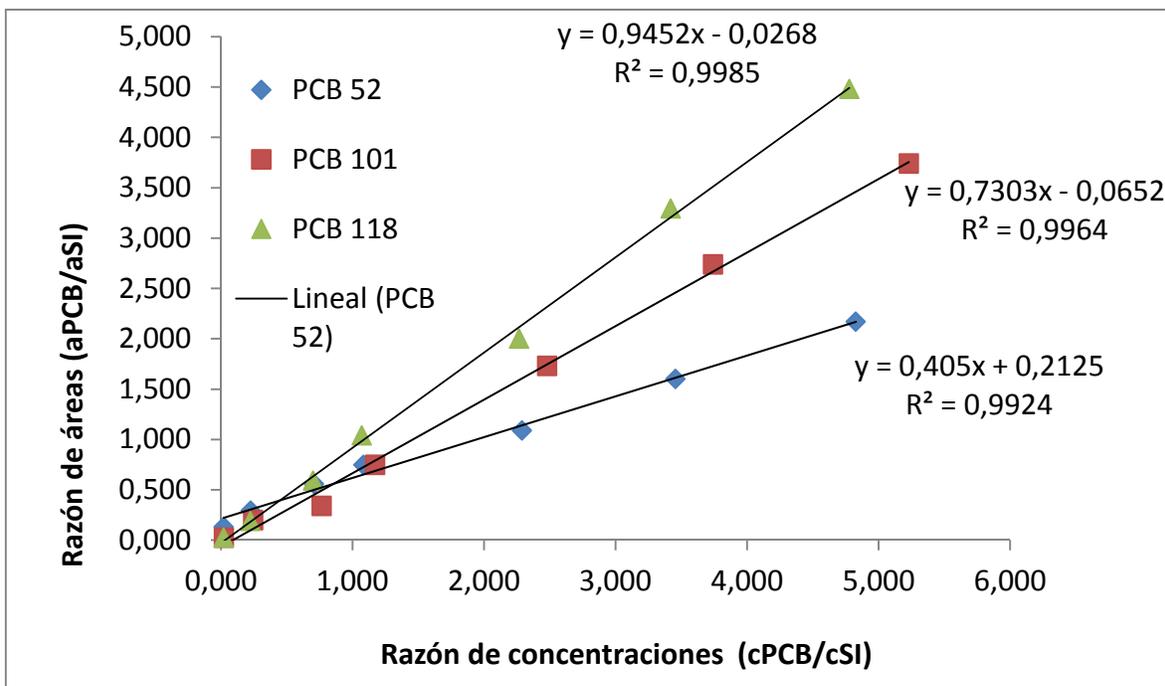


Figura 26: Curvas de calibración PCBs 52, 101 y 118.

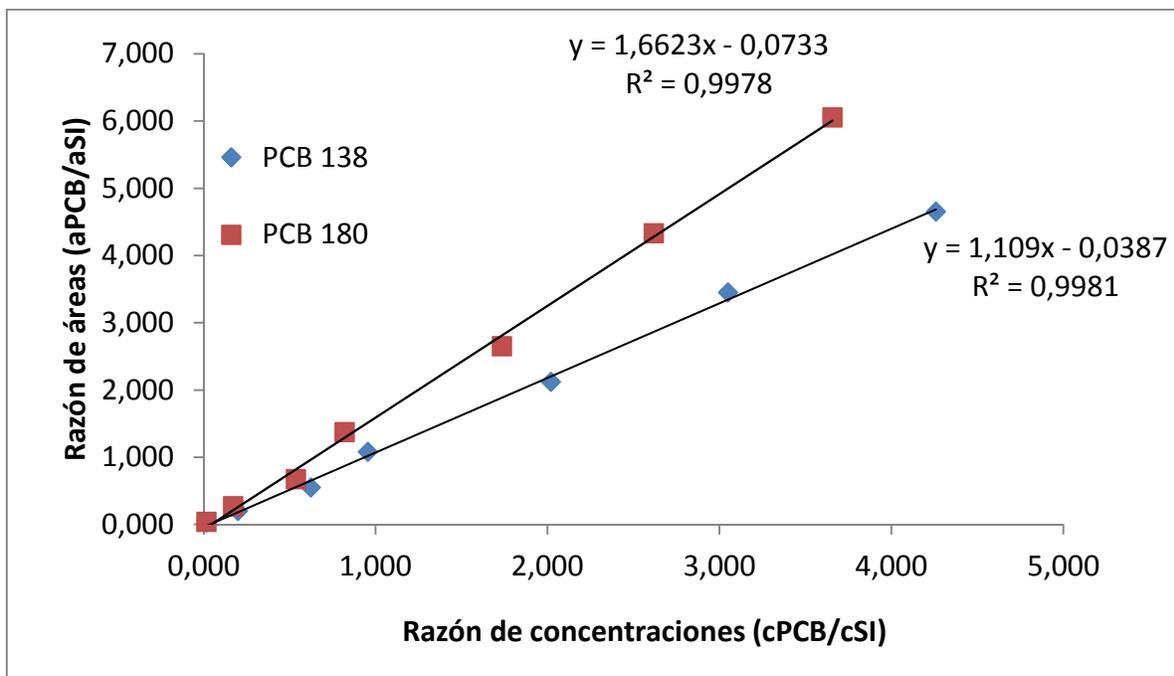


Figura 27: Curvas de calibración PCBs 138 y 180.

Anexo B

Tabla 19: Razones de áreas de PCB versus SI, del experimento para evaluar el tiempo de sonicación para la obtención de la concentración seudototal

		Razones de área (área PCB área SI ⁻¹)							
Tiempo (min)		8	20	28	52	101	118	138	180
Tiempo de baño de ultrasonido	15	0,072	0	0,073	0,034	0,113	0,241	0,840	0,162
	20	0,092	0	0,048	0,044	0,138	0,447	1,030	0,155
	30	0,042	0	0,054	0,073	0,106	0,428	0,953	0,143
	45	0,039	0	0,034	0,053	0,105	0,415	0,793	0,118
	60	0,056	0	0,031	0,056	0,108	0,386	0,790	0,109

Tabla 20: Concentraciones de PCBs eluidos del suelo contaminado para la determinación de concentración seudototal en μgL^{-1} .

Concentraciones de PCB seudototal								
Promedio	8	20	28	52	101	118	138	180
15 min	1,2223	0,0000	0,4594	-0,0341	0,3783	0,0778	2,2424	0,2113
20 min	1,5783	0,0000	0,3025	0,3070	0,5504	1,1985	3,1293	0,1890
30 min	0,7152	0,0000	0,3440	0,6801	0,3268	1,0947	2,7684	0,1520
45 min	0,6638	0,0000	0,2139	0,4187	0,3171	1,0222	2,0285	0,0759
60 min	0,9583	0,0000	0,1965	0,4637	0,3411	0,8644	2,0126	0,0475

Anexo C

Tabla 21: Porcentaje de PCBs eluido por efecto de la MOD proveniente de distintas EO

PCB		Enmienda utilizada			
		Biosólido	A.H.C.	LF	Humex
		%	%	%	%
PCB	101	2,2582	1,8892	1,7675	2,0177
	118	1,3631	1,3436	1,5886	1,4418
	138	1,7121	1,4739	1,5720	1,2523
	180	0,8700	0,8527	0,8533	0,8257

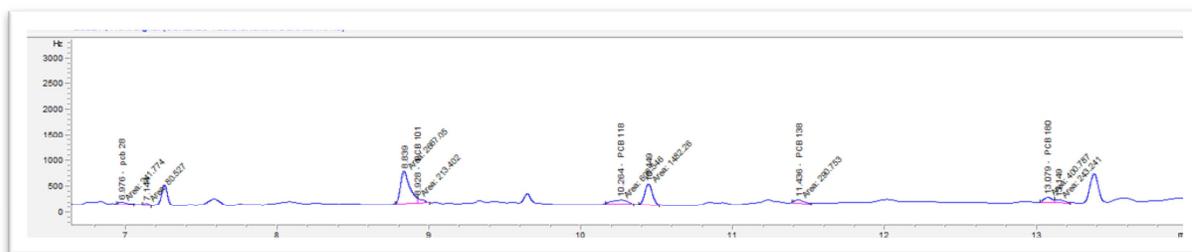


Figura 28: Cromatograma de elución de los PCBs con MOD ác. Húmico comercial.

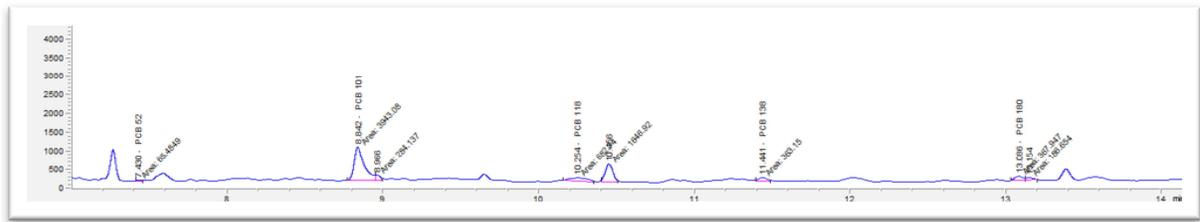


Figura 29: Cromatograma de elución de los PCBs con MOD biosólido.

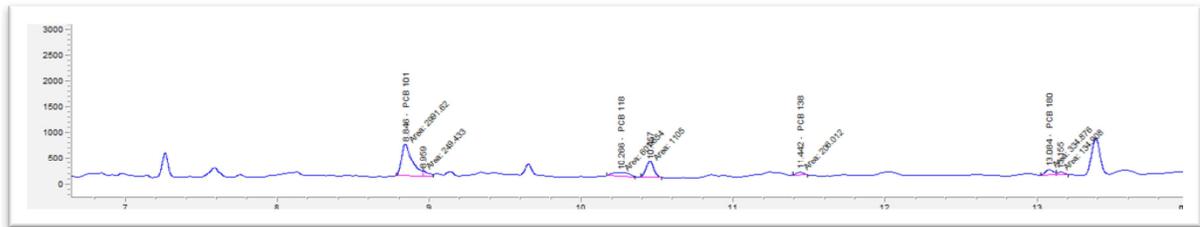


Figura 30: Cromatograma de elución de los PCBs con MOD Humex.

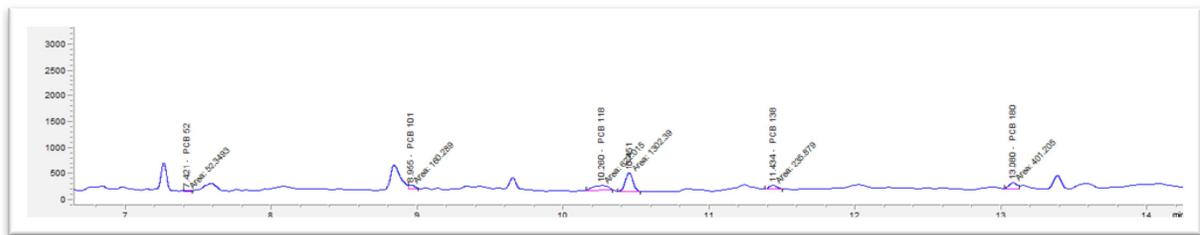


Figura 31: Cromatograma de elución de los PCBs con MOD LF.

Anexo D

Tabla 22: Porcentaje de PCBs movilizados de acuerdo al % de CO en el Suelo incubado con 4,5 µg de PCB kg de suelo⁻¹.

Porcentaje de PCBs movilizados.				
PCB	0% CO	5,6% CO	12% CO	25% CO
101	0,9872	1,0063	1,5795	4,1201
118	0,4048	0,6905	0,9071	0,9636
138	0,8043	0,8635	0,9739	1,7282
180	0,4914	0,6170	1,2698	1,8077

